

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS



Tese de Doutorado

**SÍNTESE QUÍMICA DE MATERIAIS A BASE DE ZIRCONATO DE
CÁLCIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO
(SOFC)**

Bruno Müller Vieira

Pelotas, 2017

Bruno Müller Vieira

SÍNTESE QUÍMICA DE ZIRCONATO DE CÁLCIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais (área de concentração: Materiais Nanoestruturados).

Orientador:
Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Pelotas, 2017

Bruno Müller Vieira

SÍNTESE QUÍMICA DE ZIRCONATO DE CÁLCIO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 28/04/2017

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (orientador), Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa, Doutora Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

Prof. Dr. Mario Godinho Junior, Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, Brasil

Prof. Dr. Mario Lucio Moreira, Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof. Dr. Fernando Machado Machado, Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Dedicatória

Essa tese é dedicada a minha família, a minha mãe Rosângela e minha irmã Beatriz pelo apoio e carinho, ao meu pai Barton (in memoriam) que nos deixou durante a caminhada do doutorado e em especial a minha esposa Emanuele pelo apoio, incentivo e paciência e a minha filha Bruna que é a minha grande fonte de inspiração e motivação para seguir em frente.

Agradecimentos

Dedico meus agradecimentos para:

- Meu orientador Prof. Dr. Sergio da Silva Cava, pelo apoio, paciência e amizade construída ao longo do trabalho;
- Ao professor José Jurado Egea, pela ajuda no desenvolvimento do trabalho e pelas conversas entusiasmadas sobre ciências que eu levarei para o resto da minha vida;
- A professora Vânia Caldas de Sousa por abrir as portas do Labiomat e permitir a realização das análises de impedânciā e sempre disponibilizar o seu tempo e dos seus sempre competentes orientados para me ajudar e discutir sobre as análises.
- Ao Grupo CCAF, da UFPel, pelo suporte e pela realização das análises de TG.
- Ao CEME-SUL, FURG, pela realização das análises de MEV;
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”
(Arthur Schopenhauer)

Resumo

VIEIRA, Bruno Müller. **Síntese química de zirconato de cálcio para células a combustível de óxido sólido (SOFC).** 2017. xxf. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

As células a combustível permitem a produção de energia elétrica a partir de uma reação eletroquímica limpa. Entre os seus vários tipos, a célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) opera em altas temperaturas, permitindo à conversão de um combustível a base de hidrogênio em eletricidade, onde água é gerada como subproduto. O principal elemento da SOFC é uma monocélula formada pela união de três componentes que são o ânodo, o cátodo e o eletrólito. Nesta tese, os materiais cerâmicos compósitos CaZrO_3 - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, CaZrO_3 - NiO e CaZrO_3 foram sintetizados via método de combustão, para aplicação como cátodo, ânodo e eletrólito, respectivamente. O material cerâmico CaZrO_3 é condutor iônico, protônico e resistente a alta temperatura. O método de síntese por combustão foi escolhido devido à capacidade de gerar materiais com distintas porosidades e densidades obtidas pelas próprias características da reação de combustão. Para a obtenção de uma pastilha adequada, é necessária a sinterização de camadas com características mecânicas, térmicas e texturais apropriadas e com ajuste dos coeficientes de expansão térmica, exigindo excelente junção entre elas. Os materiais cerâmicos compósitos formados foram caracterizados, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Dilatometria, Termogravimetria, Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Impedância (EIE). Foram caracterizados com o objetivo de se obter os componentes principais para a formação de uma célula SOFC através do método de combustão. Os resultados demonstraram que os materiais sintetizados pelo método de combustão possuem potencial para serem utilizados em uma célula SOFC. O CaZrO_3 foi utilizado nos três componentes da monocélula para melhor compatibilidade em termos de expansão térmica entre as junções. À 800 °C, foi confirmada a formação de CaZrO_3 . A perda de massa e a retração ficaram próximas, sendo que o cátodo e o ânodo apresentaram uma porosidade considerável, conforme analisado por MEV. Na EIE as análises apresentaram uma baixa energia de ativação e os materiais se demonstraram compatíveis, fato este essencial para a construção de uma adequada célula SOFC. As espécies móveis em cada fase dos três componentes apresentaram vacâncias de oxigênio, condução de elétrons no compósito com NiO e buracos eletrônicos no cátodo. A energia de ativação obtida foi de 0,90; 0,85 e 0,51 eV para o eletrólito, ânodo e cátodo, respectivamente.

Palavras-chave: célula a combustível, síntese por combustão, CaZrO_3 , $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, NiO .

Abstract

VIEIRA, Bruno Müller. **Chemical synthesis of calcium zirconate for solid oxide fuel cells (SOFC)**. 2017. xxf. Thesis (Doctorate in Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

The fuel cells allow electrical energy production from an environmentally clean electrochemical reaction. Among several types the solid oxide fuel cell (SOFC) operates at high temperatures, allowing the conversion of a hydrogen-based fuel into electricity, in which water is generated as a by-product. The main element from the SOFC is a unitary cell formed by the union of three components being them the anode, the cathode and the electrolyte. In this thesis, composite ceramic materials $\text{CaZrO}_3\text{-La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{CaZrO}_3\text{-NiO}$ and CaZrO_3 were synthesized by combustion, for application as cathode, anode and electrolyte, respectively. The ceramic material CaZrO_3 is a ionic and protonic conductor and high temperature resistant. The combustion synthesis method was chosen due to its capability to generate materials with different porosities and densities obtained by the very characteristics of the combustion reaction. In order to obtain a suitable pellet, it is necessary to sinter layers with appropriate mechanical, thermal and textural characteristics and with adjustment of the thermal expansion coefficients, requiring an excellent joint between them. The composite ceramic materials formed were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Dilatometry, Thermogravimetry, X-Ray Diffraction (XRD) and Impedance Spectroscopy (EIS). Its characterization had the objective of obtaining the main components for the formation of a SOFC cell through the combustion method. The results demonstrated that the materials synthesized by the combustion method have the potential to be used in a SOFC cell. The CaZrO_3 was used in the three monocelle components for better compatibility in terms of thermal expansion between the joints. At 800°C it was confirmed that CaZrO_3 was formed on the electrolyte, anode and cathode. The mass loss and the retraction were close, and the cathode and the anode presented a considerable porosity, as analyzed by SEM. In the EIS the analyzes showed a low activation energy and the materials were compatible, a fact that is essential for the construction of a suitable SOFC cell. The mobile species in each phase of the three components showed oxygen vacancies, electrons conduction in the NiO composite and electronic holes in the cathode.

Key-words: Fuel cell, combustion synthesis, CaZrO_3 , $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, NiO.

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Justificativas	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1	Células a Combustível	18
3.2	Classificação das células a combustível	20
3.3	Célula a combustível de Óxido sólido (SOFC)	21
3.4	Eletrólito da Célula SOFC	24
3.5	Cátodo da Célula SOFC	27
3.6	Ânodo da Célula SOFC	28
3.7	Zirconato de cálcio	30
3.8	Mecanismo de transporte iônico através do eletrólito para materiais cerâmicos	30
3.9	Mecanismo de transporte de óxidos do tipo perovskita	31
3.10	Método de combustão	33
4	METODOLOGIA	35
4.1	Materiais utilizados	35
4.2	Síntese por combustão	36
4.3	Tratamento térmico	36
4.4	Caracterização das amostras	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO	43
5.2	Resultados do ânodo	52
5.3	Resultados do cátodo	62
5.4	Discussão	71
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
	REFERÊNCIAS	77

Lista de Figuras

Figura 1:	Princípio de funcionamento de uma célula a combustível, de condução iônica de vacâncias de oxigênio, de óxido sólido (SOFC).	19
Figura 2:	Diagrama do sistema ZrO_2 -CaO.	26
Figura 3:	Esquema de condução elétrica em uma SOFC com condutor protônico.	27
Figura 4:	Defeitos pontuais em uma rede de um material cerâmico sólido compacto.	31
Figura 5:	Estrutura cristalina da Perovskita.	32
Figura 6:	Fluxograma do processo de sínteses do eletrólito, ânodo e cátodo e as caracterizações dos componentes da célula a combustível do tipo SOFC.	35
Figura 7:	Etapas do preparo da síntese por combustão e conformação do material: (a) Solução na prancha de aquecimento NiO - $CaZrO_3$ (b) combustão do $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ - $CaZrO_3$ (c) pastilha do $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ - $CaZrO_3$ após conformação.	37
Figura 8:	(A) Circuito RC em paralelo e o (B) respectivo gráfico de Nyquist; (C) dois circuitos RC em paralelo e o (D) respectivo gráfico de Nyquist.	41
Figura 9:	Espectro de impedância com as respostas de cada zona da célula eletroquímica.	42
Figura 10:	Termogravimetria do $CaZrO_3$.	43
Figura 11:	Difratogramas dos pós de $CaZrO_3$ calcinados a diferentes temperaturas entre 500 - 800 °C.	44
Figura 12:	Microscopia eletrônica de varredura da amostra de pó do $CaZrO_3$ com micrografia com magnificação de 5000x.	47
Figura 13:	Microscopia eletrônica de varredura da amostra da pastilha do $CaZrO_3$ com micrografia com magnificação de 5000x.	47
Figura 14:	Curva de retração linear do $CaZrO_3$ com taxa de aquecimento constante (10 °C/min) até 1200 °C.	48
Figura 15:	Diagrama de Nyquist da amostra de $CaZrO_3$ na faixa de temperatura de 450-750 °C.	49
Figura 16:	Círculo equivalente do $CaZrO_3$ na faixa de temperaturas de 450-750 °C.	50
Figura 17:	Curva de Arrhenius para o eletrólito $CaZrO_3$.	52
Figura 18:	Termogravimetria do $CaZrO_3$ - NiO .	53
Figura 19:	Difratogramas dos pós de NiO - $CaZrO_3$ calcinados a diferentes temperaturas entre 500 - 800 °C.	53

Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de pó de NiO-CaZrO ₃ com micrografia com magnificação de 50000x.....	56
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura das amostras conformadas de NiO-CaZrO ₃ com micrografia com magnificação de 10000x.....	56
Figura 22: Curva de retração linear do CaZrO ₃ -NiO com taxa de aquecimento constante (10°C/min) até 1200°C.....	57
Figura 23: Diagrama de Nyquist da amostra de CaZrO ₃ -NiO com atmosfera ambiente, na faixa de 450-750°C.	58
Figura 24: Circuito equivalente do CaZrO ₃ -NiO na faixa de temperatura de 450-750 °C.	59
Figura 25: Curva de Arrhenius do NiO-CaZrO ₃	60
Figura 26: Termogravimetria do La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ - CaZrO ₃	62
Figura 27: Difratogramas dos pós de La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ -CaZrO ₃ calcinados a diferentes temperaturas na faixa de 500-1200°C.	63
Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ -CaZrO ₃ , na temperatura de 500°C com micrografia com magnificação de 27000x.	65
Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ -CaZrO ₃ , com micrografia com magnificação de 10000x.....	66
Figura 30: Curva de retração linear do CaZrO ₃ +La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ com taxa de aquecimento constante (10°C/min) até 1200 °C.	67
Figura 31: Diagrama de Nyquist da amostra de La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ - CaZrO ₃ com atmosfera de ar, 450 °C até 750 °C.	68
Figura 32: Circuito equivalente do La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ - CaZrO ₃ nas temperaturas de 450 °C até 750 °C.	68
Figura 33: Curva de Arrhenius LaSrMnO ₃ -CaZrO ₃	70

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Tipos principais de células a combustível.....	21
Tabela 2:	Reagentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho.	36
Tabela 3:	Fração das fases e parâmetros de rede (nm).	45
Tabela 4:	Tamanho dos cristalitos do eletrólito.....	46
Tabela 5:	Valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de CaZrO_3	51
Tabela 6:	Fração das fases e parâmetros de rede (nm) do $\text{CaZrO}_3\text{-NiO}$	54
Tabela 7:	Tamanho dos cristalitos do ânodo.	55
Tabela 8:	Valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de $\text{CaZrO}_3\text{-NiO}$	60
Tabela 9:	Tamanho dos cristalitos do cátodo.	64
Tabela 10:	Valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$	70

1 Introdução

A célula a combustível é uma alternativa para uma geração mais eficiente e mais limpa de eletricidade. Na célula a combustível ocorre a reação de hidrogênio (H_2) com oxigênio (O_2) gerando água e energia. Do ponto de vista da atual economia global, dois grandes desafios do século XXI podem ser resolvidos: a geração de energia limpa e a geração de água (LIMA et al., 2007). Entretanto, essa tecnologia ainda está sendo desenvolvida em menor escala, para fins comerciais, devido ao alto custo frente às tecnologias de geração de energia existentes. Porém, recentemente, a montadora japonesa Nissan Motors anunciou que está desenvolvendo um veículo movido a célula de combustível, que usará tecnologia baseada em etanol como fonte de hidrogênio e que planeja vender o sistema até 2020 (EXAME, 2016).

Alguns tipos de células se encontram em fase de utilização. A célula tipo alcalina é comercializada, entretanto problemas com durabilidade, sensibilidade ao dióxido de carbono (CO_2), tornaram inviáveis sua rota tecnológica. As células do tipo membrana polimérica (PEMFC), de ácido fosfórico, de carbonatos fundidos e de óxidos sólidos (SOFC) estão sendo desenvolvidas (LIMA et al., 2007).

Para atender a crescente demanda energética o desenvolvimento de Célula a Combustível (CC), é uma alternativa, devido as suas grandes vantagens, como alta eficiência de conversão de energia, menores emissões de dióxido de carbono e maior vida útil ((MALAVASI; FISHER; ISLAM, 2010);(GONÇALVES et al., 2012)). Em virtude destas características, a conversão ocorre através da sua oxidação eletroquímica, por meio de duas semi-reações em dois eletrodos porosos (ânodo e cátodo), ou seja, uma oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo (MILEWSKI; MILLER; SAŁACIŃSKI, 2007). Estes são separados por um eletrólito denso, condutor de íons, posicionado entre dois eletrodos porosos (FONTANA et al., 2007) e este “sanduíche”, ânodo/eletrólito/cátodo, recebe a denominação de monocélula.

Os principais componentes das células unitárias que formam uma SOFC são: ânodo, cátodo, eletrólito. É necessário que os mesmos possuam um comportamento de expansão térmica bem ajustada, compatibilidade química e estabilidade em atmosfera redutora e oxidante (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002). O eletrólito deve ser denso, em contato direto com dois eletrodos porosos, denominados de ânodo e cátodo (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). O eletrólito, devido a sua elevada densidade, é impermeável aos gases que são difundidos nesses eletrodos, impedindo que eles se misturem (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). No caso de SOFC, existem muitos trabalhos na literatura que utilizam como eletrólito a zircônia (ZrO_2) estabilizada com vários óxidos, de magnésio, de cálcio, sendo itria (Y_2O_3) o óxido mais utilizado (AMADO et al., 2007).

Com relação ao ânodo, este tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do cátodo (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). As pesquisas apontam que o mais utilizado é o óxido de níquel, este NiO é reduzido a Ni metálico podendo também ser platina metálica, entre outros (FLORIO et al., 2004). O óxido de níquel (NiO), por exemplo, apresenta um menor custo se comparado com os outros óxidos metálicos. Existem alguns requisitos que devem ser atendidos para que o ânodo permaneça estável durante o funcionamento da célula. Entre eles podem ser citados: condutividade elétrica, alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes, ser poroso, etc. (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). Para manter a porosidade, alguns pesquisadores depositam uma camada fina de partículas de óxidos de níquel, enquanto outros utilizam uma mistura de partículas de níquel (fase metálica) com partículas do eletrólito. Logo, a estrutura resultante impede a sinterização das partículas de níquel, diminui o coeficiente de expansão térmica do eletrodo e permite melhor adesão entre eletrodo e eletrólito (AMADO et al., 2007).

Com relação ao cátodo, em SOFC tem sido utilizada a estrutura do tipo perovskita (ABO_3). O comportamento dos materiais que constituem o cátodo é muito

dependente da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e processos de deposição. A escolha do material apropriado depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da célula, lembrando que esse eletrodo é uma estrutura porosa que deve viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos (AMADO et al., 2007). Destacam-se as manganitas e ferritas de lantânio dopadas com estrôncio, porém o material que apresenta melhores resultados para altas temperaturas é a manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) (LSM), pois, é atualmente a mais utilizada em células SOFC que operam a altas temperaturas (AMADO et al., 2007). Ainda, esse material possui alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas de operação (SINGHAL; DOKIYA, 1999).

Altas temperaturas de operação (800-1000 °C) de SOFCs podem levar a problemas de materiais múltiplos que incluem a sinterização, difusão interfacial entre eletrólito e eletrodos, instabilidade térmica, natureza frágil dos materiais usados e tensões mecânicas ou térmicas devidas a diferentes coeficientes de expansão térmica dos componentes (MAHATO et al., 2015).

Para ajustar diferenças de coeficientes de expansão térmica entre o eletrodo e eletrólito, pesquisas anteriores (LINARDI, 2014) sugerem a mistura de partículas de eletrólito com o eletrodo. Logo, neste trabalho, pretende-se utilizar a perovskita de CaZrO_3 para se obter um melhor desempenho.

O trabalho foi desenvolvido com enfoque nas células a combustível do tipo óxido sólido. Suas partes constituintes são fixas operando livre de ruídos, tornando-as viáveis para uso doméstico, podendo também ser utilizadas em aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores (LUND, 2007).

Nesta tese foram desenvolvidos eletrodos a base de CaZrO_3 , misturados com NiO para sintetizar o material composto NiO-CaZrO_3 e misturados com a Manganita de Lantânio e Estrôncio (LSM) para formar o $\text{LaSrMnO}_3\text{-CaZrO}_3$ com o objetivo de estudar a resposta elétrica desses eletrodos, a expansão térmica dos materiais e a

síntese através do método por combustão.

Neste sentido, síntese por combustão surge como um método interessante para a obtenção de pós de perovskitas com boa cristalinidade e de alta pureza, podendo também fornecer boas características morfológicas ao produto final (MANOHARAN; PATIL, 1993); (CONCEIÇÃO, 2008).

1.1 Justificativas

Os principais materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita, dopados com cátions de menor valência. A condução protônica em perovskitas em altas temperaturas foi reportada em 1981 (MAHATO et al., 2015). Quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de menor valência, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio (IMASHUKU et al., 2010).

Dessa forma, foram desenvolvidos materiais com características de ânodo, eletrólito e cátodo, para utilização em uma monocélula a combustível tipo SOFC a base de $NiO + CaZrO_3$, $CaZrO_3$ e $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3 + CaZrO_3$, respectivamente por síntese de combustão .

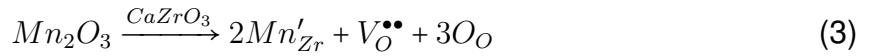
As reações químicas de defeitos iônicos esperadas em $CaZrO_3$ são descritas a seguir:

Para o material composto $CaZrO_3-NiO$, em atmosfera seca a reação é:



Para o material composto por $CaZrO_3-LaSrMnO_3$ em atmosfera seca as reações possíveis são:





Como pode ser observado, em todos os casos se formam vacâncias de oxigênio, que são cargas positivas, enquanto se formam cargas negativas para manter a eletroneutralidade. Quando as redes possuem vacâncias de oxigênio e, em presença de água, se formam defeitos intersticiais de prótons que se compensam com os íons de oxigênio da rede da perovskita.

Eletrólitos sólidos condutores protônicos têm sido propostos para uso em células a combustível de óxido sólido, pois possibilitam a redução da temperatura de operação, relativamente às células com condutores de íons oxigênio. Além disso, os condutores protônicos apresentam uma importante vantagem com relação aos condutores iônicos: o produto da reação final, a água, é formado no cátodo, evitando assim, a diluição do combustível, como ocorre em células a combustível com outros tipos de eletrólito (ZUO, 2012).

A utilização de cátodos compósitos feitos a partir dos materiais do cátodo e do eletrólito tem sido uma tendência visto que os compósitos permitem aumentar o número de TPB's (*Triple Phase Boundary*). TPB é o termo que se refere a região formada pelo contato do gás-eletrólito-cátodo e é onde ocorre a redução do oxigênio (GODOI; SOUZA, 2005).

Portanto, a utilização do $CaZrO_3$ como matriz para os componentes, pode propiciar redução da diferença de expansão térmica dos mesmo, bem como, aumento da condutividade iônica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais compósitos a base de CaZrO_3 para aplicações em constituintes de células a combustível tipo SOFC, considerando a síntese, microestrutura, propriedades térmicas e elétricas.

2.2 Objetivos Específicos

Para que se consiga alcançar o objetivo geral apresentado acima foi necessário a realização das seguintes etapas:

- I Sintetizar os eletrodos e eletrólito através do método de combustão;
- II Caracterizar a microestrutura e fases cristalinas dos pós sintetizados;
- III Caracterizar o comportamento térmico dos pós sintetizados;
- IV Conformar os pós na forma de corpos de prova;
- V Caracterizar a microestrutura do eletrólito, do cátodo e do ânodo;
- VI Caracterizar a expansão térmica do eletrólito, do cátodo e do ânodo;
- VII Caracterizar a resposta elétrica do eletrólito, do cátodo e do ânodo;

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Células a Combustível

As células combustíveis constituem uma importante contribuição aos graves problemas advindos do uso ineficiente dos combustíveis, principalmente os de origem fóssil, e a consequente degradação do meio ambiente causada pela geração de enormes quantidades de poluentes e gases de efeito estufa.

O conceito de um novo sistema de conversão de energia começa a despertar interesse cada vez maior na população em geral, deixando de ser um tema restrito à comunidade técnico-científica e empresarial. Este conceito vem sempre associado à crescente preocupação de preservação ambiental, a automóveis elétricos não poluidores e a geração de energia com maior eficiência (LINARDI, 2014).

A degradação do meio ambiente e suas consequências, como o aquecimento global é um fato insustentável a médio e longo prazo. Portanto, o que falta para acelerar essa nova economia no planeta? Resumidamente, redução de custos, para produção de células a combustível; amadurecimento destas mesmas tecnologias para aplicações automotivas estacionárias e portáteis, e instalação de infraestrutura adequada à sua utilização (LINARDI, 2014).

Células a combustível podem ser utilizadas adequadamente, em três tipos distintos de aplicação: geração de energia elétrica estacionária, de potências moderadas (centenas de kW) e baixas (alguns kW); geração de energia elétrica portátil (telefones celulares, laptops, etc.). Várias considerações dependem do tipo de aplicação (RIFKIN, 2003), por exemplo, tipo de célula a combustível (alta ou baixa temperatura de operação); combustível (hidrogênio puro; hidrogênio proveniente de processo de reforma; possíveis contaminantes, etc.); oxidante (oxigênio ou ar atmosférico); sistema de conversão elétrica (corrente continua ou alternada) e sistema de cogeração (aproveitamento térmico), se aplicado, etc.

Os componentes de uma monocélula são: (LINARDI, 2014).

- Ânodo – Eletrodo do combustível, onde ocorre a oxidação do combustível. O ânodo fornece a interface entre o combustível e o eletrólito; catalisa a reação de oxidação e conduz os elétrons para o circuito externo;
- Cátodo – Eletrodo do oxidante, onde ocorre a redução do oxidante. O cátodo fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito; catalisa a reação de redução e conduz os elétrons do circuito externo até o sítio reativo;
- Eletrólito – Transporta as espécies iônicas envolvidas nas reações eletrônicas, entre os eletrodos; previne a condução eletrônica e possuiu a função de separar os gases dos eletrodos, mesmo a pressões elevadas. Geralmente, o eletrólito dá nome a um tipo de célula a combustível;

Escolhendo-se, por exemplo, hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, tem-se na denominada célula ácida, a formação de água e calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico. Um esquema simplificado de uma célula a combustível é apresentado na Figura 1.

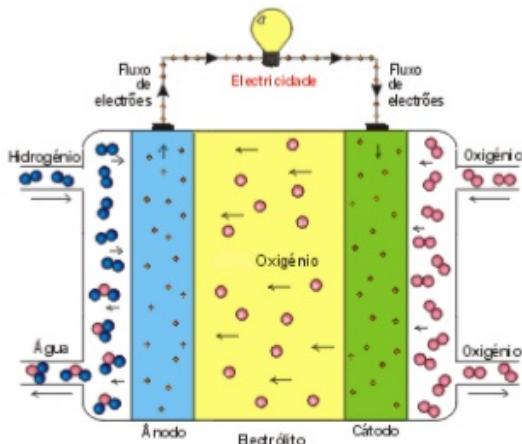


Figura 1: Princípio de funcionamento de uma célula a combustível, de condução iônica de vacâncias de oxigênio, de óxido sólido (SOFC).

Fonte: (SCARABELOT, 2014)

Na célula, ocorre a produção de corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, destacando-se o hidrogênio (H_2). Com isso, o mesmo é oxidado, liberando elétrons, segundo a reação:



No eletrodo oposto, sendo também de difusão gasosa, considerando-se as células do tipo membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



A reação global, que é exotérmica, liberando calor, pode ser escrita da seguinte forma:



Para o funcionamento da célula a combustível, o combustível entra em forma de gás, pelo lado do ânodo, onde produz à reação de oxidação. Os elétrons liberados saem da célula gerando corrente elétrica e voltam ao cátodo para completar a reação de redução do agente oxidante (oxigênio) (BLUM et al., 2007).

O eletrólito sólido tem funções primordiais: i) separar os reagentes (FLORIO et al., 2004), ii) impedir o fluxo de elétrons, para evitar a oxidação direta do combustível, iii) transportar a carga iônica, fornecendo uma corrente iônica interna que deve平衡ar a corrente eletrônica do circuito externo, mantendo o balanço de eletronegatividade (MINH, 1993); (FLORIO et al., 2004).

O balanço é realizado transportando íons entre os dois eletrodos, de duas formas: transporte de positivos (cátions) do ânodo até o cátodo, ou de ânions do cátodo até o ânodo. O eletrólito deve então ser um bom condutor iônico e isolante eletrônico (ARIAS; LEÓN et al., 2012).

3.2 Classificação das células a combustível

As células combustíveis são classificadas de acordo com a natureza do seu eletrólito, por exemplo, a célula SOFC utiliza um eletrólito constituído por materiais

cerâmicos e opera com temperaturas ao redor de 800 e 1000 °C (MALAVASI; FISHER; ISLAM, 2010); GARCIA, 2012). Na Tabela 2 estão descritos os tipos principais de células a combustível.

Tabela 1: Tipos principais de células a combustível^a.

Tipo	Eletrólito	Faixa de temperatura (°C)	Principais vantagens	Principais desvantagens	Aplicações
Alcalina	KOH (OH)	60 - 90	Alta eficiência	Sensível a CO ₂ Remoção de água Gases ultrapuros	Espaçonaves
Membrana	Polímero: Nafion (H ₃ O ⁺)	80 - 90	Altas densidades de potencia	Custo da membrana e catalisador Contaminação	Veículos Espaçonaives Unidades estacionárias
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias Coogeração
Carbonatos (CO ₃ ²⁻) fundidos		650 - 700	Tolerância a CO/CO ₂	Problemas de matérias Necessidade da reciclagem de CO ₂	Unidades estacionárias Coogeração
Cerâmicas (Óxido Sólido)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 1000	Alta eficiência Cinética favorável Reforma interna	Problemas de materiais Problemas de expansão térmica	Unidades estacionárias Coogeração

^aFonte: (LINARDI, 2014).

3.3 Célula a combustível de Óxido sólido (SOFC)

As células a combustível de óxidos sólidos são os dispositivos conhecidos mais eficientes para a conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002). O funcionamento destes dispositivos baseia-se nos princípios eletroquímicos das células a combustível, onde a energia química de um combustível é convertida diretamente em energia elétrica (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002). Uma monocélula de óxidos sólidos consiste, essencialmente, de dois eletródos porosos (cátodo e ânodo) separados por um eletrólito sólido denso. No ânodo o combustível é oxidado, reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água. Os elétrons produzidos no ânodo são transportados pelo circuito externo até o cátodo onde o oxigênio é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao ânodo, completando a reação (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). Um grande esforço da pesquisa científica sobre a SOFC envolve

a otimização dos materiais componentes mais usados e também o desenvolvimento de materiais alternativos. Entre estas pesquisas podem ser destacadas a busca por novos eletrólitos cerâmicos, com alta condutividade iônica e estabilidade térmica.

Inicialmente, as células do tipo SOFC foram desenvolvidas pela empresa Siemens e possuem a particularidade de apresentar somente componentes sólidos. As SOFC pertencem à classe de células a combustível de alta temperatura de operação.

A aplicação estacionária residencial (geração de energia elétrica e aquecimento) e estacionária industrial com cogeração são mais adequadas para este tipo de célula a combustível de alta temperatura de operação. As potências nominais mais, frequentemente encontradas para estes sistemas, são da ordem de 1 kW até 1 MW, com eficiências reais, elétrica e térmica, da ordem de 70% (SINGHAL; DOKIYA, 1999).

Seus principais componentes são:

- Ânodo: composto de um cermet finamente disperso de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), condutor iônico, com partículas entre 0,1 e 1,0 µm de diâmetro e Níquel (Ni), condutor eletrônico, com partículas entre 5 a 10 µm de diâmetro. O Ni também tem a função de catalisador da reação de reforma de combustíveis primários para gerar hidrogênio, além de catalisar a reação anódica. As partículas de YSZ são menores que as do Ni para manter pequenas distâncias de transporte de elétrons no material.
- Cátodo: o cátodo de uma SOFC é composto geralmente de óxidos do tipo perovskitas, como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, poroso com espessura de, aproximadamente, 200 µm. Possui boa mobilidade para O^{2-} , associada a uma condutividade eletrônica moderada. O cátodo apresenta uma espessura maior por possuir uma condutividade eletrônica apenas moderada. Reduzindo-se a espessura, a resistividade aumenta;
- Eletrólito: como eletrólito utiliza-se uma membrana de 50 a 150 µm de espessura de YSZ.

As principais vantagens deste tipo de célula a combustível são listadas a seguir:

- Cinética das reações é bastante favorecida pela alta temperatura de operação;
- Existência de somente componentes sólidos;
- Insensibilidade a CO e CO₂;
- Possibilidade de reforma interna (parcial) de combustíveis primários;
- Dispensa de metais nobres como catalisadores;
- Maior capacidade para cogeração, podendo ser usada para gerar calor de processo para a indústria (LINARDI, 2014).

Entre as desvantagens dos sistemas de células SOFC destacam-se:

- Problemas de materiais: compatibilidade, corrosão, expansão térmica, etc.;
- Necessidade de condutividade mista nos eletrodos: o ânodo deve conduzir tanto o elétron para o circuito externo como o íon O²⁻ proveniente do eletrólito, já que todos os componentes são sólidos; (LINARDI, 2014).

Uma célula SOFC consiste basicamente de dois eletrodos porosos (o ânodo e o cátodo) separados por um eletrólito denso.

Na célula, uma fonte de hidrogênio, que em contato com o ânodo é oxidado liberando elétrons para um circuito externo. Já o cátodo captura os elétrons do circuito externo, resultando um fluxo de elétrons (do ânodo para o cátodo) através do circuito externo (GOODENOUGH, 2003).

A alta temperatura da SOFCs, no entanto, coloca rigorosos requisitos em relação aos seus componentes. O desenvolvimento adequado de materiais de baixo custo e de estruturas cerâmicas são atualmente os principais desafios técnicos da SOFCs (YAMAMOTO, 2000; (WILLIANS, 2002).

O funcionamento de uma SOFC protóônica consiste em:

1. Dissociação dos átomos do gás oxigênio no cátodo;
2. Transporte dos íons pelo eletrólito;
3. Dissociação dos átomos de hidrogênio do combustível no ânodo e recombinação dos íons oxigênio e hidrogênio no cátodo.

Estudos sobre a SOFC vem sendo desenvolvidos e aprimorados, logo o seu potencial de competitividade de mercado está aumentando graças as suas características e vantagens já mencionadas.

3.4 Eletrólito da Célula SOFC

O conceito de eletrólito pode ser descrito como a substância que, dissociada ou ionizada, origina íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions), pela adição de um solvente ou através do aquecimento. Num eletrólito de uma célula a combustível, os parâmetros levados em consideração estão diretamente relacionados com a electroquímica envolvida nas reações assim como a temperatura de operação da célula (SOUZA, 2008).

Portanto, no projeto de uma SOFC, um eletrólito tem por função a condução dos íons oxigênio, ou migração destes do cátodo para o ânodo (eletrodo do combustível), onde esses íons reagem com o combustível ali presente, gerando assim uma corrente elétrica que flui do ânodo da célula.

O transporte de íons nos eletrólitos sólidos se dá pelo processo de difusão, ou seja, átomos substitucionais trocam de posição com defeitos da rede cristalina. O movimento dos íons em toda rede cristalina é dependente da temperatura e da concentração de defeitos. Atuando como um isolante eletrônico (GOODENOUGH, 2003) o eletrólito sólido faz com que a corrente eletrônica não flua internamente, sendo forçada a fluir por um circuito externo, balanceada pela corrente iônica através do eletrólito (FLORIO et al., 2004). Os eletrólitos sólidos utilizados em células a combustível de óxido sólido podem ser classificados de acordo com a espécie portadora de carga. Os eletrólitos que conduzem íons (por exemplo O^{2-}) são denominados condutores

iônicos. Já os eletrólitos que conduzem prótons (H^+) são denominados condutores protônicos.

Os eletrólitos sólidos devem ter expansão térmica compatível com a dos eletródos (ânodo/cátodo) e propriedades mecânicas apropriadas para suportar a célula, quando necessário. Logo, a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} ou H^+ (SÁ et al., 2016).

Eletrólitos sólidos condutores protônicos têm sido propostos para uso em células a combustível de óxido sólido, pois possibilitam a redução da temperatura de operação, relativamente às células com condutores de íons oxigênio. Além disso, os condutores protônicos apresentam uma importante vantagem com relação aos condutores iônicos: o produto da reação final, a água, é formado no cátodo, evitando assim, a diluição do combustível, como ocorre em células a combustível com outros tipos de eletrólito (ZUO; LIU; LIU, 2012). Entre os materiais mais usados na fabricação do eletrólito podemos citar: a zircônia estabilizada com ítria, a céria dopada com gadolínio e o galato de lantâncio dopado com estrôncio e magnésio (FLORIO et al., 2004). No entanto, dentre estes, o que tem mostrado melhores resultados é a YSZ. Isso ocorre devido sua boa estabilidade química em relação aos demais componentes da célula. A ítria tem dois papéis principais: estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio. A alta condutividade iônica da YSZ é atribuída à formação dessas vacâncias (HUANG et al., 2006).

A fase cúbica da zircônia ocorre de 2370 a 2680 °C, no entanto, com adição de óxidos como óxido de magnésio, óxido de cálcio, ítria e céria, essa fase pode permanecer estável a temperaturas inferiores, possibilitando que ela esteja presente nas temperaturas de operação da SOFC (600-1000 °C) (TEKELI, 2006).

A Figura 2 mostra o diagrama do sistema zircônia-óxido de cálcio (ZrO_2 -CaO) parcialmente. A zircônia possui três poliformas, a cúbica, a monoclinica e a tetragonal. Na parte mais rica em zircônia, ocorre a fase monoclinica e tetragonal. A primeira estável em baixa temperatura e a última em alta temperatura. A temperatura de transição é 1000 °C. Durante esta transformação, ocorre uma grande variação de volume. Isto

provoca grandes tensões na estrutura, podendo levar à formação de trincas e à falha da peça. Este problema pode ser superado dopando-se a zircônia com certa quantidade de CaO. A fase cúbica passa a ser a mais estável e não sofre transformações. Com isto, a zircônia não sofre mais o problema relatado durante o aquecimento.

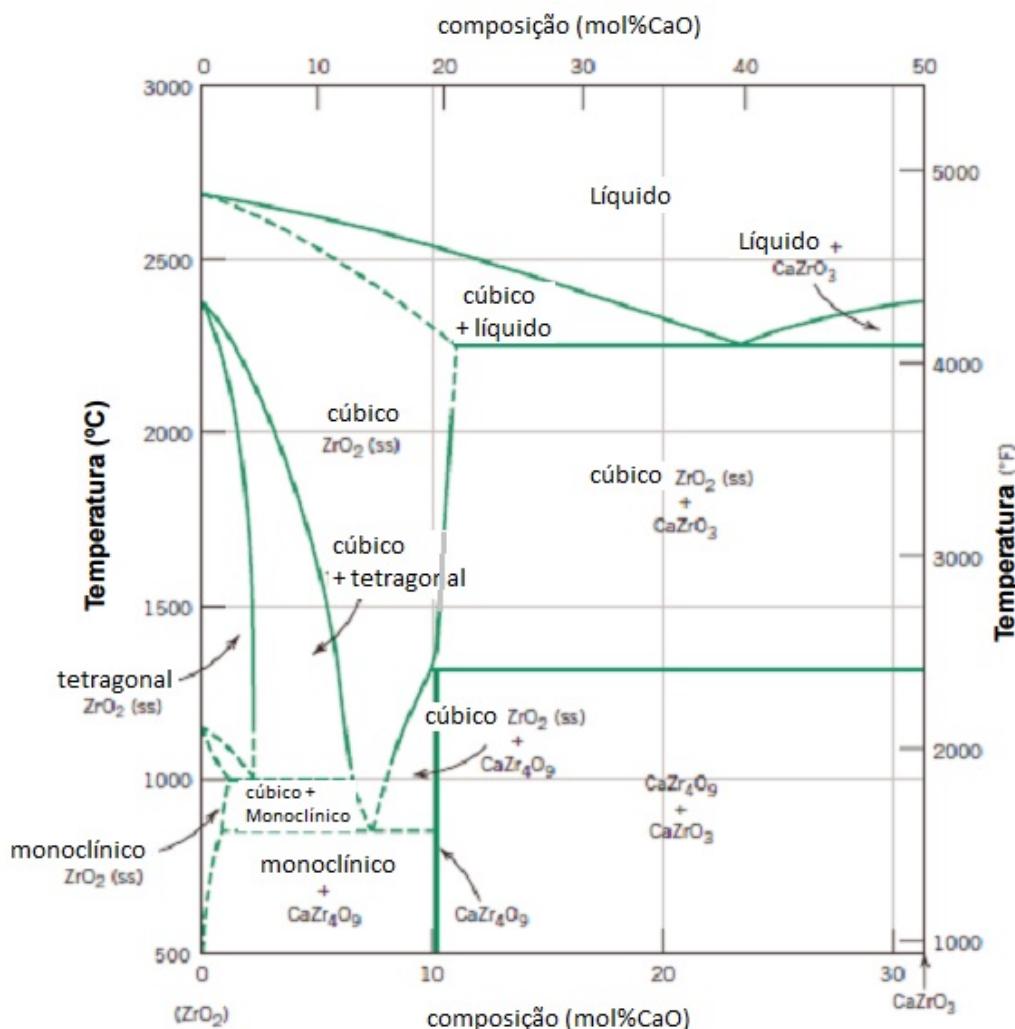


Figura 2: Diagrama do sistema ZrO_2 - CaO .

Fonte: (JR, 2001)

Existem também os eletrólitos sólidos de condução protônica, quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio (ANDRADE; MUCCILLO, 2011). Em atmosferas com presença de hidrogênio, este reage com as vacâncias para formar defeitos protônicos, íons hidroxilas (SCHOBER, 2005). As espécies H^+ destas hidroxilas são propostas como as responsáveis pela condução protônica no eletrólito. Na Figura 3, é demonstrado o esquema

de funcionamento da célula SOFC através de um eletrólito sólido de condução protônica.

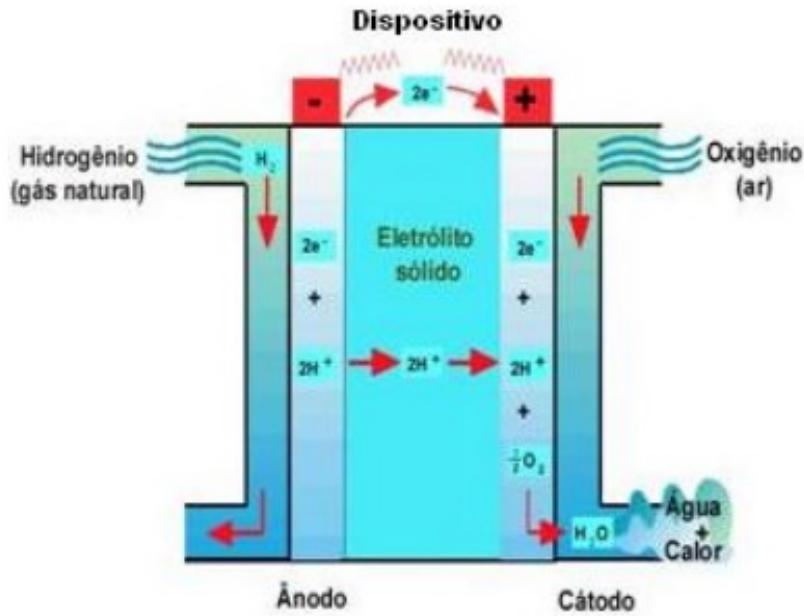


Figura 3: Esquema de condução elétrica em uma SOFC com condutor protônico.
Fonte: (OLIVEIRA, 2009).

3.5 Cátodo da Célula SOFC

Os cátodos de uma célula a combustível caracterizam-se como a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito. A reação para redução do oxigênio no cátodo apresentada na equação 8:



Os materiais mais apropriados para os cátodos dessas células são manganiatas de lantânio dopadas com estrôncio por causa de sua estabilidade química e suas boas propriedades em altas temperaturas e, principalmente, pela compatibilidade física com a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), o mais comum material utilizado nos eletrólitos (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

A escolha dos materiais que constituem o cátodo é muito dependente de alguns fatores como temperatura, granulometria, microestrutura e processos de depo-

sição. O comportamento do material apropriado depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da célula (WOODWARD, 2003). Esses materiais são formados geralmente de óxidos mistos do tipo perovskitas, como por exemplo, a manganita de lantânio dopada com estrôncio, a ferrita de lantânio dopada com estrôncio e a cobaltita de samário dopada com estrôncio são mais comumente empregadas na fabricação deste eletrodo, pois apresentam estrutura porosa, com espessura de, aproximadamente, 200 μ m, boa mobilidade de O²⁻, associada à condutividade eletrônica moderada (LINARDI, 2014). No entanto, a LSM é a mais popular desses compostos e a mais utilizada em células que operam a altas temperaturas como as SOFCs. Isso ocorre devido à compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica desse material e o coeficiente de expansão térmica do eletrólito. Além disso, a LSM possui alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800 °C. Assim a LSM tem se destacado como o material mais apropriado para ser utilizado como cátodo de células a combustível de óxido sólido (FLORIO et al., 2004).

As propriedades elétricas dos compostos La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) são determinadas pela estrutura cristalina e pela composição química. Em geral, as manganitas de lantânio, com substituição parcial do lantânio por estrôncio são romboédricas à temperatura ambiente, enquanto que a estrutura cristalina do LaMnO₃ é ortorrômbica (SILVA, 2016). Estes materiais são estáveis em atmosferas oxidantes, requisito importante para sua utilização como cátodo de SOFC na temperatura de operação normal da célula (FLORIO et al., 2004).

3.6 Ânodo da Célula SOFC

Um ânodo é um eletrodo poroso carregado em um circuito elétrico, permitindo que os íons de oxigênio a partir de um compartimento do eletrólito possam se combinar com o hidrogênio, formando água, de acordo com a equação 9 (SHAIKH; MUCHTAR; SOMALU, 2015):



O ânodo tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O^{2-} vindos do cátodo (ZHU; DEEVI, 2003). Como descrito anteriormente, o ânodo pode ser caracterizado como sendo o eletrodo entre a interface do combustível e do eletrólito, tendo como característica principal a condução dos elétrons, produzidos na célula. Existem alguns requisitos que devem ser atendidos para que o ânodo permaneça estável durante o funcionamento da célula. Entre eles podemos citar: condutividade elétrica, alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ser fino o bastante para evitar perdas por transferência de massa, ter porosidade entre 20 e 40%, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e ser capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado (WINEWICZ; COOPER, 2005). O ânodo produzido a partir do NiO/YSZ (YSZ: zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol) é o mais comumente usado (WEI et al., 2008), devido seu baixo custo, sua estabilidade em atmosfera redutora mesmo em altas temperaturas, além de seu coeficiente de expansão térmica ser bastante próximo daqueles dos demais componentes da SOFC. Nesse material o níquel é o condutor eletrônico com partículas entre 5 a 10 μm atua como um excelente catalisador nas reações de reforma e eletrocatalisador nas reações de oxidação eletroquímica do combustível. O níquel tem a função de catalisador da reação de reforma de combustíveis primários para gerar hidrogênio, além de catalisar a reação anódica (PROFETI et al., 2012). Deve-se também utilizar um material com porosidade que facilite o transporte dos gases em sua difusão assim como uma boa estabilidade física, química e mecânica compatíveis com o ambiente de trabalho (altas temperaturas).

Recentemente se tem estudado a possibilidade de óxidos condutores mistos, que apresentem boas condutividades eletrônicas assim como altas atividades catalíticas, para assim favorecer os sítios das reações ao longo da superfície dos eletrodos para aumentar sua eficiência final como ânodo (XI; KONDO; NAITO, 2016).

Dentre todos os materiais estudados até hoje, com o objetivo de serem empregados como ânodo de SOFCs, o composto NiO/YSZ é sem dúvida, o que tem sido mais amplamente utilizado por apresentar os melhores resultados (HWANG et al., 2006). Porém o NiO deve ser reduzido a Ni metálico para ser um ânodo.

É importante que o ânodo seja poroso para permitir a difusão do combustível até os pontos com atividade catalítica e a posterior saída dos produtos. Logo, para facilitar o transporte dos gases, o ânodo é fabricado com uma porosidade de 20-40% (AMADO et al., 2007).

3.7 Zirconato de cálcio

O CaZrO_3 foi o material escolhido para fazer parte dos três componentes principais de uma célula combustível, neste trabalho, por apresentar uma série de características, sendo a mais importante a alta condutividade iônica. Outros requisitos são: impermeabilidade aos gases, estabilidade química sob condições específicas e integridade mecânica (WOODWARD, 2003); (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

O CaZrO_3 é um dos principais materiais cerâmicos que apresentam condução protônica, pois são óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita (SINGHAL; DOIKIYA, 1999) dopados com cátions de menor valência (FUMO; MORELLI; SEGADAES, 1996). Quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de menor valência, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio (VEIGA et al., 2015).

3.8 Mecanismo de transporte iônico através do eletrólito para materiais cerâmicos

Os defeitos pontuais são importantes para as células SOFC, mesmo em concentrações muito pequenas, porque são os responsáveis pela alta condutividade iônica de um eletrólito sólido. Com defeitos, os materiais usados para eletrólito apresentam diferentes tipos de mecanismos condutores iônicos. As imperfeições nas redes cristalinas são classificadas de acordo com a sua geometria e forma. Podem envolver

uma irregularidade na posição dos átomos ou presença de átomos impurezas (SILVA et al., 2007). A Figura 4 apresenta os defeitos pontuais que são responsáveis pela condutividade por vacâncias, em que a ausência de um átomo ou íon na rede cristalina permite o movimento de íons de oxigênio e demonstra defeitos intersticiais onde podem entrar átomos menores que compõe a rede na posição intersticial, assim permitindo o movimento de íons de oxigênio.

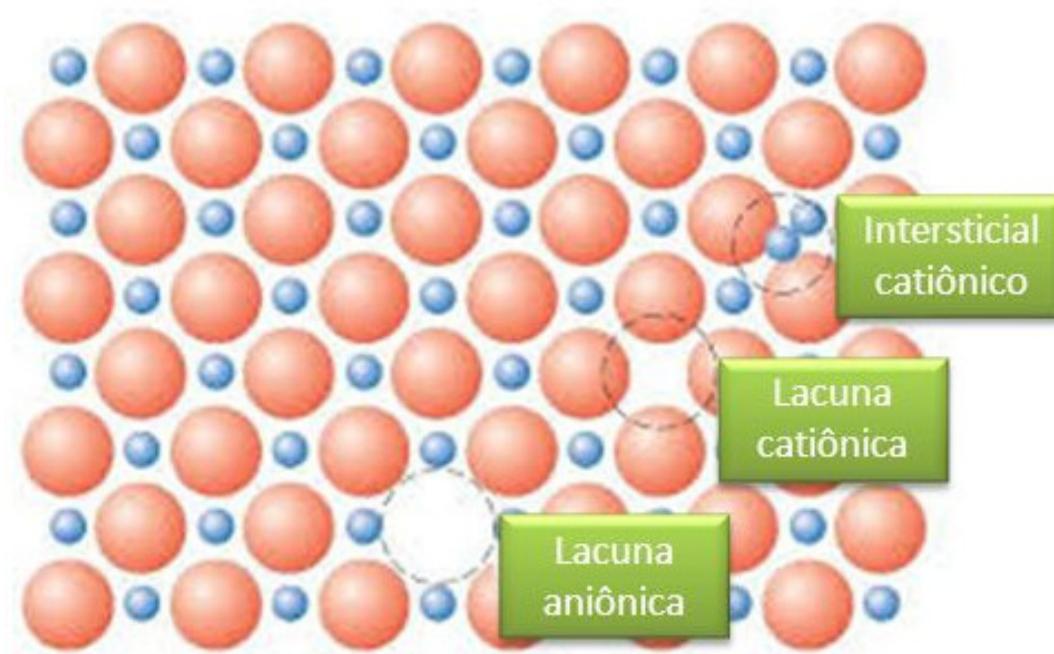


Figura 4: Defeitos pontuais em uma rede de um material cerâmico sólido compacto.

Fonte: (JR, 2001)

3.9 Mecanismo de transporte de óxidos do tipo perovskita

As estruturas cristalinas do tipo perovskita são óxidos cerâmicos que têm a fórmula geral ABO_3 , sendo que o cátion do sitio A é geralmente um metal alcalino, alcalino terroso, de tamanho relativamente grande e coordenado a 12 ânions oxigênio, conforme a Figura 5. O sitio B é ocupado por um cátion com menor raio iônico, tal como um metal de transição, está envolto por 6 ânions. Esta família de compostos foi descoberta em 1830 pelo geólogo Gustav Rose nos Montes Urais - Rússia e seu nome foi dado em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskite (MELO, 2010); (JÚNIOR, 2015).

Alguns desses materiais que apresentam uma elevada estabilidade química,

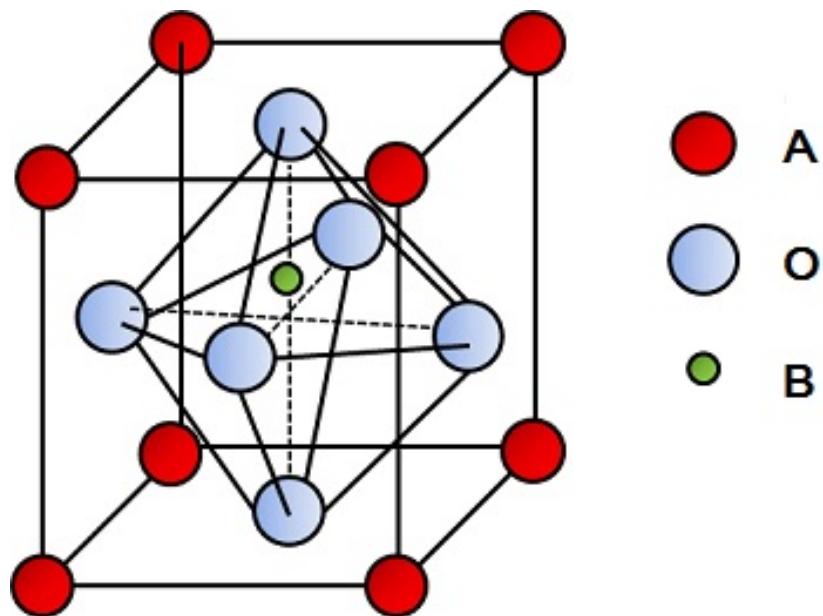


Figura 5: Estrutura cristalina da Perovskita.
Fonte: (HUANG et al., 2006)

termodinâmica e elétrica, tais como a manganita e cromita de lantânio dopadas ou não com alcalinos terrosos, podem ser utilizadas em eletrodos de alta temperatura para geração de energia e interconectores de SOFCs. Esses óxidos podem acomodar em sua rede concentrações substanciais de impurezas com menor valência o que dá origem a vacâncias de oxigênio (RAFFAELLE et al., 1991).

Os materiais que apresentam estrutura do tipo perovskita possuem propriedades físicas bastante interessantes como, por exemplo, ferroeletricidade, ferromagnetismo e supercondutividade. Os materiais do tipo perovskita e com os íons lantanídeos na sua composição são indicados para a confecção de SOFCs, uma vez que estes materiais apresentam alta condutividade elétrica e atividade catalítica para a redução do oxigênio (AMADO et al., 2007).

Materiais com esta estrutura são bons candidatos para muitos dispositivos, tais como células de combustível SOFC, devido a sua alta condutividade elétrica e atividade catalítica para a redução do oxigênio, membranas de separação de gás, ou catalisadores para oxidação de hidrocarbonetos. No sítio A estão os íons maiores, como por exemplo, La ou Sr. No sítio B estão os íons menores, como por exemplo, Mn, Co ou Fe (FLORIO et al., 2004).

As cerâmicas à base de LaMnO_3 têm sua condutividade elétrica grandemente aumentada pela substituição parcial dos cátions de lantânio do sítio A por cátions de menor valência como estrôncio ou cálcio, o que provoca a formação de buracos eletrônicos nos sítios de Mn^{3+} (sítio B), aumentando a formação de vacâncias de oxigênio para manter a eletroneutralidade (CONCEIÇÃO, 2008).

Dessa forma, a estrutura cristalina dopada fica com a composição química $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ou seja a manganita de lantânio com substituição parcial do lantânio por estrôncio.

3.10 Método de combustão

A síntese por combustão tem sido muito destacada recentemente, por ser uma técnica de fácil execução, além de ser economicamente viável. Alguns fatores que tornam este método tão utilizado, além da questão energética, é a obtenção de pós finos em escala nanométrica e boa homogeneidade de composição e estrutura cristalina desejada (PATIL; ARUNA; EKAMBARAM, 1997).

É uma técnica de síntese química através da qual são usadas reações exotérmicas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos. Este método apresenta, como principal característica, ser auto-sustentável após o início da reação, pois não é necessária uma fonte externa para fornecer calor no decorrer da reação. Esse calor é fornecido pela própria reação.

Além disso, as altas temperaturas atingidas garantem a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica; devido à grande quantidade de gases liberados no decorrer da combustão. (BARROS et al., 2005). Sendo assim, a reação de combustão é uma técnica que abre novas perspectivas no processamento de materiais avançados e destaca-se como um método alternativo bastante promissor para obtenção de pós ultrafinos, com elevada área superficial e boa homogeneidade química, sendo aplicado no estudo em questão (SOUSA, 2008).

Os instrumentos e reagentes utilizados na síntese, podem se basear em: um

recipiente para dissolução dos nitratos, um combustível orgânico (uréia ou sacarose) e água destilada. Após a dissociação dos sais, a solução obtida é aquecida a temperaturas entre 150-300 °C. Nesse processo temos geração de calor da combustão e a liberação de gases, característicos deste tipo de síntese (BANSAL; ZHONG, 2006).

A base da síntese por combustão em solução procede dos conceitos termodinâmicos. As formulações são definidas a partir da composição estequiométrica da mistura redox, sendo calculada através do balanço de valências das espécies presentes nos reagentes redutores e oxidantes da mistura. As valências em questão são aquelas apresentadas pelos elementos compostos da reação de combustão (SOUSA, 2008).

Estudos que utilizam uréia ou sacarose como combustível tem maior formação de gases, o que favorece a obtenção de materiais com cristalinidade em escala nanométrica (HWANG et al., 2005).

Existem métodos de síntese, com destaque para: i) método hidrotermal, que é um processo de síntese de materiais cerâmicos que faz uso de água pressurizada para obter material precipitado anidro e pós cerâmicos cristalizados (ZHU, 2012), ii) sol-gel que parte de percussores moleculares e óxidos são formados através de reações de polimerização de inorgânicos (CÉLÉRIER, 2006) iii) método de Pechini, que tem como objetivo a formação de uma resina de poliéster formada por cadeias moleculares macro enroladas aleatoriamente em que os íons metálicos podem ser distribuídos uniformemente (AQUINO et al., 2012).

4 METODOLOGIA

A Figura 6 apresenta o fluxograma geral do trabalho, incluindo as sínteses do eletrólito, ânodo e cátodo, bem como as caracterizações dos componentes da célula a combustível do tipo SOFC.

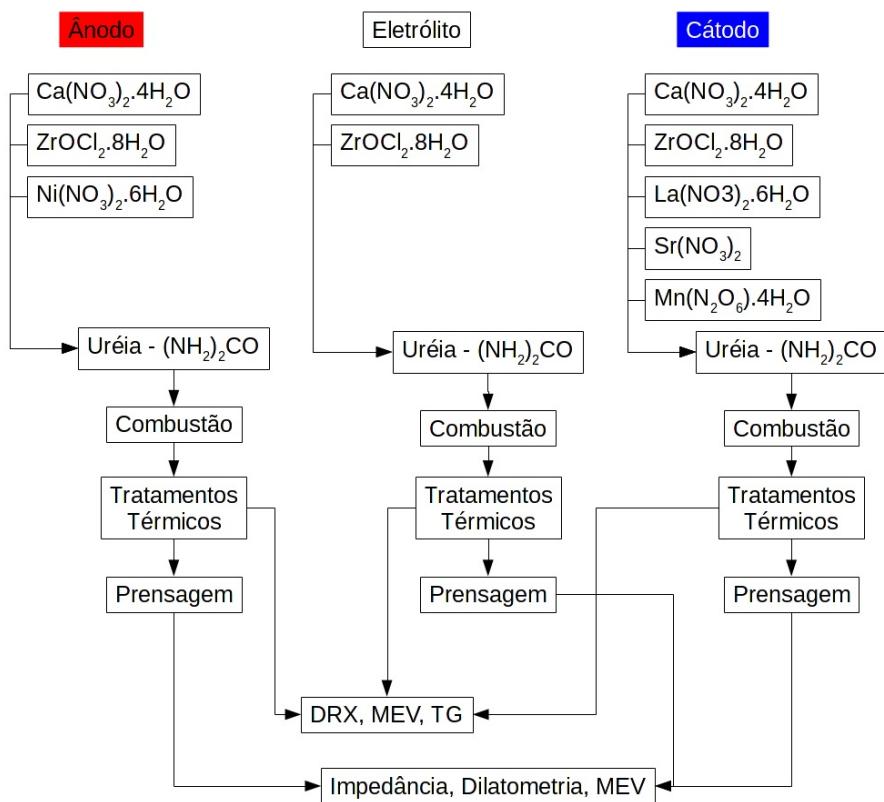


Figura 6: Fluxograma do processo de sínteses do eletrólito, ânodo e cátodo e as caracterizações dos componentes da célula a combustível do tipo SOFC.

4.1 Materiais utilizados

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão disponíveis na Tabela 2, juntamente com sua pureza e fornecedor.

Tabela 2: Reagentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

Produto	Fórmula	Massa Molar (g/Mol)	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de Lantânia	La(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	433,12	Sigma-Aldrich	99
Uréia	(NH ₂) ₂ CO	60,06	Vetec	99
Nitrato de Cálcio	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,15	Vetec	99
Cloreto de Zirconila	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	322,25	Vetec	99
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	290,8	Vetec	99
Nitrato de Estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	211,63	Vetec	99
Nitrato de Manganês	Mn(N ₂ O ₆).4H ₂ O	251,01	Vetec	99

4.2 Síntese por combustão

Para o preparo do eletrólito foi utilizada uma relação molar de 1:1 de ZrOCl₂.8H₂O, e Ca(NO₃)₂.4H₂O para 2 moles de (NH₂)₂CO. Um cadinho de porcelana contendo a mistura foi colocado em um forno mufla previamente aquecido a 400 °C durante 10 minutos. O material obtido foi triturado, peneirado, pesado e armazenado.

Para o preparo do ânodo, foi utilizada uma relação molar de 1:1:1 de Ni(NO₃)₂.6H₂O, Ca(NO₃)₂.4H₂O e ZrOCl₂.8H₂O para 3 moles de (NH₂)₂CO. Um cadinho contendo a mistura foi colocado em um forno mufla previamente aquecido a 400 °C durante 10 minutos.

Para o preparo do cátodo, foi utilizada uma relação molar de 1:1:1:1 de La(NO₃)₂.6H₂O, Sr(NO₃)₂, Mn(N₂O₆).4H₂O, Ca(NO₃)₂.4H₂O, ZrOCl₂.8H₂O para 5 moles de (NH₂)₂CO. Um cadinho com a mistura foi colocado em um forno mufla previamente aquecido a 400 °C durante 10 minutos. O material obtido foi triturado, peneirado, pesado e armazenado.

A massa obtida, ajustada para cerca de 10g, foi triturada, peneirada, pesada e armazenada.

A Figura 7 ilustra a sequência do processo de síntese.

4.3 Tratamento térmico

O material obtido em cada síntese foi tratado termicamente em um forno, a temperaturas compreendidas entre 500 e 1200 °C, a uma taxa de 10 °C/min, com

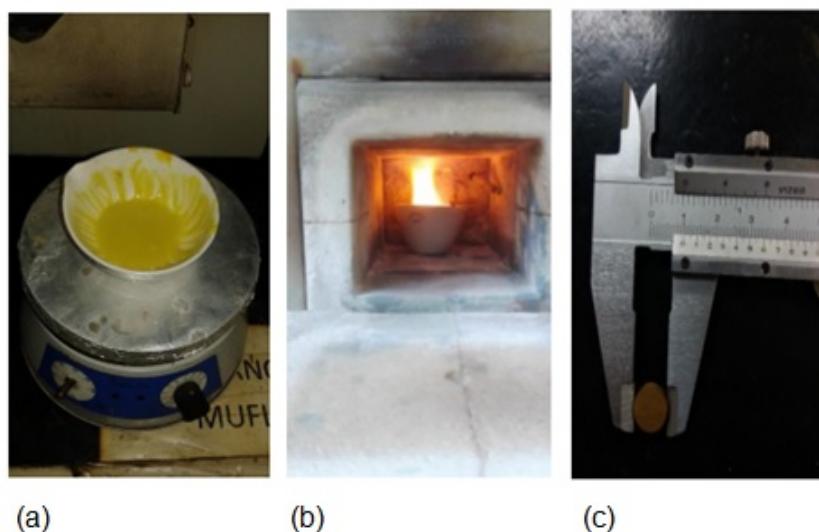


Figura 7: Etapas do preparo da síntese por combustão e conformação do material: (a) Solução na prancha de aquecimento $\text{NiO}-\text{CaZrO}_3$ (b) combustão do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3-\text{CaZrO}_3$ (c) pastilha do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3-\text{CaZrO}_3$ após conformação.

tempo de permanência na temperatura máxima de 2 horas, e posteriormente resfriados até a temperatura ambiente. Foram utilizados recipientes de alumina densificada.

4.4 Caracterização das amostras

4.4.1 Análise Termogravimétrica

É uma técnica que tem por base o monitoramento da variação da massa de uma amostra em função da temperatura em um ambiente com temperatura e atmosfera controlada. O princípio se baseia em analisar a perda ou a agregação de massa da amostra em temperaturas variadas.

Foram executadas Análise Termogravimétrica (TG) das amostras em um analisador térmico Netzscht TG209, no CCAF/IFM/UFPel. Amostras de cerca de 10mg foram aquecidas até 900°C a uma taxa de 10°C/min, utilizando N_2 como atmosfera.

4.4.2 Difração de Raios-X

Esta técnica permite determinar os parâmetros cristalográficos e os arranjos dos átomos na rede cristalina, sendo que os materiais cerâmicos apresentam, normalmente, microestruturas, que podem ser caracterizadas por domínios cristalinos, quantidades de fases cristalinas presentes, existência de fases amorfas e orientação

(CULLITY; WEYMOUTH, 1957).

A identificação das fases dos pós obtidos foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro, modelo D8 ADVANCE BRUKER, no CEME-SUL/FURG. A radiação de comprimento de onda foi ($\lambda = 0,154056$ nm) em Cu-K α com parâmetros de análise de $\Delta 2\theta = 20\text{-}90^\circ$, passo $0,05^\circ$, tempo por passo de 0,5s, em temperatura ambiente. A análise dos difratogramas foi realizada por comparação com fichas cristalográficas por meio do programa crystallographica search-match.

Para a medida do tamanho médio dos cristalitos, foi calculado utilizando os dados de difração de raios-X. Esse cálculo foi realizado utilizando-se o pico de difração do plano de maior intensidade de cada fase encontrada, pela equação de Scherrer na equação (10).

$$D_{XRD} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (10)$$

Onde: λ é o comprimento de onda ou comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro. θ_β é o ângulo onde a intensidade é máxima ou ângulo de Bragg correspondente. K é a constante de forma com o valor de 0,9 para partículas esféricas de aproximação pseudo volt. β é largura a meia altura de um pico de difração.

O método de refinamento de estrutura chamado Rietveld (mais conhecido como Método Rietveld) é o método desenvolvido por Hugo Rietveld e utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios-x são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares 2θ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usadas para determinar de forma precisa a estrutura do material. O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos (AQUINO, 2012).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007); (MACHADO, 2007).

As imagens de MEV foram obtidas no microscópio JEOL JSM-6610LV scanning Electron Microscope, no CEME-SUL/FURG. As amostras selecionadas foram devidamente identificadas, secas em estufa a temperatura entre 70 °C e 80 °C e recobertas por camadas de ouro. Os parâmetros para obtenção das imagens foram 20kV e ampliações de 25X até no máximo 850X.

4.4.4 Análise Dilatométrica

Foram realizadas curvas de dilatometria para verificar em que temperatura ocorrerá a maior taxa de retração linear do material sob aquecimento. A partir dessa informação foi possível determinar a melhor temperatura de sinterização das amostras. Para a prensagem foram utilizadas uma prensa e um molde. O pó foi colocado no interior do molde e o êmbolo foi pressionado manualmente pela prensa, aplicando uma força de aproximadamente 2 ton, obtendo uma pastilha com forma geométrica regular com o diâmetro de 1 cm e espessura variável de acordo com a quantidade de material colocado no molde (aproximadamente 0,3 cm).

A expansão térmica linear, utilizando um dilatometro Netzsch Dil 402 pc, no CCAF/CDTec/UFPel, foi registada em função do tempo enquanto as amostras foram aquecidas a 10 °C / min durante 1h a 950, 975, 1000, 1025, 1050, 1075 e 1100 °C com fluxo de ar constante.

4.4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

É uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, entre eles eletrodos de intercalação iônica. A técnica tem como base a

aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). A técnica é responsável por medições elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo e/ou materiais de eletrólitos, sendo assim normalmente feitos com células de dois eletrodos idênticas aplicada às faces de uma amostra sob a forma de um cilindro circular ou paralelepípedo retangular (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

As amostras foram metalizadas, através da deposição de tinta de platina sobre as faces formando um filme fino, estabelecendo um contato elétrico nas pastilhas e seguido de um tratamento térmico a 600 °C por 20 minutos para evaporação do solvente presente na solução da platina estabelecendo melhor aderência da prata à cerâmica, garantindo a fixação dos eletrodos. A aplicação do filme de platina é importante também, para que a tensão aplicada na cerâmica se espalhe em toda a superfície da amostra de forma homogênea sem que haja região de maior concentração de fluxo de corrente.

As medidas elétricas pela técnica de espectroscopia de impedância foram realizadas através de um potenciómetro modelo PGSTAT 302N (AUTOLAB), no LABIOMAT/UFRGS. A variação de temperatura foi utilizada na faixa de 25-800 °C.

Com esta análise é possível obter o valor da resistência intragranular do eletrólito e com este valor, determinar a condutividade do eletrólito sólido levando em conta suas dimensões. A condutividade da amostra foi obtida a partir das seguintes relações, na equação 11:

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (11)$$

Onde: R é a resistência, ρ é a resistividade, l é a espessura da amostra, e S a área da seção transversal da amostra. A condutividade é obtida pelo inverso da resistividade, na equação 12:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{l}{RS} \quad (12)$$

Onde: σ possui unidades de S.cm^{-1} (Siemens por centímetro). Outro valor que pode ser calculado a partir da condutividade e da temperatura é a energia de ativação. Os cálculos das energias de ativação (E_a) foram realizados pelo comportamento da condutividade do material com a temperatura, usando a equação de Arrhenius, Equação 13, onde K é a constante de Boltzmann ($8,614 \times 10^{-5} \text{eV/K}$) e T a temperatura em Kelvin, conforme a equação 13.

$$\ln R = \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (13)$$

O diagrama de Nyquist (Figura 8), também conhecido como representação de Argand, a impedância pode ser representada como um número complexo de componente real, Z' , e componente imaginária, Z'' , seguindo a equação 14.

$$Z_{(\omega)} = Z'_{(\omega)} + iZ''_{(\omega)} \quad (14)$$

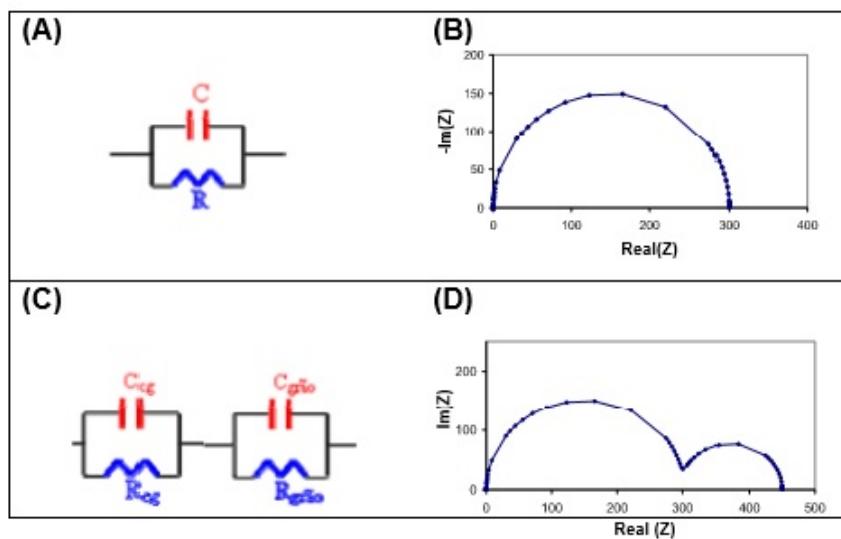


Figura 8: (A) Circuito RC em paralelo e o (B) respectivo gráfico de Nyquist; (C) dois circuitos RC em paralelo e o (D) respectivo gráfico de Nyquist.

Fonte: (LIMA et al., 2007)

Em diversos casos, os sólidos policristalinos proporcionam três comportamen-

tos distintos que podem corresponder pela fronteira de grão, interior do grão e eletrodo, indicando diferentes fenômenos de polarização dominantes (Figura 9).

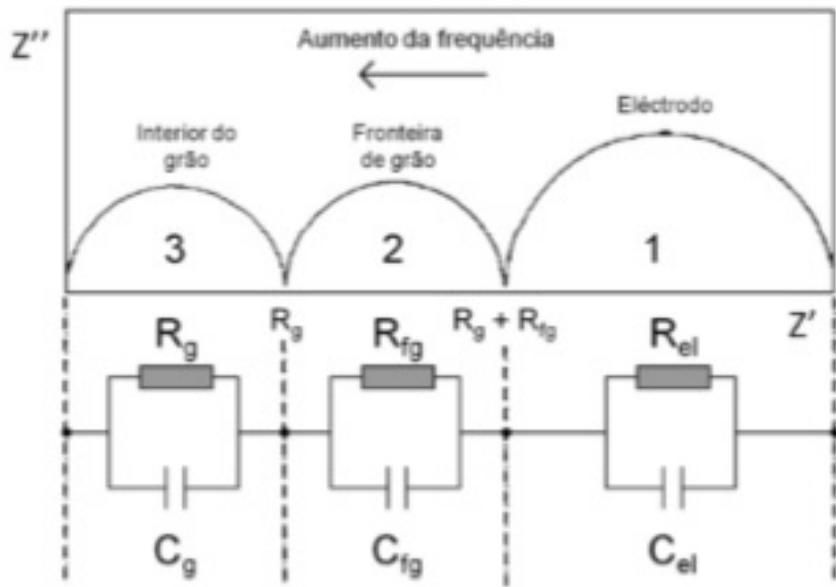


Figura 9: Espectro de impedância com as respostas de cada zona da célula eletroquímica.
Fonte: (PEREIRA, 2012)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

5.1.1 Termogravimetria

A Figura 10 demonstra o comportamento de perda de massa da composição do eletrólito, após a síntese.

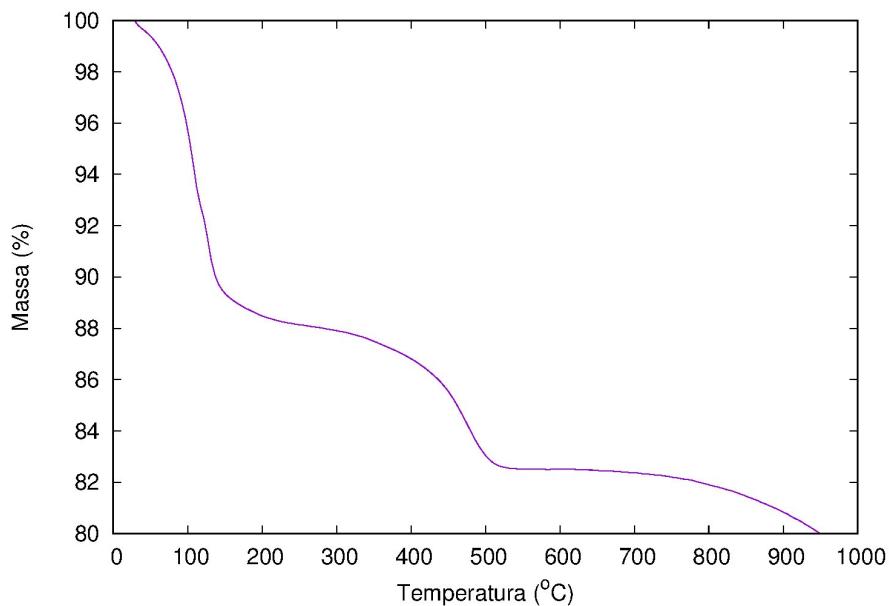


Figura 10: Termogravimetria do CaZrO_3 .

É amplamente conhecido nos trabalhos de síntese de óxidos por métodos derivados do Método de Pechini, de que a perda de massa referente à oxidação dos compostos orgânicos (ocorre entre 200-600 °C quando é calcinado em ar (LIN et al., 2007). Como se pode observar na curva de TG, as perdas de massa referente à oxidação dos compostos orgânicos, nos diferentes métodos, Pechini e combustão foram semelhantes.

Na curva termogravimétrica do CaZrO_3 , da Figura 10, o processo de decomposição térmica ocorreu em três etapas. A perda total de massa foi de 20%, associada à decomposição de matéria orgânica. A primeira etapa da decomposição térmica ocorre até aproximadamente 100 °C e corresponde a desidratação, ocorrendo

uma queda brusca em aproximadamente 120 °C devido a perda de água adsorvida. A segunda etapa, entre aproximadamente 350 e 500 °C, refere-se à degradação e decomposição da matéria orgânica, proveniente da uréia e dos nitratos, que resulta em 18% de perda de massa.

5.1.2 Difração de Raios-X

Na Figura 11 são apresentados os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras de CaZrO_3 sintetizadas pelo método de combustão, calcinadas a 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C em atmosfera ambiente.

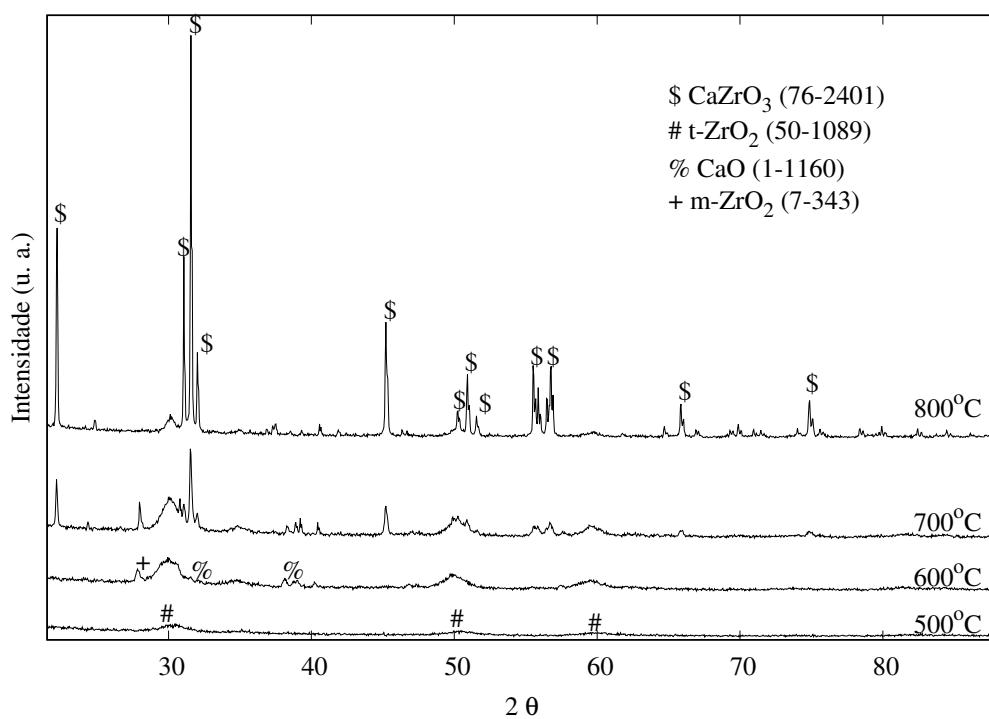


Figura 11: Difratogramas dos pós de CaZrO_3 calcinados a diferentes temperaturas entre 500 - 800 °C.

Verifica-se a evolução dos picos cristalinos em função da temperatura. Deve-se ressaltar que esta é a faixa de temperatura de trabalho de SOFC, 500-800 °C (FLO-RIO et al., 2004).

As fichas cristalográficas retiradas do programa crystallographica search-match podem ser observadas na legenda da Figura 11.

A evolução das fases cristalinas do CaZrO_3 indicam que na temperatura de

500 °C inicia a formação de zircônia na fase tetragonal. A 600 °C inicia-se a formação de óxidos de cálcio e zircônia na fase monoclinica. A estrutura perovskita para a fase do CaZrO_3 aparece a 700 °C e está completamente formada a 800 °C.

É possível verificar a conversão de $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$ em CaZrO_3 , de acordo com a equação 15 (KOIRALA et al., 2011).



A temperatura exata de formação da fase perovskita não pode ser determinada, devido ao fato de que a fase perovskita co-existe com as fases de zircônia, porém, é possível dizer que a temperatura de formação é acima de 600 °C. Nota-se que a 800 °C ainda há presença de zircônia, porém, provavelmente em baixa concentração.

Na literatura, através de outros métodos de síntese, a fase de CaZrO_3 ortorrômbica foi detectada, porém a 1200 °C. A essa temperatura, nenhuma outra fase como CaO ou solução cúbica de cálcio-zirconia sólida como possíveis produtos de CaZrO_3 foram detectadas no padrão de difração registrado (DUDEK, 2009).

Através do refinamento de Rietveld, foi determinada a fração das fases na temperatura de 800 °C, bem como o parâmetro de rede que poderão ser observados na Tabela 3.

Tabela 3: Fração das fases e parâmetros de rede (nm).

	%	a	b	c	χ^2	wRp
CaZrO_3	87,93	5,59	8,01	5,76	2,967	0,0965
ZrO_2	12,07	5,16	5,16	5,16	"	"

Pode-se observar que o CaZrO_3 é a fase predominante do eletrólito com aproximadamente 88%. A fase ZrO_2 é uma segunda fase minoritária e não deve ser relevante para as propriedades do material. Esta fase é resultante de que parte da reação 15 ficou incompleta.

Já o tamanho do cristalito pode ser calculado utilizando-se o pico de difração do plano de maior intensidade de cada fase encontrada, pela equação de Scherrer e

pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4: Tamanho dos cristalitos do eletrólito.

T (°C)	2θ	tamanho de cristalito (nm)	Material
500	30,4	6,9	t-ZrO ₂
600	27,8	48,9	m-ZrO ₂
600	30,0	10,4	t-ZrO ₂
700	27,9	184,1	m-ZrO ₂
700	30,1	12,8	t-ZrO ₂
700	31,5	91,7	CaZrO ₃
800	30,1	22,5	t-ZrO ₂
800	31,5	207,0	CaZrO ₃

Através da Tabela 4 pode-se observar que o tamanho do cristalito cresce em função do aumento da temperatura. Destes resultados, pode-se concluir que menores temperaturas de calcinação conduzem a pós com menor tamanho de partículas (MONTANARO et al., 1996).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 12 ilustra a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós calcinados a 500°C permitiu observar a formação aglomerados em uma faixa de tamanho de 1-5 μm , de forma de prismas agudos e alongados. Por outro lado há aglomerados de partículas de forma irregular com tamanhos na faixa de 50-200 nm. Esta distribuição bimodal de partículas pode ser bastante interessante de modo a propiciar uma densificação adequada do eletrólito durante a sinterização.

O processo de compactação de pós cerâmicos para fins de densificação é influenciado pelo tamanho, presença de aglomerados e pela porosidade das partículas (COSTA, 2013).

Do ponto de vista das seções transversais das pastilhas (Figura 13), observa-se que as amostras possuem alto grau de densificação, apresentando quase nenhuma porosidade, sendo que os poros existentes possivelmente não possuem ligação com a superfície da pastilha. Esta característica é importante para materiais candidatos a uso como eletrólitos de SOFC, já que altos graus de porosidade podem permitir a difusão de gases entre os compartimentos do ânodo e do cátodo, causando curto

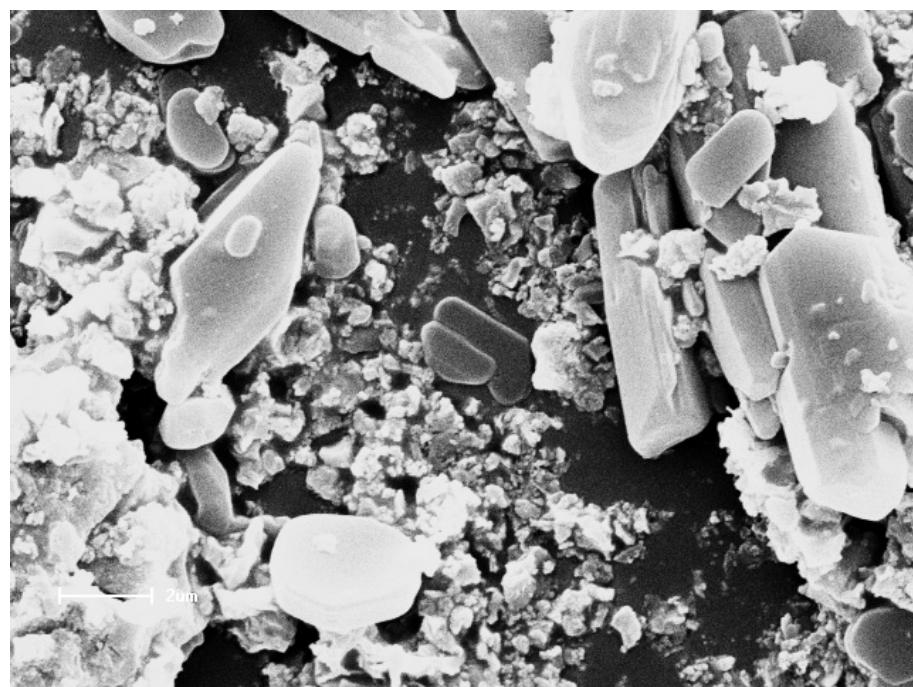


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de pó do CaZrO_3 com micrografia com magnificação de 5000x.

círculo no sistema eletroquímico (SILVA, 2016).

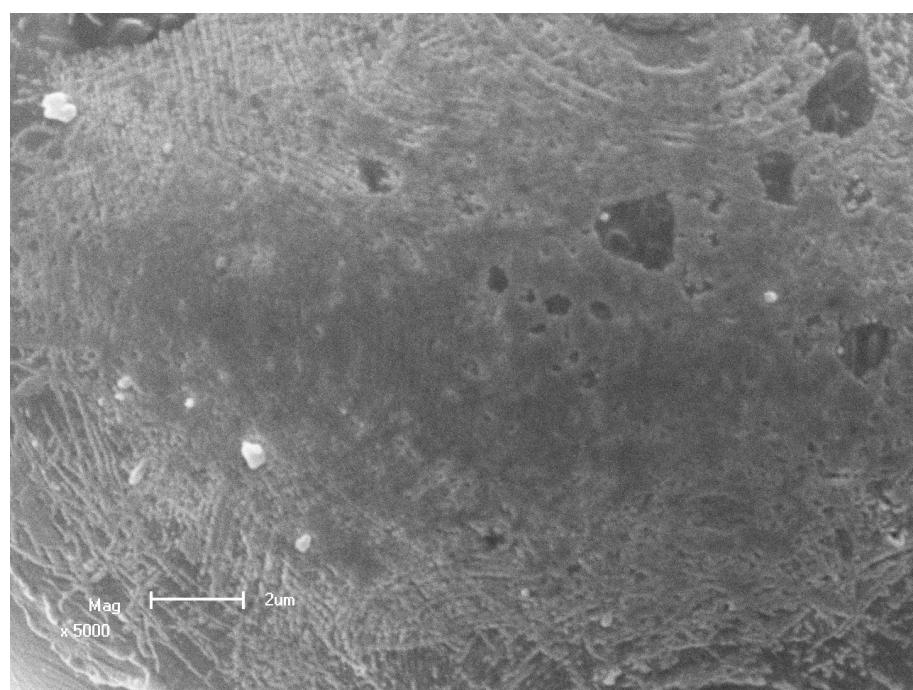


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura da amostra da pastilha do CaZrO_3 com micrografia com magnificação de 5000x.

5.1.4 Dilatometria

As medidas de dilatometria fornecem duas informações importantes. Uma delas é a temperatura de sinterização do composto e a outra é o índice de retração da cerâmica com o aumento da temperatura (GARCIA; BERTON, 2009). O resultado para a amostra de CaZrO_3 produzida pelo método de combustão está apresentado na Figura 14.

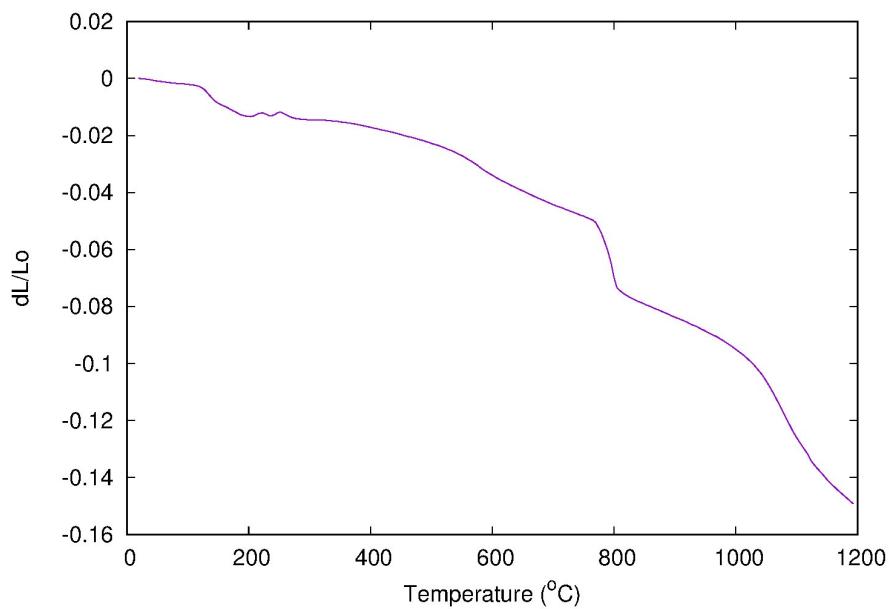


Figura 14: Curva de retração linear do CaZrO_3 com taxa de aquecimento constante ($10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) até $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Observa-se que há uma densificação que ocorre entre $750\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, chegando a uma retração de 8%. Entre $800\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se uma relativa estabilidade dimensional, que pode ser uma faixa de trabalho para o eletrólito da célula a combustível. Acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, continua-se o processo de retração, devido à transição de fase da zircônia e solução sólida na perovskita, corroborando com os resultados da Figura 11 de difração de Raios-X.

5.1.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na pastilha a cada 50 °C, na faixa de temperatura de 450-750 °C, conforme Figura 15.

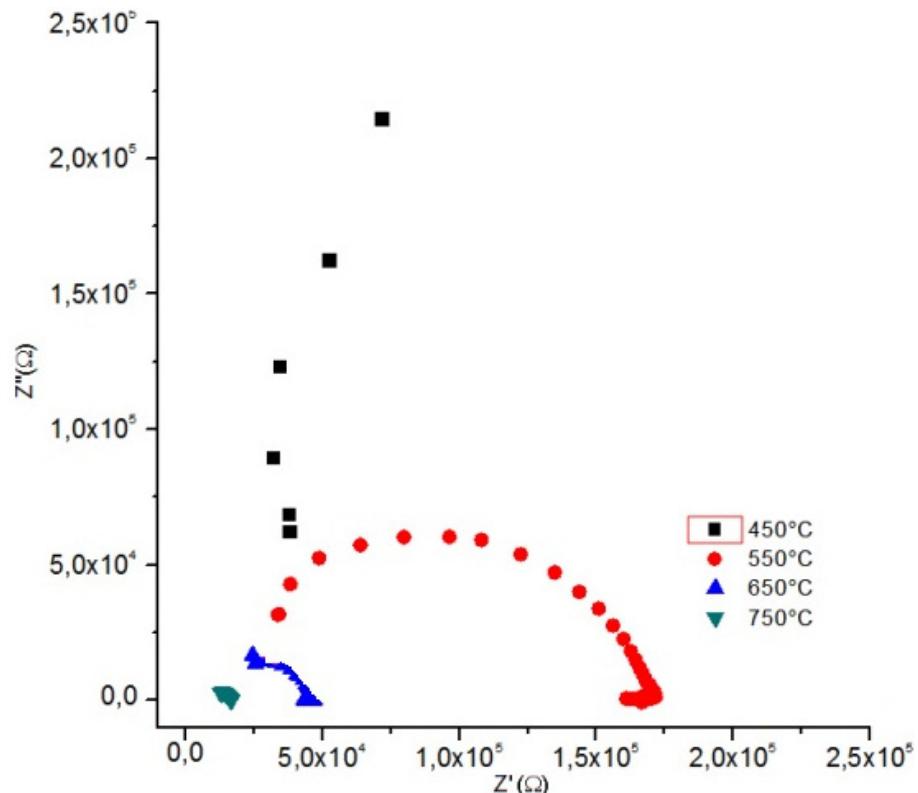


Figura 15: Diagrama de Nyquist da amostra de CaZrO_3 na faixa de temperatura de 450-750 °C.

BAUERLE (1969) realizou um estudo sobre o eletrólito sólido por espectroscopia de impedância onde discutiu três processos, que foram a condução iônica do grão, a condução no contorno de grão e a polarização de eletrodo. A condução do grão relaciona-se ao primeiro semicírculo, o de alta frequência, enquanto a polarização do contorno de grão relaciona-se com segundo semicírculo.

No presente estudo, os espectros de impedância a 450 °C demonstram um comportamento que associado a presença de um material monofásico. Além disso, as interfaces de contorno de grãos possuem uma natureza similar ao interior de grão formado pelo CaZrO_3 . Dessa forma, o diagrama de Nyquist apresenta somente um semicírculo ligeiramente achatado na temperatura de 450 °C. Este comportamento indica que a amostra não possui segundas fases ou estas são tão minoritárias que o semicírculo é uma resistência em paralelo com uma capacidade pura, o valor de n é

próximo de 1, por tanto o circuito equivalente é $R(RQ)$. Na Figura 16 está representado o circuito equivalente da amostra.

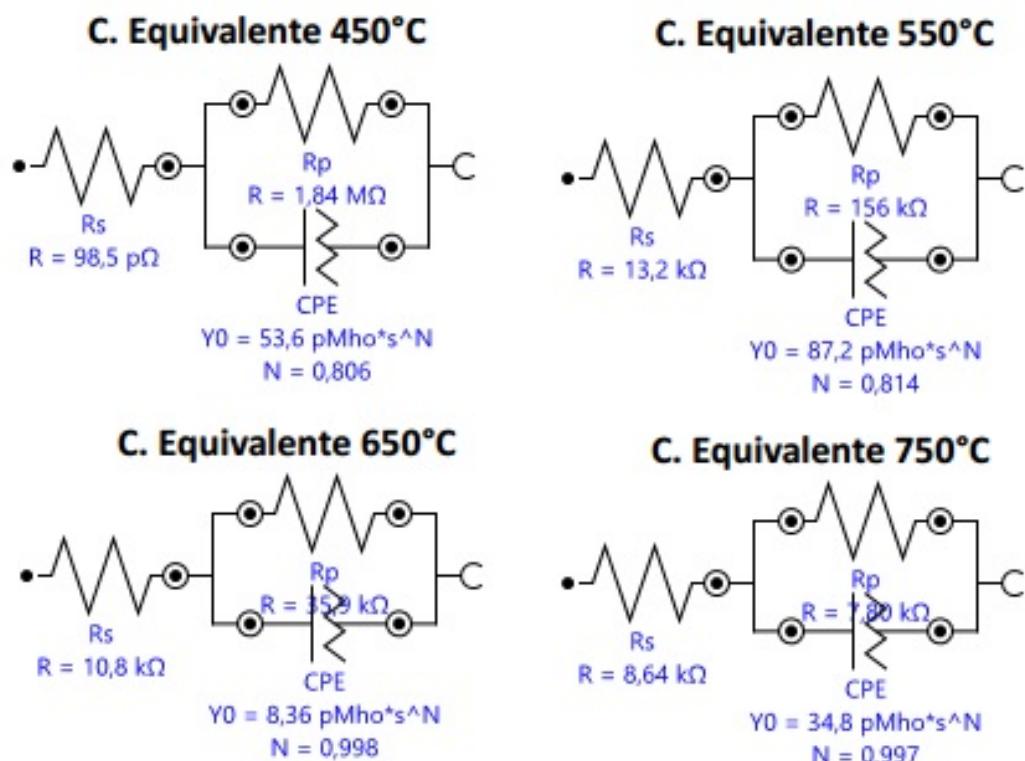


Figura 16: Circuito equivalente do CaZrO_3 na faixa de temperaturas de 450-750°C.

O circuito equivalente deste espectro pode-se observar que o melhor ajuste corresponde ao sistema $R(RQ)$ com uma resistência de $1,84 \text{ M}\Omega$ e uma pseudo capacidade de $53,6 \text{ pFarads}$.

Na temperatura de 550°C o material se comporta de forma semelhante. A resistência total diminui para aproximadamente $170 \text{ k}\Omega$ e a capacitância aumenta a $87,2 \text{ pF}$. A resistência diminui em função da temperatura conforme demonstra a Figura 16 e consequentemente a condutividade aumenta.

A 650°C segue aumentando a condutividade e a difusão, provavelmente devida a presença de vacâncias de oxigênio. Os valores de resistência seguem diminuindo e apresentam o valor de $46,7 \text{ k}\Omega$.

Na temperatura de 750°C o espectro é semelhante em relação à temperatura anterior, com resistência no valor de $16,64 \text{ k}\Omega$. Nessa temperatura a resistência total diminuir significativamente, isto indica que as espécies condutoras, provavelmente,

são ativadas termicamente por vacâncias de oxigênio (MELO, 2010), conforme valor observado na Figura 16.

A condutividade do CaZrO_3 aumenta a medida que a temperatura aumenta, este comportamento é geral em todos os eletrólitos sólidos e o defeito responsável deste mecanismo de condução é devido as vacâncias de oxigênio criadas quando o óxido de zircônio é dopado com o íon divalente Ca (AMADO et al., 2007). Tanto na formação da zircônia estabilizada com cálcio como o composto zirconato de cálcio quando a concentração dopante é de 50% produzindo a geração de defeitos de vacâncias de oxigênio de acordo com a seguinte reação:



Estes defeitos de vacâncias de oxigênio são móveis e responsáveis pelo comportamento da condutividade do CaZrO_3 .

Na Tabela 5 encontram-se os valores de resistência total e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de CaZrO_3 , onde é possível calcular a energia de ativação do material.

Tabela 5: Valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de CaZrO_3 .

Material	R (k Ω)	T (°C)
CaZrO_3	1840	450
	170	550
	46,7	650
	16,64	750

Pode-se observar nos resultados que a medida que a temperatura aumenta é possível verificar que a resistência diminui e por consequência a condutividade da amostra aumenta. Portanto, pode se afirmar que o aumento da temperatura na amostra em maior incidência e mobilidade de defeitos cristalinos no material. O comportamento é observado no espetro de impedância com extração no eixo real (Z'), onde estão diretamente relacionados com o grau de desordem estrutural da amostra.

Com os valores da resistência é possível calcular a energia de ativação do

material e consequentemente obter a curva de Arrhenius conforme Figura 17.

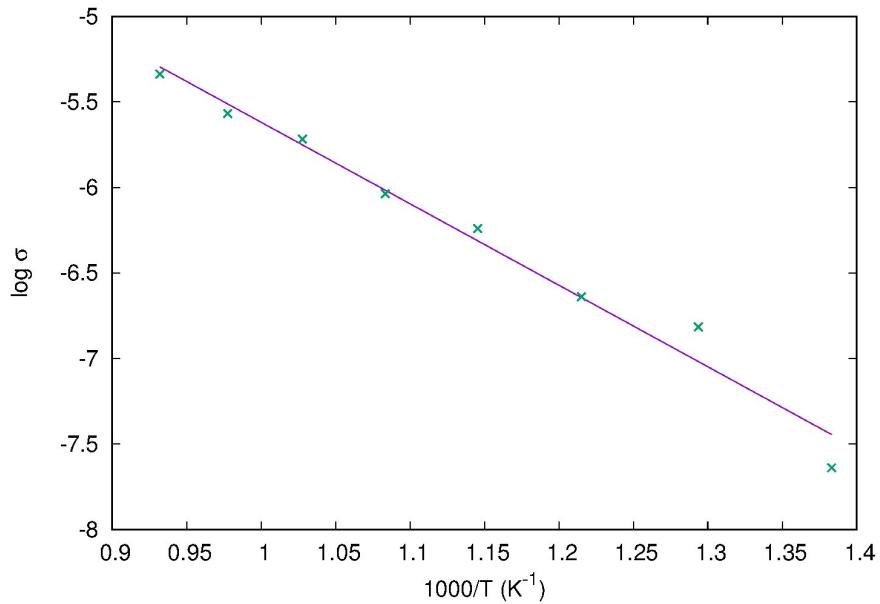


Figura 17: Curva de Arrhenius para o eletrólito CaZrO_3 .

O comportamento do CaZrO_3 é claramente de um condutor de vacâncias de oxigênio, a energia de ativação do processo de condução é de 0,90 eV. Este valor está próximo a valores encontrados com zircônia estabilizada com cátions trivalentes na literatura (FLORIO et al., 2004), que apresentou os valores entre 0,64 e 0,99 eV.

5.2 Resultados do ânodo

5.2.1 Termogravimetria

A curva de termogravimetria (TG) do compósito NiO-CaZrO_3 é apresentada na Figura 18. Para esta fase o processo de decomposição térmica ocorreu em três etapas. A perda total de massa foi de 13%, associada à decomposição de matéria orgânica. A primeira perda de massa para a amostra também é atribuída à saída de água associada à matéria orgânica remanescente. O processo de decomposição desta matéria orgânica ocorreu entre 300 °C a 400 °C, acima de 800 °C se deve à decomposição dos precursores de níquel em óxidos de níquel (BATISTA; MUCHILLO, 2014).

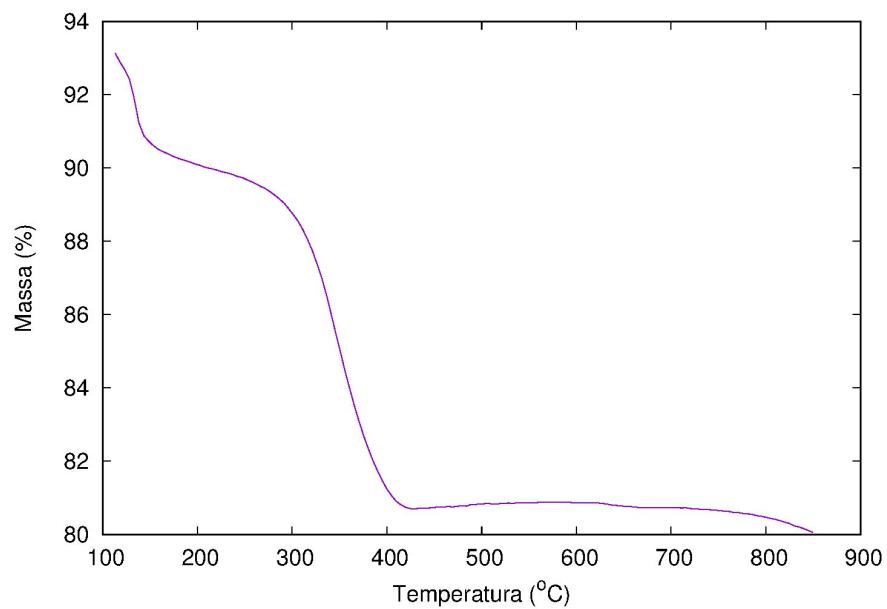


Figura 18: Termogravimetria do $\text{CaZrO}_3\text{-NiO}$.

5.2.2 Difração de Raios-X

Os pós sintetizados calcinados foram analisados por meio de difração de Raios-X (DRX), visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas. A Figura 19 ilustra o difratogramas das amostras obtidas de NiO-CaZrO_3 .

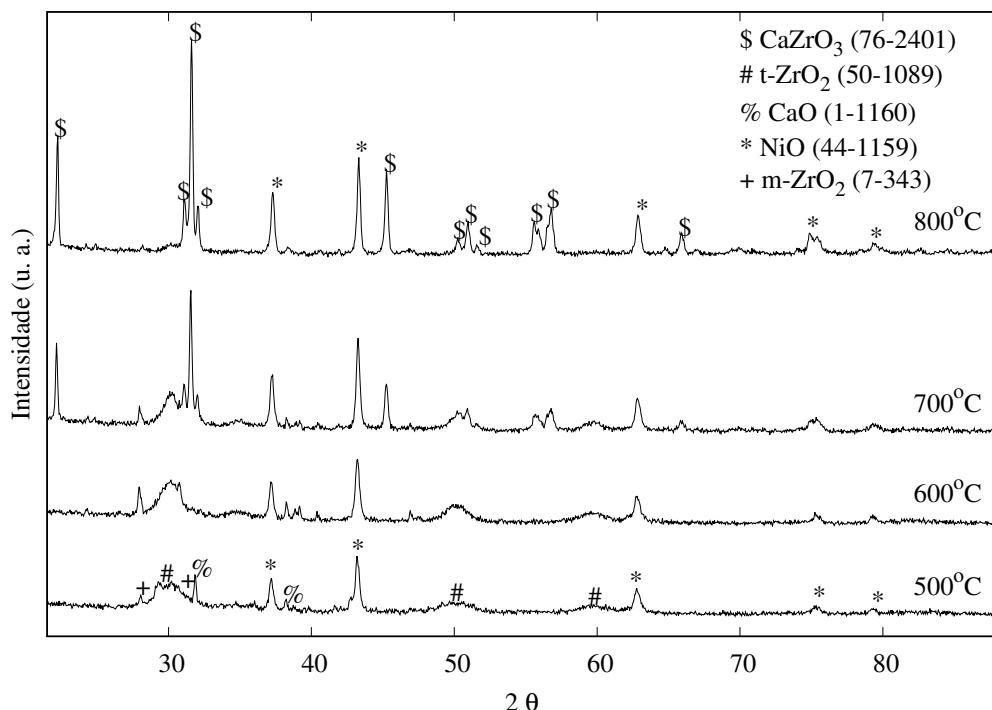


Figura 19: Difratogramas dos pós de NiO-CaZrO_3 calcinados a diferentes temperaturas entre 500 - 800°C.

A análise de Difração de Raios-X do compósito (NiO-CaZrO₃) demonstra comportamento similar ao eletrólito (CaZrO₃), onde os picos agudos indicam o relativamente alto tamanho de grão, dentro da temperatura de trabalho da SOFC.

As fichas cristalográficas retiradas do programa *crystallographica search-match* podem ser observadas na Figura 19.

Na temperatura de 500 °C formaram-se óxidos de níquel, de cálcio e zircônia. A estrutura perovskita para a fase do CaZrO₃ está completamente formada a 800 °C. O óxido de níquel permanece inerte frente a reação de CaO e ZrO₂ que resulta na fase perovskita de CaZrO₃.

Através do refinamento de Rietveld, com o auxílio do programa GSAS (*General StructureAnalysis System*) com interface gráfica EXPGUI (CHIBA et al., 2014) foi determinada a fração das fases na temperatura de 800 °C, bem como o parâmetro de rede observados na Tabela 6.

Tabela 6: Fração das fases e parâmetros de rede (nm) do CaZrO₃-NiO.

	%	a	b	c	χ^2	wRp
NiO	35,454	4,19	4,19	4,19	2.414	0.0626
CaZrO ₃	64,546	5,61	8,04	5,77	"	"

Pode-se observar que o CaZrO₃ foi a fase predominante com aproximadamente 64%, enquanto o níquel apresentou aproximadamente 36%, indicando que há possibilidade de que parte do níquel possa estar em solução sólida no CaZrO₃.

Já o tamanho do cristalito pode ser calculado utilizando-se o pico de difração do plano de maior intensidade de cada fase encontrada, pela equação de Scherrer e pode ser observado na Tabela 7.

À medida que a temperatura aumenta, o tamanho de cristalito também aumenta, no entanto, o valor demonstrado a 800 °C (837 nm), foi menor que o valor do eletrólito na mesma temperatura (2070 nm) indicando que quanto mais cristalino o material, melhor será sua condutividade elétrica, pois distorções na rede promovem barreiras para o transporte de elétrons, sendo assim são desejados pós com maior cristalinidade (TARRAGÓ; MALFATTI; SOUSA, 2010). A adição do NiO reduziu a cris-

Tabela 7: Tamanho dos cristalitos do ânodo.

T (°C)	2θ	Tamanho de cristalito (nm)	Material
500	31,8	796	CaO
500	31,3	201	m-ZrO ₂
500	30,2	190	t-ZrO ₂
600	43,2	338	NiO
600	30,8	559	m-ZrO ₂
600	29,8	85	t-ZrO ₂
700	43,2	458	NiO
700	31,5	741	CaZrO ₃
800	43,3	558	NiO
800	31,6	837	CaZrO ₃

talinaíde do CaZrO₃ durante o tratamento térmico (CHEN; DENG; SHEN, 1994).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo realizado por (YOSHITO et al., 2014), através do método de coprecipitação, na temperatura de 800 °C, obteve NiO com Zircônia estabilizada com Itria (YSZ), a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura encontraram-se na forma de aglomerados com tamanho submétrico e com dimensões de aproximadamente 15 nm. Esse material é muito utilizado como ânodo, pois possui boa estabilidade termodinâmica e compatibilidade com os demais componentes da célula (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

A análise de microscopia eletrônica de varredura Figura 20 dos pós de NiO-CaZrO₃ calcinados nas temperaturas de 500 °C permitiu observar a formação aglomerados. Observa-se uma classe de aglomerados aproximadamente esféricos em uma faixa de tamanhos entre 50-200 nm. Como pode ser demonstrado através da micrografia, os pós de NiO-CaZrO₃ apresentaram semelhança em relação aos NiO-YSZ muito utilizado como ânodo, logo, isso é um indicativo importante que o material NiO-CaZrO₃ pode ser um potencial candidato a ânodo em uma SOFC.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da Figura 21 da pastilha de NiO-CaZrO₃ permitiu observar a formação aglomerados, verificando que o material possui uma porosidade adequada para um ânodo.

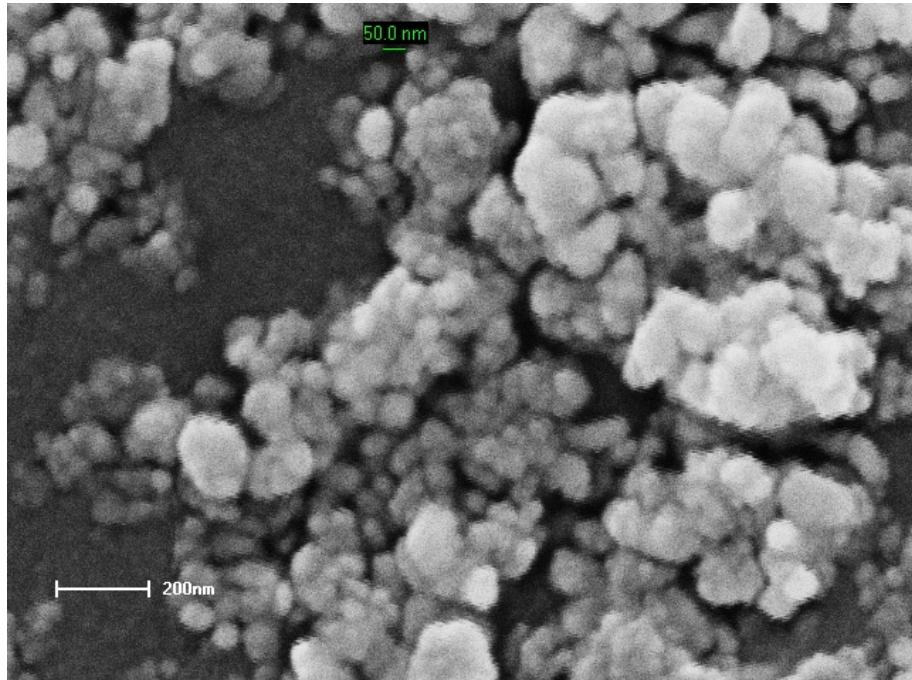


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de pó de NiO-CaZrO₃ com micrografia com magnificação de 50000x.

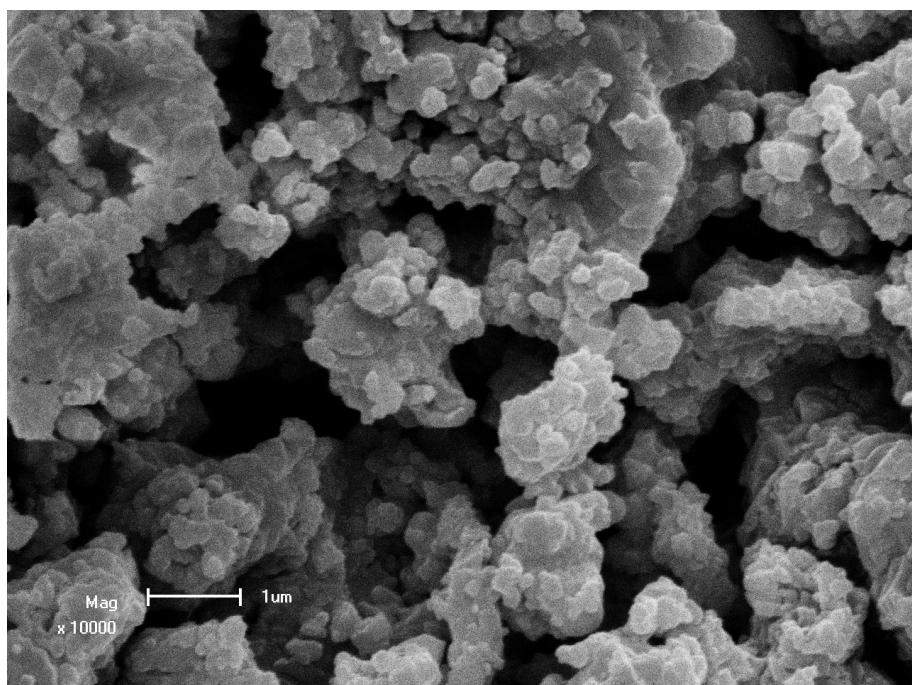


Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura das amostras conformadas de NiO-CaZrO₃ com micrografia com magnificação de 10000x.

Esta porosidade, segundo HWANG et al. (2006), deve-se ao fluxo dos gases produzidos durante a combustão, que se mantém devido a temperatura de sinterização mais baixa em relação ao eletrólito. É importante que o ânodo seja poroso para permitir a difusão do combustível até os pontos com atividade catalítica e a posterior

saída dos produtos (AMADO et al., 2007).

5.2.4 Dilatometria

O resultado para a amostra de NiO-CaZrO₃ produzida pelo método de combustão está apresentado na Figura 22.

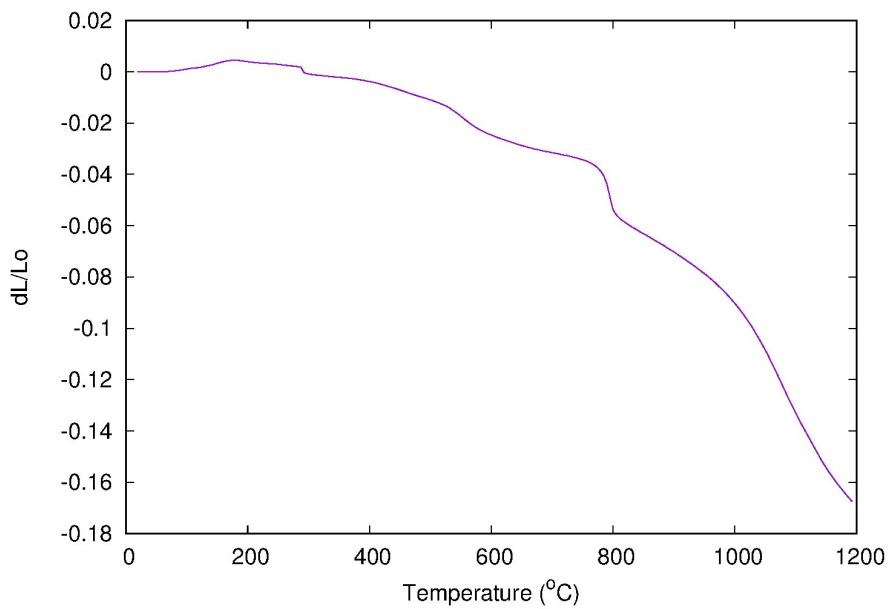


Figura 22: Curva de retração linear do CaZrO₃-NiO com taxa de aquecimento constante (10 °C/min) até 1200 °C.

Observa-se que há uma densificação que ocorre entre 750-800 °C, chegando a uma retração de 6%. Entre 800-1000 °C, observa-se uma relativa estabilidade dimensional, que pode ser uma faixa de trabalho para o ânodo da célula a combustível. No trabalho apresentado por YOSHITO et al. (2014) para o sistema NiO-YSZ, a taxa de aquecimento foi variada de 5 a 20 °C/min, sendo constatado que quanto menor a taxa de aquecimento, maior é a densidade relativa. Este comportamento está relacionado ao maior tempo em que a amostra é submetida ao processo de aquecimento.

No trabalho divulgado por LEITE (2010), para o cermet Ni-ZrO₂, o início da sinterização ocorreu na temperatura de 841 °C. Com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, até 1300 °C, houve uma retração de 12% em relação à dimensão inicial. Para o compósito NiO-CaZrO₃ do presente estudo, a retração foi de 6%.

MATSUSHIMA; OHRUI; HIRAI (1998) verificou através de medidas de dilato-

metria, os efeitos da interação de NiO em compósitos de Níquel com zircônia estabilizada com Itria. Verificou-se que o aumento do conteúdo de Ni produz uma diminuição na retração linear máxima obtida.

5.2.5 Espectroscopia de impedância Eletroquímica

O ânodo é preparado mediante a combustão do óxido de níquel (NiO) e zirconato de cálcio (CaZrO_3). Essa mistura, 50% (64% conforme a análise de Rietveld) é representado pelo CaZrO_3 , que é o condutor protônico e os outros 50% (36% conforme a análise de Rietveld) pelo NiO, que é o semicondutor da reação (SILVA, 2016). Após a combustão, foi realizada medidas de impedância, já com as pastilhas sinterizadas, usando platina como eletrodo de contato.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em pastilhas a cada 50 °C, na faixa de temperatura de 450-750 °C, conforme Figura 23.

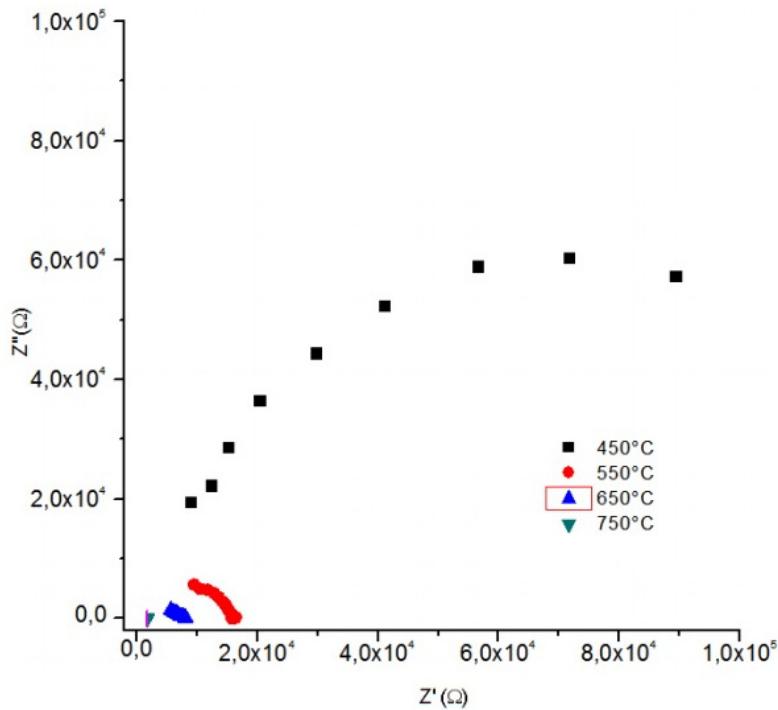


Figura 23: Diagrama de Nyquist da amostra de CaZrO_3 -NiO com atmosfera ambiente, na faixa de 450-750 °C.

Os espectros de impedância obtidos a 450 °C demonstram um comportamento que se pode associar com a presença de somente um material ou interface. O diagrama de Nyquist apresenta um circuito que consta dois semicírculos, constituídos de

uma resistência total de 134 k Ω em paralelo a um capacitor de 18,6 pF (picofarads). Isto indica que o material composto por NiO-CaZrO₃ tem um comportamento semicondutor a essa temperatura e os materiais que se formaram são compatíveis. A Figura 24 ilustra o circuito equivalente referente a essa amostra.

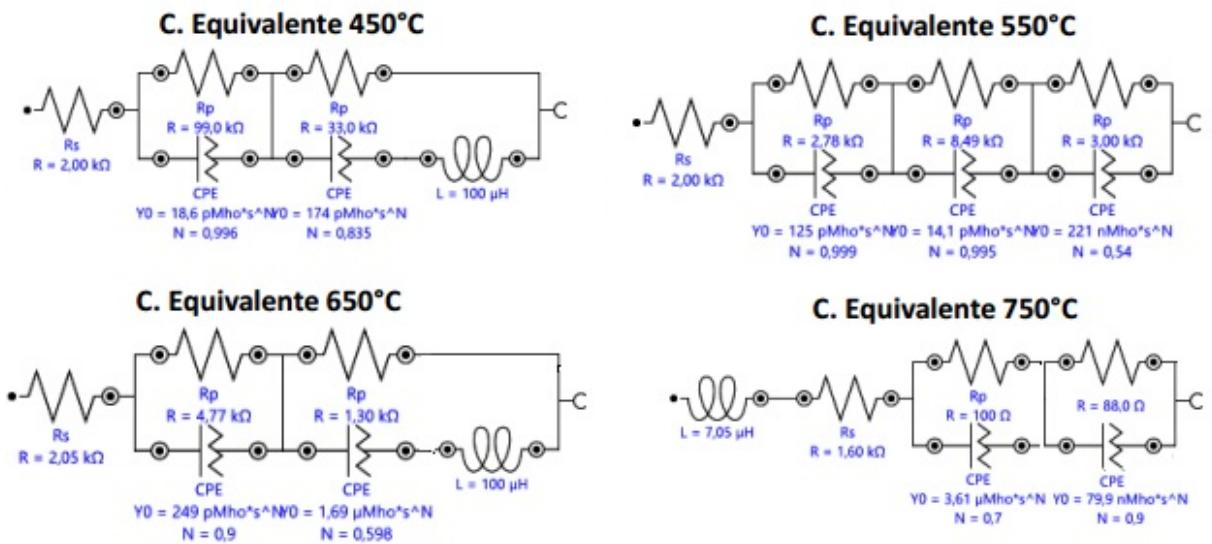


Figura 24: Circuito equivalente do CaZrO₃-NiO na faixa de temperatura de 450-750 °C.

Ainda nesta temperatura, encontra-se em série um indutor no valor de 100 μH , cuja procedência ainda não foi determinada. Nas temperaturas de 550, 650 e 750 °C o espectro demonstrou o mesmo comportamento, porém com diminuição da resistência que pode ser verificada na Tabela 10. A medida que subiu a temperatura, no circuito equivalente, a resistência diminui e o valor apresentado no final da medida, na temperatura de 750 °C, foi de 1,79 k Ω , ou seja, quanto menor a resistência, mais condutor se apresentou o material. Esses valores de resistência podem ser observados na Figura 24.

Pode-se observar que em baixas frequências a resistência de polarização do ânodo (R₂) diminui à medida que a temperatura aumenta. O aumento da temperatura aumenta a cinética das reações no ânodo e com isso diminui a resistência ocasionada pela contribuição do eletrodo (PEREIRA, 2012).

Na Tabela 8 encontram-se os valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de NiO-CaZrO₃, onde é possível calcular a ener-

gia de ativação do material.

Tabela 8: Valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de $\text{CaZrO}_3\text{-NiO}$.

Material	R (k Ω)	T (°C)
$\text{CaZrO}_3\text{-NiO}$	134,00	450
	16,27	550
	8,12	650
	1,79	750

O material composto $\text{NiO}+\text{CaZrO}_3$ está formado uma fase semicondutora NiO , onde os elétrons são as espécies condutoras majoritárias, enquanto que a fase de CaZrO_3 é um eletrólito onde as vacâncias de oxigênio são as majoritarias. Portanto, para a preparação do ânodo o mais importante é a compatibilidade e coexistências das fases do material composto.

Com os valores da resistência é possível calcular a energia de ativação do material e consequentemente obter a curva de Arrhenius conforme Figura 25.

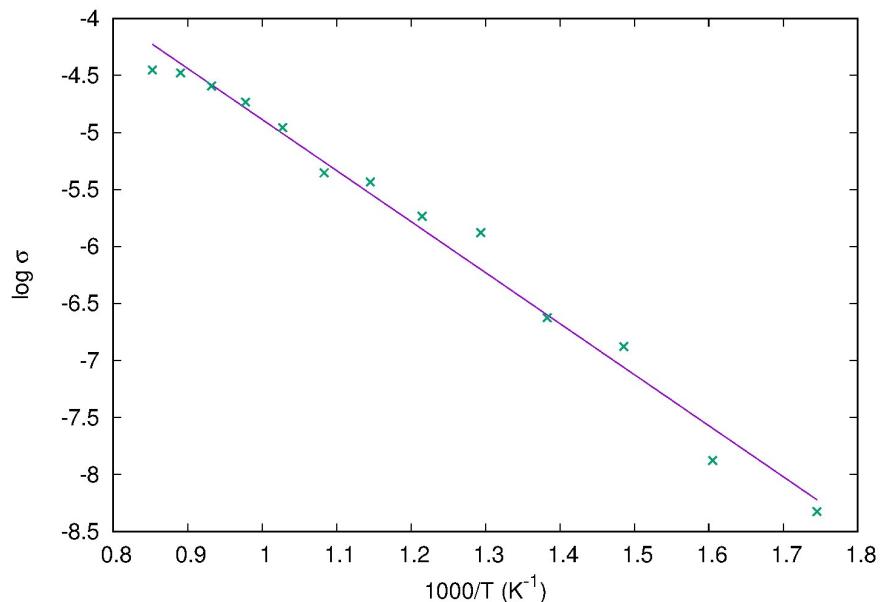


Figura 25: Curva de Arrhenius do NiO-CaZrO_3 .

A curva de Arrhenius demonstra as inclinações que representam os mecanismos da condução. A condutividade elétrica do NiO-CaZrO_3 depende da concentração de níquel, sendo que seu comportamento segue uma curva prevista pela teoria de percolação. Este comportamento deve-se à presença de dois mecanismos de condu-

ção: uma etapa eletrônica através da fase de níquel e uma etapa iônica através da fase CaZrO_3 (AMADO et al., 2007).

O material composto NiO-CaZrO_3 , o processo de condução é misto, eletrônico e por vacância de oxigênio, com uma energia de ativação de 0,85 eV. A energia de ativação diminui significativamente com o aumento da temperatura e o material semicondutor torna-se mais condutor tipo-*n* e é governado pelos elétrons. O comportamento de impedância aponta para a importância de NiO como promotor de fenômenos eletrromagnéticos. O estudo apresentado por (MUCCILLO, 2008), a energia de ativação da zircônia com o CaO foi de 1,1 eV.

XI; KONDO; NAITO (2016) sintetizou NiO-YSZ através do método de coprecipitação. Apresentou valores energia de ativação de aproximadamente 1,18 e 1,10 eV.

5.3 Resultados do cátodo

5.3.1 Termogravimetria

A curva TG do compósito $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$ é apresentada na Figura 26.

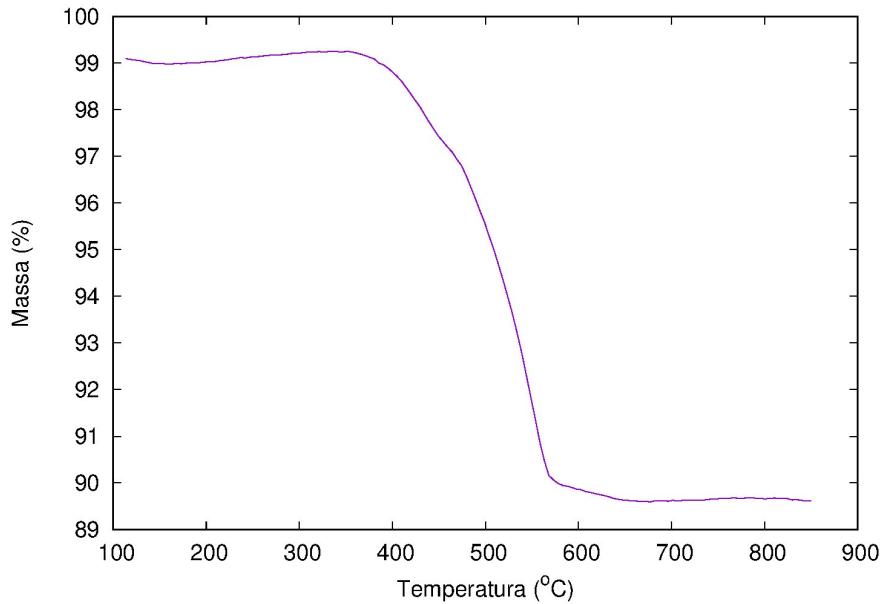


Figura 26: Termogravimetria do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{- CaZrO}_3$.

Para esta fase o processo de decomposição térmica ocorreu em duas etapas.

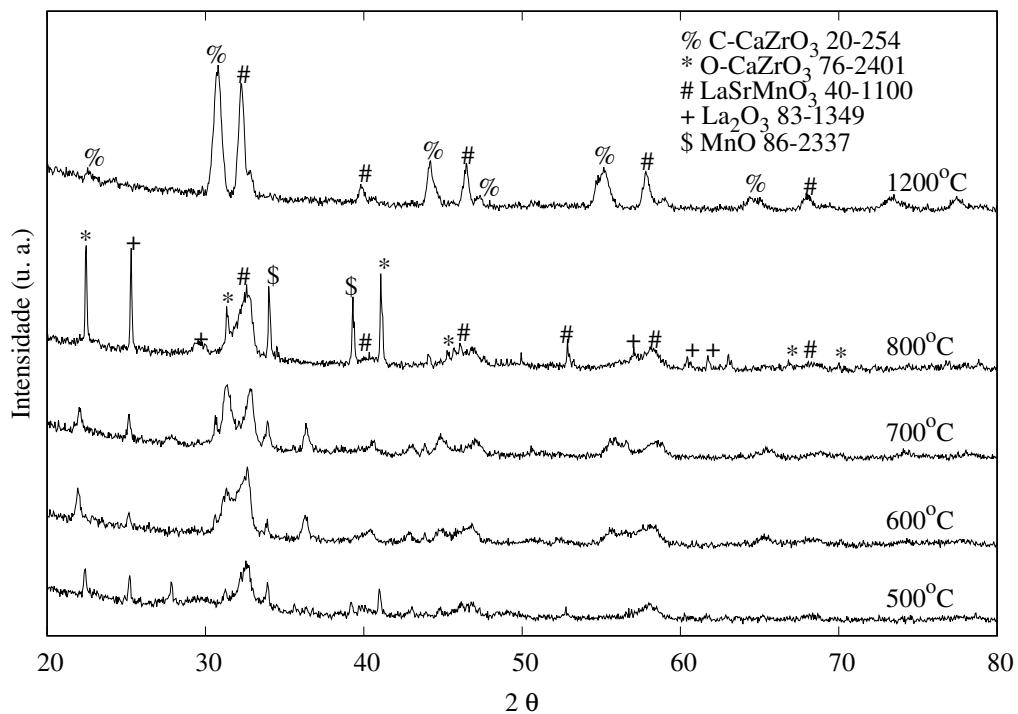
A perda total de massa foi de 10%, associada à decomposição de matéria orgânica, diferentemente, do trabalho apresentado por SILVA et al. (2007). Essa diferença provavelmente está no método em que a síntese foi produzida. Enquanto SILVA et al. (2007) realizou a síntese da $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ pelo método do precursores poliméricos, este trabalho foi realizado pelo método por combustão. A primeira perda de massa para a amostra também é atribuída à saída de água associada à matéria orgânica remanescente. O processo de decomposição desta matéria orgânica ocorreu em duas etapas intermediárias de 400 °C a 580 °C. Acima da temperatura de 580 °C não ocorreu mais a perda de massa, (CHIBA, 2005) sugere, no seu estudo, que a maior perda de massa para o pó precursor da fase $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ seja atribuída ao aumento do teor de estrôncio que é adicionado ao sistema sob a forma de nitrato.

O estudo apresentado por (SILVA et al., 2007), a análise TG da fase $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, a perda total de massa foi de 24% e é associada à decomposição

da matéria orgânica (carbonatos e nitratos). A primeira perda é atribuída a água de hidratação. A decomposição de matéria orgânica ocorre em duas etapas intermediárias de 300 °C a 900 °C, junto ocorre à formação da fase óxida do lantânião manganita dopado com estrôncio (CHIBA, 2005).

5.3.2 Difração de Raios-X

Os pós sintetizados calcinados foram analisados por meio de Difração de Raios-X (DRX), visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas. A Figura 27 ilustra o difratogramas das amostras obtidas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ - CaZrO_3 .



A evolução das fases cristalinas da LaSrMnO_3 foi acompanhada por Difração de Raios-X e estão apresentadas na Figura 27. Os difratogramas indicam que na temperatura de 500 °C inicia a formação da estrutura perovskita para a fase LaSrMnO_3 e está completamente formada a 800 °C.

As fichas cristalográficas retiradas do programa *crystallographica search-*

match podem ser observadas na Figura 27.

É importante ressaltar que a 800 °C, o difratograma apresenta picos da fase La_2O_3 , e que a 1200 °C essa fase desaparece e também, a 1200 °C, desaparecem as fases indesejadas formando o compósito $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$. Um estudo semelhante aplicado por (CHIBA, 2005), onde o método de síntese foi através de precursores poliméricos, para obtenção do cátodo $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$, apresentou dois picos não identificados ($2\theta = \sim 32$ e $\sim 56^\circ$) nas temperaturas de 900 e 1000 °C. Estes picos, segundo ele, são provavelmente da fase La_2O_3 , decorrente da deficiência do ácido cítrico em relação à quantidade de metais presentes em solução, portanto, insuficiente para a complexação dos cátions.

Ainda observando na Figura 27, pode-se observar um deslocamento nos picos, isso indica, provavelmente, mudança de fase do CaZrO_3 . Porém, maiores estudos devem ser realizados sobre esse fato, pois segundo STOCH et al. (2012), a fase cúbica é estabilizada a temperaturas superiores a 1900 °C, temperaturas inferiores devem apresentar fase ortorrômbica, porém, a ficha cristalográfica, disponibilizada pelo programa search-match que mais se identificou com o difratograma a 1200 °C foi o pdf 20-254, que apresenta fase cúbica.

O tamanho do cristalito pode ser calculado utilizando-se o pico de difração do plano de maior intensidade de cada fase encontrada, pela equação de Scherrer e pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9: Tamanho dos cristalitos do cátodo.

T (°C)	2θ	tamanho de cristalito (nm)	Material
700	33,9	70	MnO
700	32,7	25,2	LaSrMnO_3
700	25,1	82,2	La_2O_3
700	22	38,4	CaZrO_3
800	34	52,7	MnO
800	32,7	26,1	LaSrMnO_3
800	25,3	107,0	La_2O_3
800	22,4	99,2	CaZrO_3

Conforme esperado, nota-se que o tamanho do cristalito cresce em função do aumento da temperatura (SOARES et al., 2008).

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura Figura 28 dos pós de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$, calcinados nas temperaturas de 500°C permitiu observar a formação aglomerados.

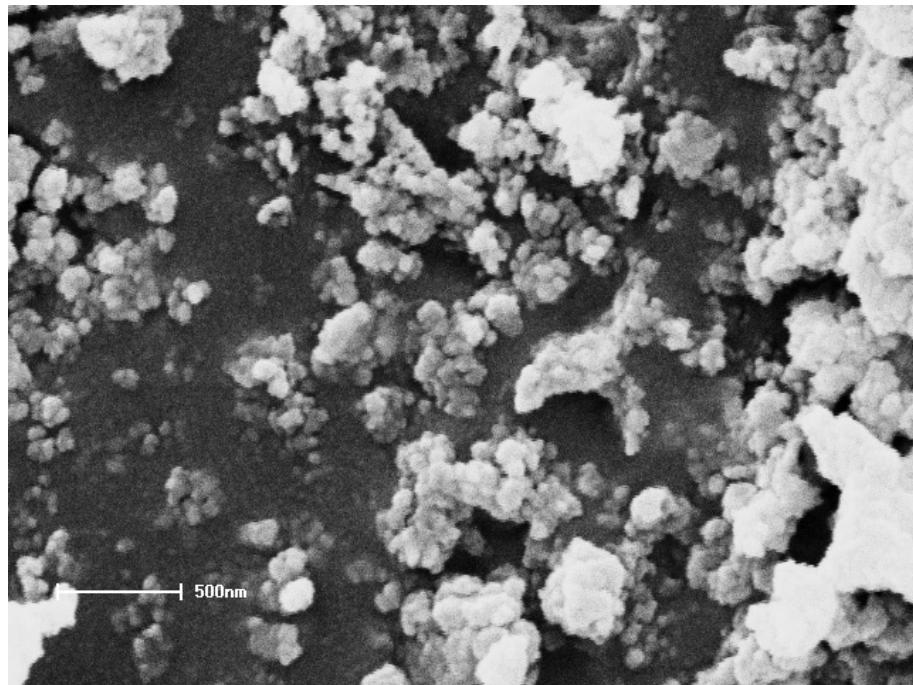


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$, na temperatura de 500°C com micrografia com magnificação de 27000x.

Um estudo apresentado por NASCIMENTO; MOHALLEM (2009), através do método de precursores poliméricos, apresentou a análise morfológica do material $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ calcinado a 450°C. Pode-se verificar também a formação de aglomerados, que segundo NASCIMENTO; MOHALLEM (2009) pode ser reduzida adotando-se temperaturas inferiores para a calcinação uma vez que outros tratamentos térmicos deverão ser utilizados para a união dos componentes adjacentes ao cátodo e proporcionando a formação de porosidade adequada, ou ainda eliminada através de processos de moagem antes da calcinação, tornando-a mais efetiva, e após a calcinação, o que deve melhorar a homogeneidade das amostras sinterizadas. Buscando na literatura pode se observar semelhanças na estrutura morfológica dos materiais nos diferentes métodos, precursores poliméricos e combustão.

A análise de microscopia eletrônica de varredura Figura 29 da pastilha de

$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$ permitiu observar a formação aglomerados, verificando que o material possui uma porosidade adequada para um cátodo.

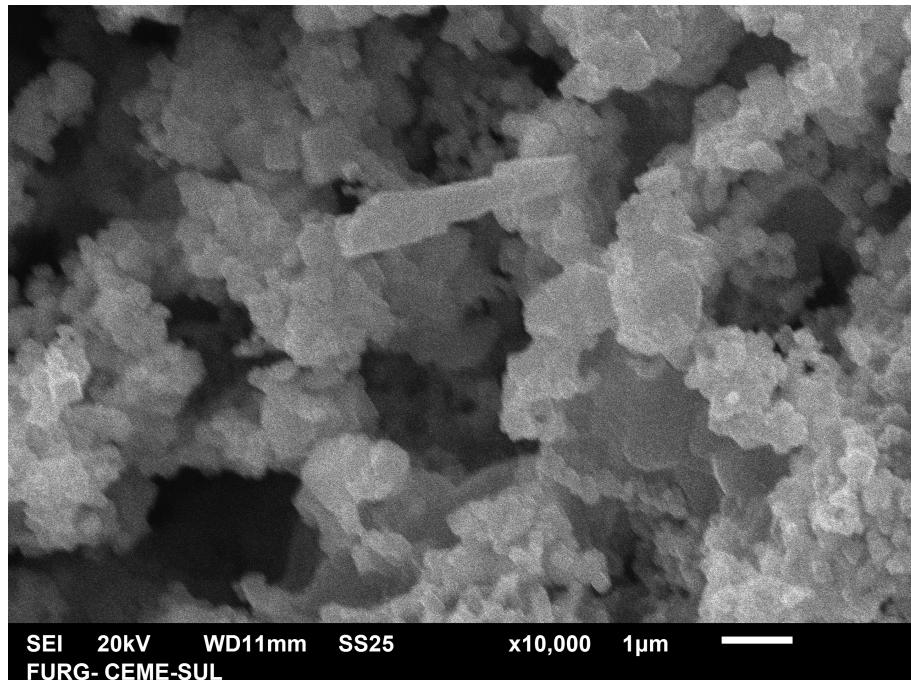


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$, com micrografia com magnificação de 10000x.

5.3.4 Dilatometria

O resultado para a amostra de $\text{CaZrO}_3\text{+La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ produzida pelo método de combustão está apresentado na Figura 30.

Há três processos de densificação que indicam a presença das fases majoritárias e se pode entender que a densificação é multifásica e começa em temperaturas baixas. Na temperatura de 200 °C se inicia a coalescência de grãos e os processos de difusão interparticulas a 400 °C e a temperaturas de 1000 °C se produz a sinterização das fases majoritarias, embora este processo não termine a essa temperatura.

O comportamento dilatométrico dos materiais de eletrodo e eletrólito deve ser similar, pois os mesmos devem formar uma interface, a qual é responsável pelo processo de transição eletrônica e iônica. Diferenças significativas no comportamento à dilatação destes materiais provocam a delaminação (SINGHAL; DOKIYA, 1999).

O trabalho apresentado por CAPISTRANO (2008) comparou uma amostra de

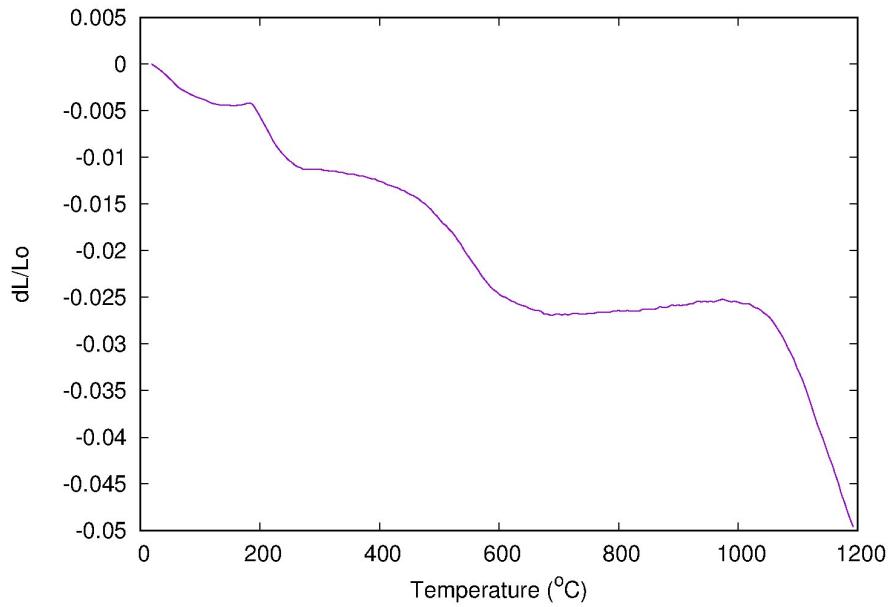


Figura 30: Curva de retração linear do $\text{CaZrO}_3 + \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com taxa de aquecimento constante ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) até 1200°C .

zircônia estabilizada com ítria com composições utilizadas para as manganitas de lantânio e estrôncio. A dilatação térmica de todas as amostras foi similar ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. Porém, o sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ foi o que apresentou maior compatibilidade com a zircônia estabilizada com ítria.

5.3.5 Espectroscopia de impedância Eletroquímica

O cátodo é preparado mediante a combustão da manganita de lantânio e estrôncio (LSM) e zirconato de cálcio (CaZrO_3). Essa mistura, 50% é representado pelo CaZrO_3 , que é o condutor protônico de alta temperatura e os outros 50% pela LSM, que é um condutor eletrônico-iônico misto. Após a combustão, foi realizada medidas de impedância, já com as pastilhas sinterizadas, usando platina como eletrodo de contato.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na pastilha a cada 50°C , variando a temperatura de 450°C até 750°C , conforme Figura 31.

O circuito equivalente do espectro de 450°C é ajustado mediante fitting, onde pode ser observado que o melhor ajuste correspondeu ao circuito $R(RQ)(RQ)(RQ)$, conforme Figura 32.

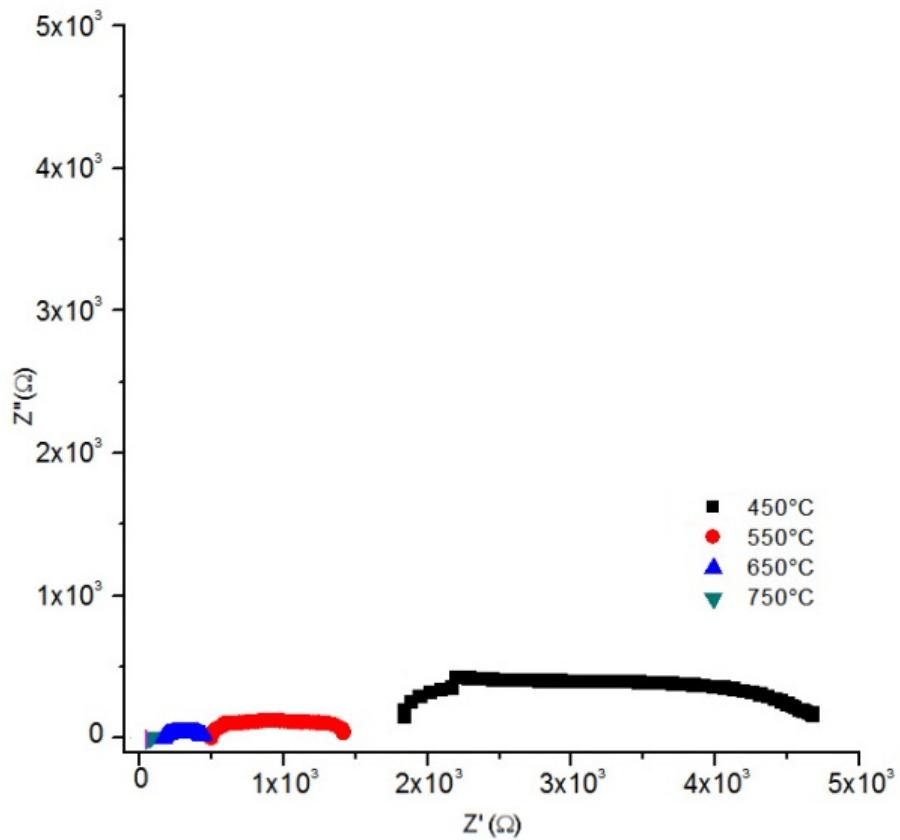


Figura 31: Diagrama de Nyquist da amostra de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$ com atmosfera de ar, 450°C até 750°C.

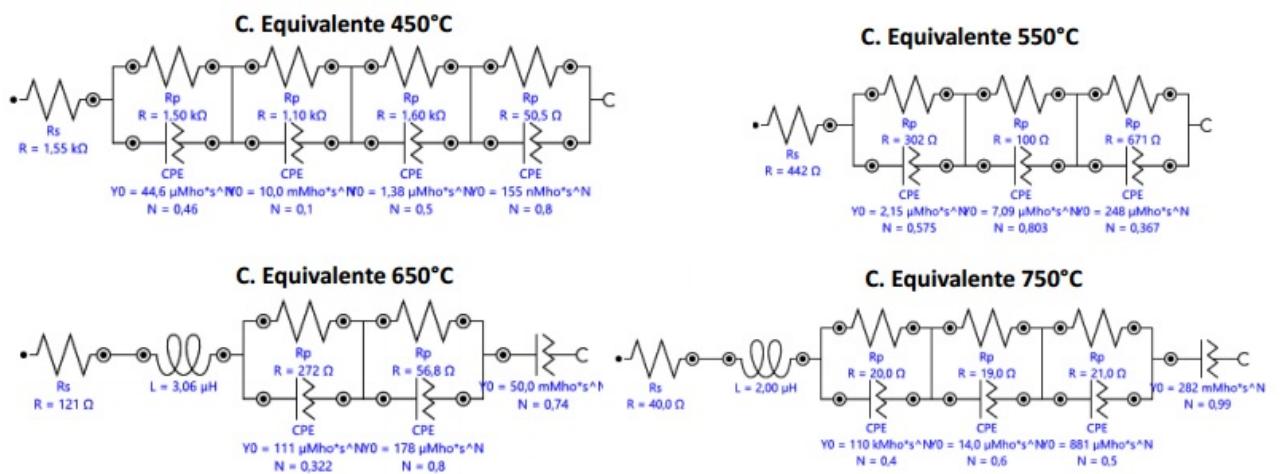


Figura 32: Circuito equivalente do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$ nas temperaturas de 450°C até 750°C.

O primeiro semicírculo é uma resistência pura. Esta resistência pode ser relacionada com a parte condutora, sem nenhum efeito capacitivo, de acordo com o caráter do material semicondutor com transição a metal, que nesse caso é a LSM.

Na temperatura de 450°C, o material se comporta como um material metálico

sem nenhum efeito capacitivo. Os outros três semicírculos possuem uma resistência de aproximadamente $2,70\text{ k}\Omega$, isso demonstra que as interfaces dos materiais são compatíveis de caráter semicondutor e cada material é governado a esta temperatura por buracos eletrônicos da LSM.

Os caminhos de condução por onde as cargas são transportados é contínuo, elas são transferidas com baixa mobilidade devido a presença da outra fase compatível, que é o CaZrO_3 . Há duas fases, uma condutora e outra isolante e o processo de condução é liderado pela fase mais condutora que é LSM. Este processo é chamado de percolação de fases compatíveis de diferentes naturezas elétricas, que se unem e o resultado é um material misto interfacial majoritariamente eletrônico. A capacidade aumenta a baixas frequências e intervalos de tempo de cada um é menor, ou seja, o cátodo está mudando as características para um material semi-metálico.

Foi observado na literatura que o aparecimento de semicírculos adicionais está relacionado a problemas de contato entre o eletrólito e o eletrodo (KIM et al., 2001).

Como pode ser observado na Figura 32, na temperatura de 550°C os valores de resistência diminuem devido ao comportamento semicondutor das interfaces, ao mesmo tempo a capacidade diminui. É possível que a fase isolante de CaZrO_3 comece ser mais condutora, influenciando no processo de condução.

À temperatura de 650°C , o valor da resistência total diminui e as interfaces LSM/ CaZrO_3 ficam mais condutoras. Em 750°C o material em seu conjunto é mais condutor. A resistência diminui drasticamente, já que o cátodo é cada vez mais condutor e metálico.

Na Tabela 10 encontram-se os valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ - CaZrO_3 , onde é possível calcular a energia de ativação do material.

Com os valores da resistência é possível calcular a energia de ativação do material e consequentemente obter a curva de Arrhenius conforme Figura 33.

Tabela 10: Valores de resistência e temperatura extraídos do Diagrama de Nyquist da amostra de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$.

Material	R (Ω)	T (°C)
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$	5800	450
	1515	550
	449,8	650
	100	750

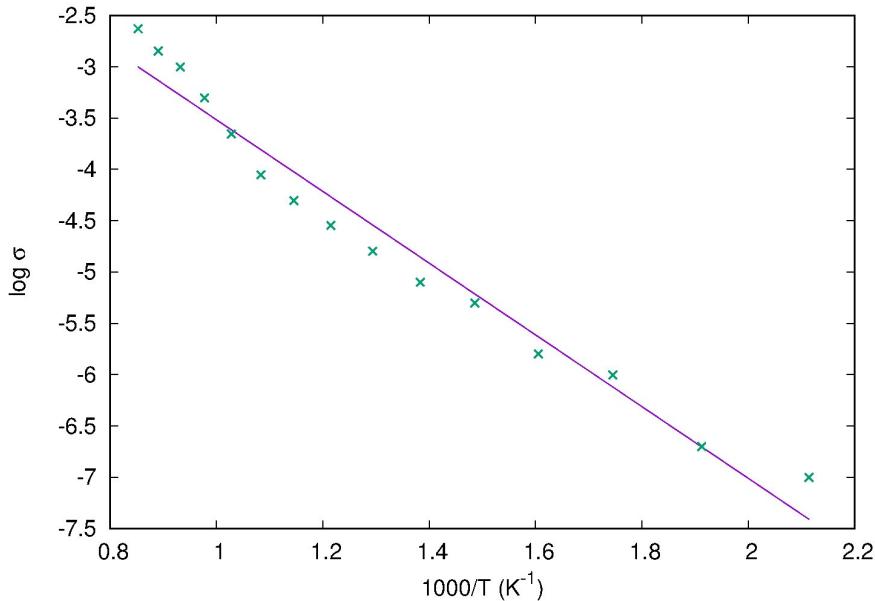


Figura 33: Curva de Arrhenius $\text{LaSrMnO}_3\text{-CaZrO}_3$

Em relação ao compósito LSM/CaZrO₃, se observa mecanismos de condução a baixa temperatura. O LSM governa a condutividade mediante a geração de buracos eletrônicos com uma energia de ativação de 0,51 eV (SUN; HUI; ROLLER, 2010). O espectro de impedância de alta temperatura mostra uma energia de ativação de 0,90 eV, que se associa com a condução do CaZrO₃ e a mobilidade das vacâncias de oxigênio.

GAUDON et al. (2004), em seus estudos, pelo método de sol-gel, obteve energias de ativação na ordem de 0,10 - 0,24 eV, o aumento da energia de ativação após o ensaio de oxidação pode ser atribuído unicamente ao crescimento das fases oxidadas (CONCEIÇÃO et al., 2009).

Todos estes fenômenos indicam que os materiais investigados são apropriados para serem utilizados em materiais componentes de pilhas a combustível protônico.

cas de altas temperaturas.

5.4 Discussão

5.4.1 Influência dos cátions dopantes na sinterização do CaZrO_3

Como pode ser comparado entre as Figuras 14 e 22, a dilatação térmica das duas amostras CaZrO_3 e NiO-CaZrO_3 foi similar ao longo de toda a faixa de temperatura estudada, pois em ambas ocorreu uma densificação entre 750-800 °C e entre 800-1000 °C, observou-se uma relativa estabilidade dimensional, que pode ser uma faixa de trabalho para o ânodo e o eletrólito da célula a combustível, isso demonstra significativa compatibilidade entre o eletrólito e o ânodo.

O resultado para a amostra de $\text{CaZrO}_3 + \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ produzida pelo método de combustão está apresentado na Figura 30.

O comportamento foi diferente em relação ao eletrólito e ao ânodo, uma vez que a obtenção dos compostos tipo perovskita é influenciada pelo percentual de estrôncio (Sr) presente na estrutura LaMnO_3 (SILVA et al., 2007). Observa-se que há uma densificação que ocorre entre 1000-1200 °C, chegando a uma retração de 5%.

O comportamento dilatométrico dos materiais de eletrodo e eletrólito deve ser similar, pois os mesmos devem formar uma interface, a qual é responsável pelo processo de transição eletrônica e iônica. Diferenças significativas no comportamento à dilatação destes materiais provocam a delaminação (SINGHAL; DOKIYA, 1999).

Logo um melhor ajuste deve ser realizado para melhorar a compatibilidade entre o cátodo e o eletrólito propostos nesta tese, pois quanto maior o teor de lantâno ocorre menor perda de massa associada à eliminação de compostos intermediários e obtenção da fase a menor temperatura (SILVA et al., 2007).

5.4.2 Influência dos cátions dopantes na estrutura de grãos do CaZrO_3

No trabalho apresentado por RODRIGUES et al. (2007), o acréscimo do teor de estrôncio acarreta em uma diminuição da área de superfície específica, embora

este decréscimo seja bem pequeno. Ainda verificou-se que as concentrações do dopante estrôncio nas amostras de LSM não afeta significativamente nas densidades dos pós sintetizados (RODRIGUES et al., 2007).

O trabalho de ITIKAWA; MINEIRO; NONO (2014) e colaboradores apresentou o estudo de cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio, com o intuito de analisar a microestrutura formada após a etapa de sinterização e a influência da temperatura de sinterização na microestrutura das cerâmicas. As amostras foram sinterizadas ao ar nas temperaturas de 1250 °C, 1350 °C e 1500 °C. Na amostra sinterizada em 1500 °C foi apresentado uma microestrutura bem densificada. Logo, a temperatura de sinterização influência na densificação do material, pois conforme o aumento na temperatura de sinterização, um aumento na densidade das amostras cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio foi observado (ITIKAWA; MINEIRO; NONO, 2014).

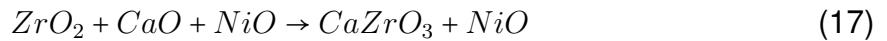
Dessa forma, a pastilha de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3\text{-CaZrO}_3$ foi sinterizada a 800 °C para apresentar uma microestrutura com vários poros, conforme apresentado na Figura 29. Como o cátodo e o ânodo devem apresentar uma estrutura porosa (LINARDI, 2014), a pastilha do NiO-CaZrO_3 também foi sinterizada a 800 °C e apresentou uma microestrutura porosa, conforme Figura 21, já o CaZrO_3 , foi sinterizado a 1200 °C para que sua microestrutura apresentasse poucos poros e uma densificação adequada, característica fundamental para o material ser um eletrólito.

5.4.3 Influência dos cátions dopantes na estrutura de fases do CaZrO_3

Um estudo conduzido por (SOUZA, 2010), os espectros DRX obtidos das amostras produzidas depois da sinterização a T=1400 °C, mostraram que a fase perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ou é a única detectada ($x=0,2$ e $0,3$) ou é uma fase majoritária ($x=0,4$ e $0,5$) com a presença adicional de um pico fraco de Mn_3O_4 . Pode-se afirmar que existe um equilíbrio termodinâmico entre a fase de LSM e de Mn_3O_4 durante o processo de síntese. Tal fase foi também obtida na composição $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (FIGUEIRAS et al., 2004). Na tese, a 1200 °C formou a fase majoritária para a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,

onde x=0,4, indo ao encontro do trabalho apresentado por Sousa(2010).

Já para o ânodo proposto, pode ser observado na Figura 19, inicialmente a 500 °C se formou ZrO_2 , CaO e NiO e a 800 °C foi formada somente as fases do $CaZrO_3$ e NiO . O NiO não altera a estrutura de fase do $CaZrO_3$, ambos coexistem formando o compósito $NiO-CaZrO_3$, conforme a equação 17



A condutividade elétrica do ânodo é governada pela rede da fase NiO (SATO; NAITO; ABE, 2011).

5.4.4 Influência dos cátions dopantes na impedância de grãos do $CaZrO_3$

Ostergard (1995) descreve que, para baixas concentrações de Sr (x<0,2) mesmo que o coeficiente de expansão térmica do LSM seja bastante próximo da YSZ, a condutividade iônica do LSM é desprezível na condição de operação de uma célula a combustível a 1000 °C e pressão parcial de oxigênio igual a 0,21 atm.

O material composto $NiO-CaZrO_3$, o processo de condução é misto, eletrônico e por vacância de oxigênio, a energia de ativação encontrada foi de 0,85 eV. A energia de ativação diminui significativamente com o aumento da temperatura e o material semicondutor torna-se mais condutor e é governado pelos elétrons. O comportamento de impedância aponta para a importância de NiO como promotor de fenômenos eletromagnéticos. Os valores das energias de ativação apresentam tendência de aumento com a adição do NiO (BATISTA; MUCHILLO, 2014).

TARÔCO et al. (2009) e colaboradores estudaram a influência da corrente no espectro de impedância. Devido à maior resistividade eletrônica do LSM ($\sim 10^{-2}\Omega \text{ cm}^2$ a 800 °C) em relação ao cermet ZEI/Ni ($\sim 10^{-4}\Omega \text{ cm}^2$ a 800 °C), o cátodo contribuiu de forma mais significativa para a resistência da célula. Assim, as medidas elétricas de meias células cátodo/eletrólito e de células unitárias são importantes para se avaliar o desempenho das mesmas e, consequentemente, da pilha. Esse estudo vai ao

encontro do que foi estudado nesta tese, pois o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ - CaZrO_3 apresentou uma menor resistência em relação ao NiO- CaZrO_3 e consequentemente, o cátodo contribuirá de forma mais significativa para a condutividade da célula.

Para a manganita de lantânio, o dopante mais comumente usado é o estrôncio porque seu tamanho coincide com o lantânio. O dopante Sr em $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0,5$) não aumenta a concentração de vacância de oxigênio, um fenômeno comum na maioria dos outros materiais de cátodo de perovskita estudados, mas sim oxida o íon de manganês de acordo com a equação 18.



Esta reação aumenta efetivamente a concentração de buracos eletrônicos e melhora a condutividade elétrica. A condutividade eletrônica de LSM apresenta um aumento linear com o aumento da concentração de Sr até um máximo de 50% molar (MINH; TAKAHASHI, 1995).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do estudo realizado de síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação em células a combustível de óxido sólido se obteve importantes considerações a respeito da utilização do eletrólito, ânodo e cátodo, são elas:

Eletrólito: Na análise de microscopia eletrônica de varredura, as amostras apresentaram um alto grau de densificação, esta característica é importante para materiais candidatos a uso como eletrólitos. Na dilatometria, ocorreu uma densificação entre 750-800 °C, chegando a uma retração de 8% nesta temperatura. Na análise de termogravimetria, na temperatura de 800 °C ocorreu uma perda de massa de 18%. Na Difração de Raios-X a estrutura perovskita para a fase do CaZrO_3 foi completamente formada a 800 °C e na espectroscopia de impedância na temperatura próxima a 800 °C indicou que as espécies condutoras, provavelmente, são ativadas termicamente por vacâncias de oxigênio e a energia de ativação foi de 0,90 eV, valor que foi ao encontro da literatura existente.

Para preparar o ânodo: Na análise de microscopia eletrônica de varredura, as amostras permitiram observar a formação de aglomerados, verificando que o material possui uma porosidade adequada para um ânodo. Na dilatometria, ocorreu uma densificação entre 750-800 °C, chegando a uma retração de 6% nesta temperatura. Na análise de termogravimetria, na temperatura de 800 °C ocorreu uma perda de massa de 13%. Na Difração de Raios-X, a estrutura perovskita para a fase do CaZrO_3 está completamente formada a 800 °C, bem como permanece os óxidos de níquel como uma segunda fase e na espectroscopia de impedância observou-se que o material composto NiO-CaZrO_3 , obteve um processo de condução mista, eletrônico e por vacância de oxigênio, com uma energia de ativação de 0,85 eV.

No cátodo: Na análise de microscopia eletrônica de varredura, as amostras permitiram observar a formação de aglomerados, verificando que o material possui

uma porosidade adequada para um cátodo. Na dilatometria, observou-se que há uma densificação que ocorreu entre 1000-1200 °C, chegando a uma retração de 5% nesta faixa de temperatura.

Na análise de termogravimetria, na temperatura de 800 °C ocorreu uma perda de massa de 10%. Na Difração de Raios-X, a estrutura perovskita para a fase LaSrMnO_3 está completamente formada a 800 °C, a 1200 °C houve uma importante mudança de fase, onde o CaZrO_3 , se apresentou em uma forma cúbica, fato esse, diferente da literatura, onde a forma cúbica é estabilizada a cima de 1900 °C, novos estudos devem ser realizados a esse respeito e na espectroscopia de impedância em relação ao compósito LSM/CaZrO₃, se observou mecanismos de condução a baixa temperatura. O LSM governa a condutividade mediante a geração de buracos eletrônicos com uma energia de ativação de 0,51 eV. Todos estes fenômenos indicam que os materiais investigados são apropriados para serem utilizados em materiais componentes de pilhas a combustível protônicas de altas temperaturas.

Percebe-se que todos os materiais sintetizados pelo método de combustão estudados possuem potencial para serem utilizados em uma célula SOFC. O CaZrO₃ foi utilizado em todas as propostas, pois com ele pode ocorrer uma menor expansão entre os materiais utilizados, onde, para trabalhos futuros, os três materiais poderão formar uma célula SOFC, visto que na temperatura de 800 °C o CaZrO₃ foi formado tanto no eletrólito, como no ânodo e no cátodo, a perda de massa e a retração ficaram próximas e o cátodo e o ânodo apresentaram uma porosidade considerável na análise de mev. Na EIE as análises apresentaram uma baixa energia de ativação e os materiais se demonstraram compatíveis, fato este essencial para a construção de uma adequada célula SOFC.

As espécies móveis em cada fase dos três componentes apresentaram vacâncias de oxigênio, condução de elétrons no compósito com NiO e buracos eletrônicos no cátodo.

REFERÊNCIAS

- AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 30, n. 1, p. 189–197, 2007.
- ANDRADE, T. F.; MUCCILLO, R. Effect of zinc oxide and boron oxide addition on the properties of yttrium-doped barium zirconate. **Ceramica**, SciELO Brasil, v. 57, n. 342, p. 244–253, 2011.
- AQUINO, F. et al. Characterization and thermal behavior of PrMO_3 (M= Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 47, n. 9, p. 2605–2609, 2012.
- ARIAS, A.; LEÓN, J. et al. Células a combustível de óxido sólido planares: processamento e avaliação do desempenho usando álcool como combustível. 2012.
- BANSAL, N. P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 158, n. 1, p. 148–153, 2006.
- BARROS, B. et al. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} (Luminescence and morphology of zinc aluminate doped with Eu^{3+} nanoparticles). **Cerâmica**, v. 51, p. 63–69, 2005.
- BATISTA, R.; MUCHILLO, E. Efeitos da adição do NiO na densificação e na condutividade elétrica da zircônia totalmente estabilizada com ítria. 2014.
- BAUERLE, J. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 30, n. 12, p. 2657–2670, 1969.
- BLUM, L. et al. Solid oxide fuel cell development at Forschungszentrum Juelich. **Fuel Cells**, Wiley Online Library, v. 7, n. 3, p. 204–210, 2007.
- CAPISTRANO, B. J. S. **Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados de células a combustível de óxidos sólidos**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- CHEN, S.; DENG, W.; SHEN, P. Stability of cubic ZrO_2 (10 mol.% Y_2O_3) when alloyed with NiO , Al_2O_3 or TiO_2 : implications to solid electrolytes and cermets. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 22, n. 2-3, p. 247–255, 1994.
- CHIBA, R. **Obtenção e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio para aplicação em células a combustível de óxido sólido**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005.
- CHIBA, R. et al. Aplicação do Método de Rietveld em Pós de Manganito de Lantânio Dopado com Estrôncio Calcinados em Diferentes Temperaturas. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19º**. [S.I.: s.n.], 2014. v. 21, p. 573–580.

CONCEIÇÃO, L. **Catodos a Base de Manganita de Lantânio Dopada com Estrôncio para Célula a Combustível de Óxido Sólido: Avaliação de Metodologias de Síntese e Caracterização.** 2008. Tese (Doutorado) — Tese de doutorado—Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

CONCEIÇÃO, L. da et al. Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO_3 powders. **Ceramics International**, Elsevier, v. 35, n. 4, p. 1683–1687, 2009.

COSTA, R. C. P. d. **Caracterização dos eletrocatalisadores LaMnO_3 , LaFeO_3 , $\text{LaFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{MnO}_3$ preparados por autocombustão assistida por microondas para cátodos de células a combustível do tipo SOFC.** Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of X-ray Diffraction. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, v. 25, n. 6, p. 394–395, 1957.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** [S.I.]: EdiPUCRS, 2007.

DUDEK, M. Usefulness of gel-casting method in the fabrication of nonstoichiometric CaZrO_3 -based electrolytes for high temperature application. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 44, n. 9, p. 1879–1888, 2009.

EXAME, R. **Nissan desenvolve célula de combustível baseada em etanol.** Junho 2016. [Http://exame.abril.com.br/negocios/nissan-desenvolve-celula-de-combustivel-baseada-em-etanol/](http://exame.abril.com.br/negocios/nissan-desenvolve-celula-de-combustivel-baseada-em-etanol/).

FIGUEIRAS, F. et al. Structural and magnetic study of self-doped $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{O}_y\text{MnO}_3$. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Elsevier, v. 272, p. 1753–1755, 2004.

FLORIO, D. D. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells). **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 50, n. 316, p. 275–290, 2004.

FONTANA, S. et al. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 171, n. 2, p. 652–662, 2007.

FUMO, D.; MORELLI, M.; SEGADAES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 31, n. 10, p. 1243–1255, 1996.

GARCIA, C.; BERTON, M. C. Síntese e caracterização de cerâmica protônica para aplicação em células a. **Journal of Exact Sciences**, v. 15, n. 1, 2009.

GAUDON, M. et al. Evaluation of a sol–gel process for the synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ cathodic multilayers for solid oxide fuel cells. **Journal of power sources**, Elsevier, v. 133, n. 2, p. 214–222, 2004.

GODOI, G. S.; SOUZA, D. P. F. de. Obtenção e caracterização térmica e elétrica de manganato de lantânio dopado com estrôncio (LSM) e céria-ítria (CY) e de compósitos LSM-CY. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Pedro - SP, 2005. p. 1–11.

GONÇALVES, J. F. et al. Síntese e caracterização de cromitas de lantâno dopadas com estrôncio pelo método de combustão: Influência da razão combustível/oxidante. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Joinville - SC - Brasil: [s.n.], 2012.

GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. **Annual review of materials research**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 33, n. 1, p. 91–128, 2003.

HUANG, Y.-H. et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 312, n. 5771, p. 254–257, 2006.

HWANG, C.-C. et al. Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO_2) powders by a dry route. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 132, n. 3, p. 229–238, 2006.

_____. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder—fluence of oxygen balance value. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 178, n. 1, p. 382–389, 2005.

IMASHUKU, S. et al. Effect of isovalent cation substitution on conductivity and microstructure of sintered yttrium-doped barium zirconate. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 490, n. 1, p. 672–676, 2010.

ITIKAWA, G.; MINEIRO, S.; NONO, M. Análise microestrutural de cerâmicas de manganita de lantâno dopadas com estrôncio. In: **5º Workshop em Engenharia e Ciências Espaciais**. [S.I.: s.n.], 2014.

JR, W. D. C. **Fundamentals of materials science and engineering**. [S.I.]: Wiley, 2001.

JÚNIOR, W. D. M. Caracterização de filmes de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015.

KIM, J.-D. et al. Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 143, n. 3, p. 379–389, 2001.

KOIRALA, R. et al. Effect of zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO_2 capture during extended operating cycles. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 50, p. 24804–24812, 2011.

LEITE, D. W. **Obtenção do cermet Ni-ZrO_2 por moagem de alta energia**. Tese (Doutorado).

LIMA, A. B. d. M. et al. Desenvolvimento de eletrodo FGM a base de Ni-zircônia para célula a combustível de sólido óxido. Universidade Federal de São Carlos, 2007.

LIN, H.-L. et al. Synthesis of BaCeO_3 powders by a fast aqueous citrate–nitrate process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 353, n. 11, p. 1188–1194, 2007.

LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. Artliber, 2014.

- LUND, H. Renewable energy strategies for sustainable development. **Energy**, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 912–919, 2007.
- MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. **History**, Citeseer, v. 1, n. 8, 2005.
- MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 72, p. 141–337, 2015.
- MALAVASI, L.; FISHER, C. A.; ISLAM, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 11, p. 4370–4387, 2010.
- MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. Combustion route to fine particle perovskite oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 102, n. 1, p. 267–276, 1993.
- MATSUSHIMA, T.; OHRI, H.; HIRAI, T. Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 111, n. 3, p. 315–321, 1998.
- MELO, E. B. d. Reação de redução de oxigênio sobre perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para células a combustível de óxido sólido (SOFC) . Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2010.
- MILEWSKI, J.; MILLER, A.; SAŁACIŃSKI, J. Off-design analysis of SOFC hybrid system. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 687–698, 2007.
- MINH, N. Q. Ceramic fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993.
- MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T. **Science and technology of ceramic fuel cells**. [S.I.]: Elsevier, 1995.
- MONTANARO, L. et al. Influence of Calcination Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of a Gel-Derived and Sintered 3 mol% Y-TZP Material. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 79, n. 4, p. 1034–1040, 1996.
- MUCCILLO, E. Condutores de íons oxigênio-uma breve revisão (Oxygen-ion conductors-a brief review). **Cerâmica**, v. 54, p. 129–144, 2008.
- NASCIMENTO, A.; MOHALLEM, N. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido (Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells). **Cerâmica**, v. 55, p. 46–52, 2009.
- OLIVEIRA, O. R. de. **Desenvolvimento de condutores protônicos cerâmicos para operação de células a combustível de óxido sólido com combustíveis metano e hidrogênio**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.
- PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; EKAMBARAM, S. Combustion synthesis. **Current opinion in solid state and materials science**, Elsevier, v. 2, n. 2, p. 158–165, 1997.

PEREIRA, L. M. **Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de LSCF para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária.** Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

PROFETI, L. P. R. et al. Efeito da adição de lantâno em catalisadores de Ni/ZrO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 35, n. 3, p. 510–516, 2012.

RAFFAELLE, R. et al. Transport anomalies in the high-temperature hopping conductivity and thermopower of Sr-doped La(Cr,Mn)O₃. **Physical Review B**, APS, v. 43, n. 10, p. 7991, 1991.

RIFKIN, J. A Economia do Hidrogênio—A Criação de Uma Nova Fonte de Energia e a Redistribuição do Poder na Terra. **São Paulo: M. Books do Brasil**, 2003.

RODRIGUES, R. et al. Características dos pós da mistura de manganito de lantâno dopado com estrôncio e zircônia estabilizada com ítria na formação do compósito LSM-YSZ. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **51º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Salvador - Ba, 2007.

SÁ, A. M. et al. Desenvolvimento de materiais catódicos para células a combustível de óxido sólido (SOFC). Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SATO, K.; NAITO, M.; ABE, H. Electrochemical and mechanical properties of solid oxide fuel cell Ni/YSZ anode fabricated from NiO/YSZ composite powder. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 1395, p. 876–883, 2011.

SCARABELOT, E. G. Síntese por combustão de óxidos de cério dopado com lantâno tendo em vista sua utilização como ânodo em célula a combustível de óxido sólido (SOFC). 2014.

SHAIKH, S. P.; MUCHTAR, A.; SOMALU, M. R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 51, p. 1–8, 2015.

SILVA, M. A. da et al. Desenvolvimento de protótipo de células a combustível do tipo óxido sólido com reforma direta. **Revista Matéria**, SciELO Brasil, v. 12, n. 1, p. 99–110, 2007.

SILVA, R. I. V. d. Síntese e caracterização da cerâmica de [BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}] para uso como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs). Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2016.

SILVA, W. J. da et al. Síntese de manganita de lantâno com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato. **Revista Matéria**, SciELO Brasil, v. 12, n. 1, p. 65–71, 2007.

SINGHAL, S. C.; DOKIYA, M. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI): Proceedings of the Sixth International Symposium. In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY. [S.I.], 1999.

SOARES, S. et al. Síntese de Perovskitas para células a combustível de óxido sólido. In: **International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells**. [S.I.: s.n.], 2008. v. 4.

- SOUSA, P. M. F. d. **Cerâmicos magnetoresistivos à base de manganês- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$** . Dissertação (Mestrado) — Universidade de Aveiro, 2010.
- SOUSA, V. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão**. São Paulo: Blucher Acadêmico, 2008.
- STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and sustainable energy reviews**, Elsevier, v. 6, n. 5, p. 433–455, 2002.
- STOCH, P. et al. Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO_3 . **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 32, n. 3, p. 665–670, 2012.
- SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Springer, v. 14, n. 7, p. 1125–1144, 2010.
- TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Quim. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1297–1305, 2009.
- TARRAGÓ, D. P.; MALFATTI, C. F.; SOUSA, V. Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 1$) visando sua aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC). In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. [S.I.: s.n.], 2010. p. 1613.
- TEKELI, S. The flexural strength, fracture toughness, hardness and densification behaviour of various amount of Al_2O_3 -doped 8YSCZ/ Al_2O_3 composites used as an electrolyte for solid oxide fuel cell. **Materials & design**, Elsevier, v. 27, n. 3, p. 230–235, 2006.
- VEIGA, F. C. T. et al. Study of the Evolution of Phase Calcium Aluminate through the Method for Polymeric Precursors C 12 A 7. In: **Materials Science Forum**. [S.I.: s.n.], 2015. v. 820.
- WEI, T. et al. $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ as anode material for LaGaO_3 -based solid oxide fuel cell. **Electrochemistry Communications**, Elsevier, v. 10, n. 9, p. 1369–1372, 2008.
- WILLIANS, M. **Fuel Cell Handbook**, US Department of Energy: West Virginia, EG&G Technical Services. [S.I.]: Inc, 2002.
- WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 140, n. 2, p. 280–296, 2005.
- WOODWARD, H. K. **A performance based, multi-process cost model for solid oxide fuel cells**. Tese (Doutorado) — Worcester Polytechnic Institute, 2003.
- XI, X.; KONDO, A.; NAITO, M. Preparation and characterization of Ni-YSZ composite electrode for solid oxide fuel cells by different co-precipitation routes. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 688, p. 1047–1052, 2016.
- YOSHITO, W. et al. Estudo de sinterabilidade do compósito de NiO-YSZ obtido pela rota de coprecipitação. 2014.
- ZHU, W.; DEEVI, S. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 362, n. 1, p. 228–239, 2003.

ZUO, C.; LIU, M.; LIU, M. Solid oxide fuel cells. In: **Sol-gel processing for conventional and alternative energy**. [S.l.]: Springer, 2012. p. 7–36.