



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

***SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE ÓXIDOS DE CÉRIO DOPADO COM  
LANTÂNIO TENDO EM VISTA SUA UTILIZAÇÃO COMO ÂNODO EM CÉLULA A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).***

Aluno: Evandro Garske Scarabelot

Matrícula: 00180915

Professora Orientadora: Vânia Caldas de Sousa

Julho de 2014

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu Deus em primeiro lugar e a minha família e amigos por estarem sempre ao meu lado me apoiando nos momentos difíceis desta conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Prof. Dra. Vânia, pela orientação e apoio dado a essa pesquisa.

Agradeço ao MSc. Diego P. Tarragó pela orientação e apoio dado também.

Aos meus pais, pelo carinho e amor incondicionais.

Aos brasileiros, que custearam meu curso de graduação.

Aos laboratórios Labiomat e Lacer por me proporcionar os meios e equipamentos necessários para a realização desse trabalho.

## SÚMARIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	06
ÍNDICE DE TABELAS .....	09
RESUMO.....	10
ABSTRACT .....	12
1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVO.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1. Células a combustível .....	16
3.1.1. Histórico .....	16
3.1.2. Princípio de funcionamento.....	17
3.1.3. Cogeração de energia em uma SOFC.....	18
3.2. Tipos de células a combustível.....	19
3.3. Células a combustível do tipo óxido sólido.....	20
3.3.1. Funcionamento e reações em uma SOFC.....	21
3.3.2. Tipos de SOFC's.....	22
3.3.3. Componentes de uma SOFC.....	24
3.3.4. Vantagens e desvantagens de uma SOFC .....	27
3.4. Síntese por combustão de solução sólida .....	28
3.5. Ânodos para um SOFC .....	31
3.6. Defeitos na rede cristalina .....	33
3.6.1. Tipos de defeitos na rede cristalina.....	34
3.6.2. Defeitos pontuais na rede cristalina .....	34
3.6.3. Notação de Kroger-Vink.....	35
3.6.4. Aplicação da notação de Kroger-Vink .....	36
3.6.5. Defeitos planares, lineares e volumétricos.....	36
3.7. Estruturas cristalinas utilizadas em uma SOFC .....	37
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40

4.1. Materiais.....	40
4.1.1. Cálculos para síntese do pó (Laceo3). ....	41
4.1.2 Parte prática da síntese do pó (Laceo3). ....	42
4.2. Caracterização dos pós .....	44
4.2.1. Análise das fases. ....	45
4.2.2. Análise da área superficial específica .....	45
4.2.3. Análise termogravimétrica .....	46
4.2.4. Morfologia dos pós.....	46
4.3. Calcinação dos pós .....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1. Análise da fase e da morfologia sintetizadas .....	48
5.1.1. Análise por Raios X das amostras sintetizadas .....	48
5.1.1.1. A Influência do excesso de combustível.....	48
5.1.2. Análise pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) .....	53
5.2. BET (Área superficial específica) .....	56
5.3. Análise termogravimétrica .....	58
5.4. Análise da fase e da morfologia após calcinação.....	59
5.4.1. Análise por Raios X.....	59
5.4.2. Análise pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) .....	62
5.4.3. BET após a calcinação .....	64
5.5. Comparações das diferentes proporções estequiométricas de cério dopado com lantânio. ....	65
5.6. Comparações Da Utilização Dos Diferentes Combustíveis. ....	67
6. CONCLUSÕES .....	69
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária .....	17
Figura 3.2: Desenho Esquemático de um empilhamento de células unitárias para a formação de uma pilha .....	18
Figura 3.3: Cogeração de uma SOFC com uma turbina a Gás.....	18
Figura 3.4: Principais tipos de CaC e suas reações eletroquímicas.....	19
Figura 3.5: Descrição do transporte dos íons de Oxigênio numa SOFC .....	21
Figura 3.6: Desenho de dois sistemas de SOFC's, tubular e outro planar .....	23
Figura 3.7: Fotos dimensionais de uma SOFC tubular em série .....	23
Figura 3.8: Fotos dimensionais de uma SOFC planar em série (b).....	23
Figura 3.9: Fotos do funcionamento interno de uma SOFC .....	24
Figura 3.10: Fotos do funcionamento interno de uma SOFC, com indicação do ânodo. ....	25
Figura 3.11: Fotos de uma SOFC com indicação dos interconectores da célula. ....	26
Figura 3.12: Gráfico de emissão e eficiência energética de uma SOFC com outros tipos de geração distribuída .....	27
Figura 3.13: Reação de uma síntese por combustão de solução. ....	30
Figura 3.14: Condutividade iônica em função do teor de dopantes, medida á temperatura próxima de 200°C .....	32
Figura 3.15: Representação esquemática da estrutura fluorita para CeO <sub>2</sub> .....	33
Figura 3.16: Descrição modelo para a notação KROGER-VINK.....	35
Figura 3.17: Estrutura cristalina tipo Perovskita. ....	38
Figura 3.18: Estrutura cristalina tipo Aurivillius. ....	38
Figura 4.1: Equipamentos usados para a síntese: (a) Becker de 50 ml, (b) Agitador magnético, (c) Balão de 1L de boca Larga e (d) Termostato com a manta térmica...	43
Figura 4.2: Fluxograma da síntese por combustão. ....	43
Figura 4.3: Principais etapas da síntese por combustão utilizando ureia como combustível. ....	44
Figura 4.4: Principais etapas da síntese por combustão utilizando sacarose como combustível. ....	44
Figura 5.1: Difractogramas dos pós como sintetizados, segundo o teor de lantânio, com excesso de 200% de ureia. ....	49

Figura 5.2: Difrátogramas sobrepostos dos pós sintetizados, com excesso de 200% de ureia.Com o teor de dopante indicado. . . . .	49
Figura 5.3: Difrátogramas dos pós como sintetizados, segundo o teor de lantânio, com excesso de 200% de sacarose como combustível. . . . .	50
Figura 5.4: Difrátogramas sobrepostos dos pós sintetizados, utilizando 200% de sacarose.Com o teor de dopante indicado. . . . .	50
Figura 5.5: Difrátogramas dos pós como sintetizados, segundo o teor de lantânio, com excesso de 200% de sacarose. . . . .	51
Figura 5.6: Difrátogramas sobrepostos dos pós sintetizados, com excesso de 200% de sacarose.Com o teor de dopante indicado. . . . .	52
Figura 5.7: Fotos dos pós sintetizados, usando ureia como combustível, com 10 % de lantânio. (a) com excesso de 200% de ureia e (b) com excesso de 100% de ureia. . . . .	53
Figura 5.8: Fotos dos pós sintetizados, usando ureia como combustível, com 10 % de lantânio. . . . .	53
Figura 5.9: Micrografia (do MEV) dos pós sintetizados, usando 100% de excesso de sacarose, sem calcinação Contendo 10 % de lantânio. (a) com ampliação de 3000x e (b) com ampliação de 5000x. . . . .	54
Figura 5.10: Micrografia (do MEV) dos pós sintetizados, usando 100% de excesso de sacarose, sem calcinação Contendo 20 % de lantânio. (a) com ampliação de 3000x e (b) com ampliação de 5000x. (a) com excesso de 200% de ureia e (b) com excesso de 100% de ureia. . . . .	54
Figura 5.11: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 100% sacarose dopados com 30 % de lantânio. (a) Com ampliação de 3000x e (b) Com ampliação de 5000x. . . . .	55
Figura 5.12: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 200% de ureia dopados com 10 % de lantânio. (a) ampliado 3000x e (b) ampliado 5000x. . . . .	55
Figura 5.13: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 200% de ureia dopados com 20 % de lantânio. (a) ampliado 3000x e (b) ampliado 5000x. . . . .	56
Figura 5.14: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 200% de ureia	

dopados com 20 % de lantânio. (a) ampliado 3000x e (b) ampliado 5000x. ....	56
Figura 5.15: TGA e Derivada das amostras contendo um excesso de 200% de ureia e com o teor de dopante indicado no gráfico. (a) TGA e (b) Derivada. ....	58
Figura 5.16: TGA e Derivada das amostras contendo um excesso de 200% de ureia e com o teor de dopante indicado no gráfico. (a) TGA e (b) Derivada. ....	58
Figura 5.17: Difrátogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 200% de ureia. ....	60
Figura 5.18: Difrátogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 200% de ureia. ....	60
Figura 5.19: Difrátogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 100% de sacarose. ....	61
Figura 5.20: Difrátogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 100% de sacarose . ....	61
Figura 5.21: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra com excesso de 200% de ureia e 20% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x. ....	62
Figura 5.22: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra com excesso de 200% de ureia e 30% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x. ....	63
Figura 5.23: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra da amostra com excesso de 100% de sacarose e 20% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x. ....	63
Figura 5.24: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra com excesso de 100% de sacarose e 30% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x.....	63
Figura 5.25: Fotos tiras dos pós após a síntese por combustão. Figuras (a) com um excesso de ureia de 200% e (b) com um excesso de sacarose de 100%.. ....	66
Figura 5.26: Fotos tiras dos pós após a calcinação. Figuras (a) com um excesso de ureia de 200% e (b) com um excesso de sacarose de 100%. ....	66

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação entre elementos químicos, suas valências e sua função na reação. ....	29
Tabela 3.2: Principais materiais utilizados como ânodo em uma SOFC .....	31
Tabela 3.3: Algumas propriedades físicas do óxido de cério .....	32
Tabela 4.1: Matérias primas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho ....	40
Tabela 4.2: Massa molar dos Elementos do pó formado .....	41
Tabela 4.3: Amostras nas devidas proporções utilizadas. ....	42
Tabela 5.1: Área superficial Especifica das amostras antes da calcinação .....	57
Tabela 5.2: Diâmetro esférico das partículas antes da calcinação. ....	57
Tabela 5.3: Área superficial Especifica das amostras antes da calcinação .....	64
Tabela 5.4: Diâmetro esférico das partículas antes da calcinação. ....	64

## RESUMO

O trabalho em questão tem como foco principal em utilizar a síntese por combustão para obter o óxido de cério dopado com óxido de lantânio com características e propriedades adequadas para sua utilização futura como um ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC).

As células a combustível são dispositivos que convertem eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade; essencialmente, uma bateria que não para de fornecer corrente elétrica por causa da sua contínua alimentação externa de combustível. As principais funções do ânodo em uma célula a combustível são: prover sítios para reações eletroquímicas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito, permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface do eletrodo com o eletrólito, assim como transportar para o interconector os elétrons que são gerados nas reações eletroquímicas.

Para a obtenção deste óxido para uso como ânodo de uma SOFC, foi proposto utilizar a síntese por combustão de solução, por ser um método simples, e econômico em termos de energia e tempo na sua realização além de possibilitar a obtenção de pós em escala manométrica, com elevada área superficial mantendo a homogeneidade química.

Logo, nesse trabalho, a síntese de combustão foi utilizada para obter o óxido de cério dopado com lantânio ( $\text{LaCeO}_3$ ) variando as proporções estequiométricas desses óxidos (cério e lantânio) e os combustíveis utilizados (ureia e sacarose). No processo de síntese foram utilizados nitratos de cério e lantânio como reagentes oxidantes e ureia e sacarose como reagentes redutores (combustível). Após síntese os pós foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e BET.

Portanto, com este trabalho, foi possível concluir que o método de síntese de combustão permite a obtenção do óxido de cério dopado com óxido de lantânio, monofásico, após adicionar 200% de excesso de ureia e 100 % de sacarose. Também, foi observado que a utilização da sacarose favorece a obtenção de pós com menor tamanho de partícula e maior área superficial específica, além de formar aglomerados com aspecto na forma de esponja que permite maior porosidade. Características estas, que podem favorecer a sua utilização como ânodo em células

a combustível óxido sólido.

**Palavras chaves:** célula a combustível de óxido sólido (SOFC), ânodo, lantânio, cério, energia elétrica, pós-cerâmicos, síntese por combustão.

## ABSTRACT

The work mainly focus to used in the combustion synthesis for cerium oxide doped with lanthanum oxide with characteristics and properties suitable for future use as an anode of a fuel cell solid oxide (SOFC).

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical fuel into electricity; essentially a battery for providing uninterruptedly electrical current due to the continuous external supply of fuel. The main functions of the anode in a fuel cell is providing sites for electrochemical reactions of oxidation of the fuel gas ions from the electrolyte, allow diffusion of the fuel gas to the reactive sites of the electrode interface with the electrolyte, as well as transporting interconnector to the electrons that are generated in the electrochemical reactions.

In order to obtain this oxide for use as the anode of a SOFC, was proposed using the combustion synthesis solution, being a simple and economical in terms of energy and time on their achievement, besides allowing obtaining powders gauge scale with high surface area while maintaining chemical homogeneity.

Thus, in this work, the combustion synthesis was used to obtain cerium oxide doped with lanthanum ( $\text{LaCeO}_3$ ) varying the stoichiometric ratios of these oxides (cerium and lanthanum) and fuels (urea and sucrose). In the synthesis process of cerium and lanthanum nitrate as oxidizing, reagents such as sucrose, and urea and reducing reagents (fuel) were used. After synthesis the powders were characterized by the techniques of X-ray Diffraction, Scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and BET.

Therefore, was concluded that the combustion synthesis method allows obtaining cerium oxide doped with lanthanum oxide phase, after adding 200% excess of urea and 100% sucrose. It was also observed that the use of sucrose favors the obtaining powders with smaller particle size and higher specific surface area, and form agglomerates aspect in the form of sponge that allows greater porosity. These characteristics, which may encourage its use as an anode in solid oxide fuel cells.

**Key words:** post-ceramic solid oxide cell (SOFC) anode, lanthanum, cerium, electric power, combustion synthesis.

## 1. INTRODUÇÃO

Por muitos anos se tem trabalhado na confecção de materiais ou dispositivos transdutores, ou seja, dispositivos que transformam um tipo de energia em outro. E é nesse contexto que entram as células a combustível de óxido sólido (SOFC), que convertem energia química diretamente em energia elétrica.

As células a combustível são dispositivos que convertem eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade; é essencialmente, uma bateria que não para de fornecer corrente elétrica por causa da contínua alimentação externa de combustível [1]. Importante, ressaltar que elas convertem energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot [4].

As principais funções do ânodo desse componente são: prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito, permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e por fim transportar para o interconector os elétrons que são gerados nas reações eletroquímicas [1,2].

Diversos materiais têm sido desenvolvidos e utilizados para serem utilizados como ânodos, tais como: Compósitos cerâmica-metal, tipicamente à base de Ni, tal como o compósito  $ZrO_2$ : 8 mol%  $Y_2O_3$ -Ni e compósitos porosos de  $Al_2O_3$ -Ni ou  $TiO_2$ -Ni os quais têm sido usados com uma fina camada interfacial de Ni-ZEI- $CeO_2$  entre o ânodo e o eletrólito [5]. Os compósitos à base de Ni apresentam problemas relacionados à baixa tolerância ao enxofre e, principalmente, à deposição de carbono na superfície do metal para combustíveis hidrocarbonetos. Esta deposição superficial de carbono leva à formação de camadas de grafite nas partículas de Ni e resulta na destruição do ânodo. Tem-se observado que a céria adicionada ao óxido de zircônio tende a melhorar o desempenho do eletrodo, pois tem uma boa atividade catalítica para a oxidação do combustível, sem promover a formação de carbono. Além disso, a céria é adicionada como catalisadora para a oxidação do combustível e também por apresentar condutividade mista na sua forma reduzida, que permite a transferência dos íons oxigênio do eletrólito para a superfície catalítica e auxilia os processos de transferência de carga no contorno de fase tripla [6]. Outra vantagem de utilizar cerâmicas baseadas em óxido de cério ( $CeO_2$ ), provem da temperatura de

uso desta, na célula a combustível, que seria abaixo da atual que é de 1000°C, o que geraria vários benefícios, desde a escolha de uma maior gama de materiais para eletrodos e interconectores da célula, além é claro, da diminuição com gastos energéticos em seu funcionamento.

Vale ressaltar que o dióxido de cério puro é um mau condutor iônico ( $\alpha_{700^{\circ}\text{C}} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ). Contudo com a substituição dos íons  $\text{Ce}^{4+}$  por outros íons de menor valência, os valores de condutividade iônica aumentam consideravelmente. Na literatura há relatos de céria dopada com alguns íons lantanídeos ou ainda alcalinos terrosos. Logo, a aplicação do íon de lantânio, que apresenta valência 3+ e condutividades térmica e elétricas de 13,5 W/(m·K) e  $1,26 \times 10^6 \text{ S/m}$  respectivamente, possibilitará a formação de defeitos eletrônicos que favorecem a condutividade além de apresentar coeficiente de expansão térmica compatível com eletrólitos a base de zircônia estabilizada com 8% de ítria, usados neste tipo de células.

Um dos métodos de síntese de pós, muito utilizado, é o por combustão de solução que é um método simples visto que se tem uma grande economia de energia e tempo para sua realização, além de não requerer equipamentos especiais (apenas recipientes pirex, cápsulas de porcelanas, alguns nitratos e um composto orgânico como combustível), sendo ainda eficiente energeticamente, pois uma vez iniciado a reação, não se necessita de uma fonte externa de energia para a sua continuidade. 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 aplicada no estudo em questão [3].

Portanto nesse trabalho será abordado o uso da síntese por combustão para obtenção de pós ou óxidos, com as características adequadas para ser utilizado como ânodo em uma célula a combustível de óxido sólido. No processo de síntese foram utilizados nitratos de cério e lantânio como reagentes oxidantes e ureia e sacarose como reagentes redutores (combustível) variando as proporções estequiométricas desses reagentes para fins comparacionais.

## 2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho consiste em utilizar o método de síntese por combustão para obter o óxido de cério dopado com óxido de lantânio com características e propriedades adequadas para sua utilização como um ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido. As metas específicas para obtenção e processamento dos materiais são:

- Obter o óxido de cério dopado com diferentes proporções de lantânio pelo método de síntese por combustão, variando a concentração e o tipo de combustível.
- Identificar as fases obtidas após síntese por combustão assim como após a calcinação, utilizando a técnica de difração por Raios X.
- Determinação da área superficial específica das partículas pela técnica de BET (Teoria de Adsorção Multimolecular) com e sem calcinação;
- Análise térmica dos pós obtidos da síntese pela técnica de TGA (análise termogravimétrica) para análise da perda de massa relativa em função da temperatura;
- Análise da microestrutura utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV).
- Verificar o efeito da adição de diferentes combustíveis, assim como a proporção de dopante utilizado, sobre a formação do óxido de cério, tamanho das partículas, área superficial específica e microestrutura.

### **3. Revisão Bibliográfica.**

#### **3.1 Células a combustível.**

##### **3.1.1 Histórico.**

A história das Células a combustível começou no século XIX, mais precisamente em 1839, quando o britânico Sir William Robert Grove descobriu que ao realizar o experimento com dois eletrodos de platina em uma solução de ácido sulfúrico num recipiente contendo hidrogênio e oxigênio, surgia uma corrente elétrica entre os dois eletrodos assim como a quantidade de água gerada ia aumentando no recipiente com os gases. Nesse momento Grove acabou de criar a primeira célula a combustível da história. Nos anos seguintes os experimentos nesse ramo vem sendo aperfeiçoados e estudados. Mas, até 1958, quando Francis Thomas Bacon desenvolveu um sistema de SOFC a hidróxido de potássio (KOH) que atraiu a atenção de uma empresa do ramo de energia que o adaptou para o programa Apollo da NASA, ainda não se pensava a sério na utilização das SOFC's em larga escala [7,8].

Em 1893, na Alemanha, Friedrich Wilhelm Ostwald, conseguiu determinar empiricamente a relação entre os principais componentes da célula a combustível, desde os eletrodos e eletrólito até aos agentes oxidantes e redutores assim como os ânions e cátions que participavam das reações eletroquímicas [9].

Em meados do século XX, o suíço Emil Baur realizou uma série de experimentos incluindo a primeira SOFC de carbonato fundido assim como os primeiros estudos com eletrólitos sólidos para célula a alta temperatura. Estudos realizados nessa época visavam a busca de eletrólitos mais gerenciáveis do que os eletrólitos fundidos. [7,10]

Como o passar dos anos os estudos se expandiram para células que utilizavam ácido fosfórico e carbonatos fundidos como eletrólito, assim como células de óxido sólido de alta temperatura (que operavam a 1000°C) e as células de membrana polimérica hidratada de baixa temperatura. Mas as pesquisas continuavam por eletrodos com maior área superficial e menor deterioração, aumentando assim o tempo de vida útil e o desempenho da célula [9].

No final da década de 70 iniciaram-se as pesquisas e estudos em células a combustível no Brasil. Mas somente em 2001 que uma unidade de geração estacio-

naria foi importada e instalada no estado do Paraná, sendo ainda a primeira célula a combustível comercial em operação na América Latina, com capacidade de 200 kW de potência. Já em 2009, mais precisamente no estado de São Paulo, foi posto em circulação o primeiro ônibus movido por uma célula a combustível, sendo ainda instalado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio para seu pleno funcionamento. Como vimos esse ramo de produção energética é novo e pouco difundido pela mídia, e no Brasil existe há poucos anos, entretanto é um método muito eficiente e eficaz de geração de energia como veremos a seguir [11].

### 3.1.2 Princípio de funcionamento.

As células a combustível nada mais é que um transdutor eletroquímico, de operação contínua, convertendo energia química em trabalho elétrico e calor. A composição, de uma célula unitária se baseia em três componentes básicos: ânodo, cátodo e eletrólito [10]. Na Figura 1 pode-se observar esquematicamente a operação de uma célula a combustível.

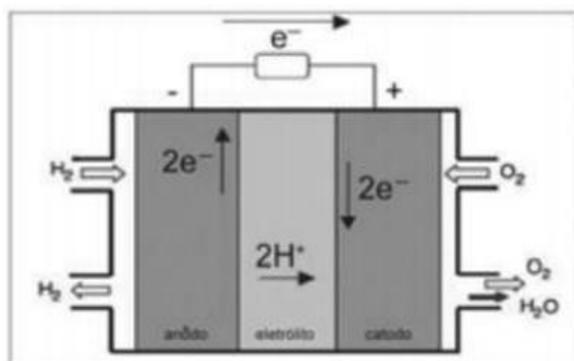


Figura 3.1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária [12].

Vale ressaltar que ela opera sob elevada eficiência energética, pois converte diretamente energia química em energia elétrica, sem ter, por exemplo, as perdas das conversões da energia química que vemos nos combustíveis fósseis, que geram primeiramente energia térmica para posterior conversão de energia elétrica [5,6]. Nesse processo todo, para elevarmos a potência dela, deve-se fazer a interconexão entre as células a combustível unitárias, sendo portanto necessário um interconector para a ligação elétrica assim como um selante para manter o conjunto lacrado hermeticamente (Figura 2) [13].

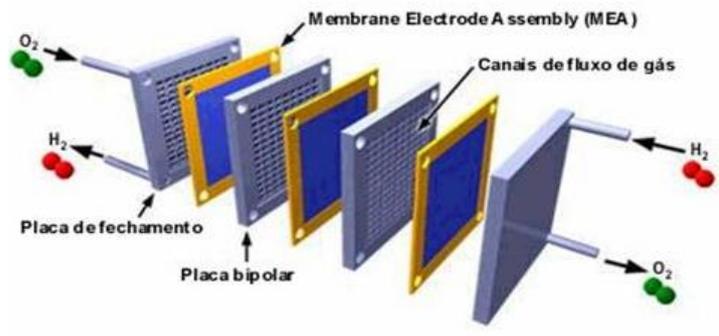


Figura 3.2: Desenho Esquemático de um empilhamento de células unitárias para a formação de uma pilha [14].

De uma maneira mais simplificada, pode-se dizer que as células a combustível funcionam similarmente a uma bateria, mas, no entanto sua energia não fica armazenada em seus componentes, mas sim se observa um abastecimento contínuo de um dado combustível (por exemplo, o Hidrogênio), no ânodo, e um oxidante (o ar que contém  $O_2$ ) no cátodo. Assim sendo o trabalho fornecido pelas reações químicas que ocorrem na célula não consomem os componentes desta, que converte energia química em energia elétrica mais calor [7,15,16].

### 3.1.3 Cogeração de energia de uma SOFC

Nesse contexto energético, o calor excedente pode ser utilizado para geração de energia, mais precisamente na cogeração das células a combustível, aumentando assim sua eficiência como um todo. Sendo assim, é de grande importância a utilização desse mecanismo para as células a combustível que operam em altas temperaturas [17,18]. Tal exemplo é o aquecimento da água gerada nas células, para movimentação de turbinas a gás. Com a utilização dessa cogeração é possível atingir uma eficiência acima de 80% [19,20]

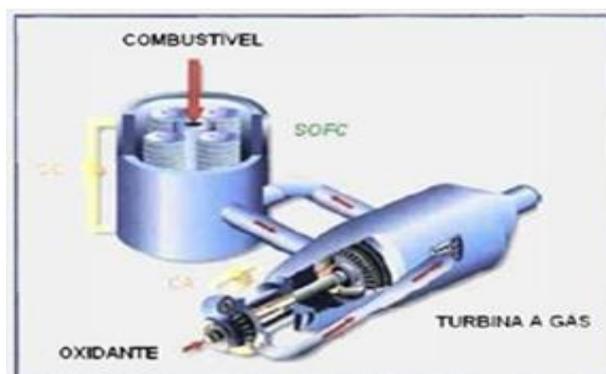


Figura 3.3: Cogeração de uma SOFC com uma turbina a gás [21].

### 3.2 Tipos de Células a combustível.

Usualmente as pilhas a combustível são classificadas pelo seu eletrólito, sendo que este está diretamente relacionado a temperatura de operação assim como o tipo de configuração da pilha em geral. Pilhas a combustível de baixa temperatura, aquelas que trabalham a temperaturas inferiores a 250°C, são as seguintes: a alcalina (AFC), a de membrana polimérica (PEMFC), a de metanol direto (DMFC) e a de ácido fosfórico (PAFC). Já as pilhas que trabalham a altas temperaturas, com gradiente de 550 a 1000°C, são de dois tipos, a pilha a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a pilha a combustível de óxido sólido (SOFC), sendo esta última a que será abordada ao longo do trabalho [20,22]. Logo abaixo veremos uma relação dos vários tipos de células a combustível.

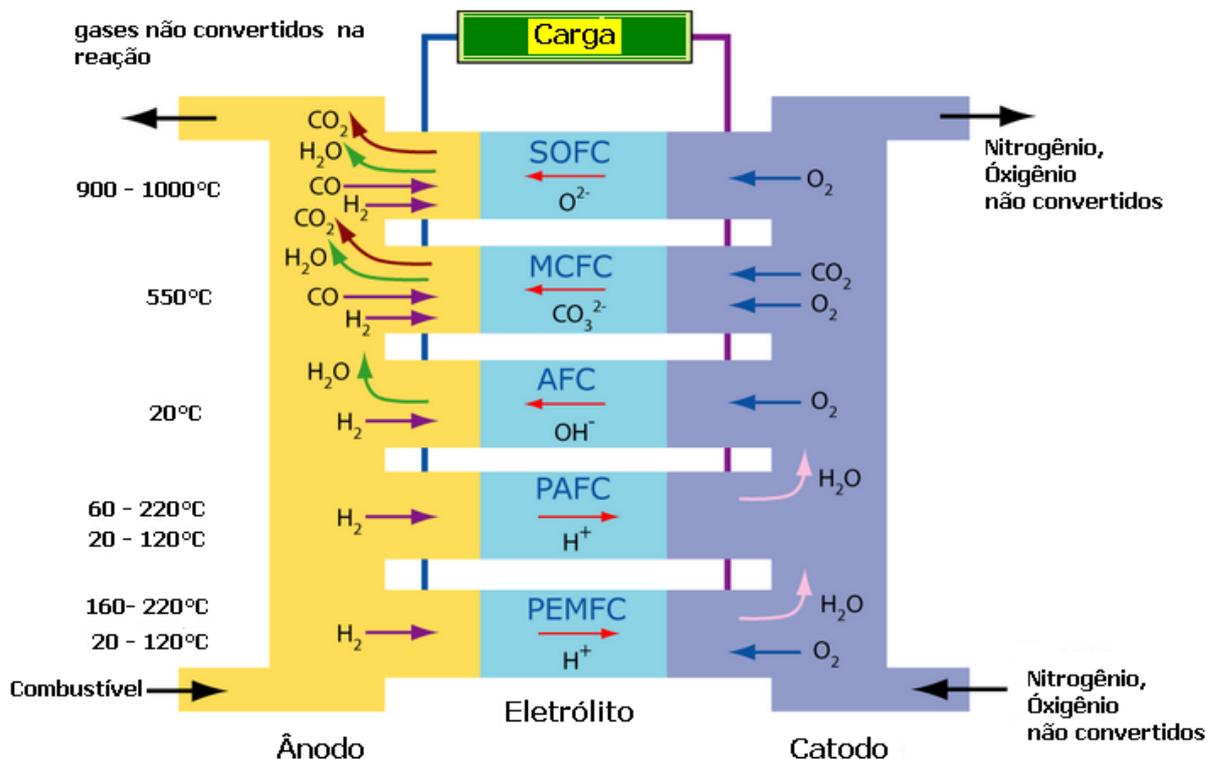


Figura 3.4: Principais tipos de CaC e suas reações eletroquímicas [23].

### **3.3 Células a Combustível do tipo Óxido Sólido.**

Uma das características de grande importância nas SOFC's está no fato desta ter como produto das reações a formação de água, ajudando em muito na baixa emissão de poluentes, além e claro de sua alta eficiência como célula híbrida, na cogeração de energia elétrica, quando comparado com outros mecanismos de geração de energia (como por exemplo o motor a combustão) [18].

As SOFC's são constituídas por pelo menos cinco fases e/ou componentes, tais como: combustível, ânodo, cátodo, eletrólito e interconectores elétricos. Como foi visto em tópicos anteriores para se obter a eficiência das células a combustível devemos considerar também a entalpia molar de formação da água, ou seja o calor de combustão envolvido nas reações. A eficiência então pode ser calculada como sendo a razão entre a energia livre dessa reação pelo calor de combustão [10,17].

A SOFC é um tipo de célula a combustível definido pelo uso de um material de óxido sólido como eletrólito, de forma a conduzir os íons negativos de oxigênio do cátodo para o ânodo. Além e claro de ter uma temperatura de funcionamento relativamente alta, em torno de 500 a 1000°C. Um dos fatores que se utilizam altas temperaturas, é que temos menores perdas quando em operação, pois as polarizações podem ser mais expressivas em temperaturas menores, tendo assim maior atividade nos eletrodos favorecendo a cinética das reações químicas e melhorando ainda a condutividade dos componentes e favorecendo a troca gasosa [24,25].

#### **3.3.1 Funcionamento e reações de uma SOFC.**

O funcionamento de uma Célula a combustível de óxido sólido, tendo como combustível o hidrogênio (H<sub>2</sub>) e ar (O<sub>2</sub>) pode ser demonstrado na figura 07. Na figura podem ser visto dois eletrodos sólidos porosos permeados pelos gases que conduzem os elétrons e catalisam as reações químicas, sendo estes separados por um eletrólito cerâmico denso e condutor de íons O<sup>-2</sup> [26].

### CaC de Eletrólito Óxido Sólido (SOFC)

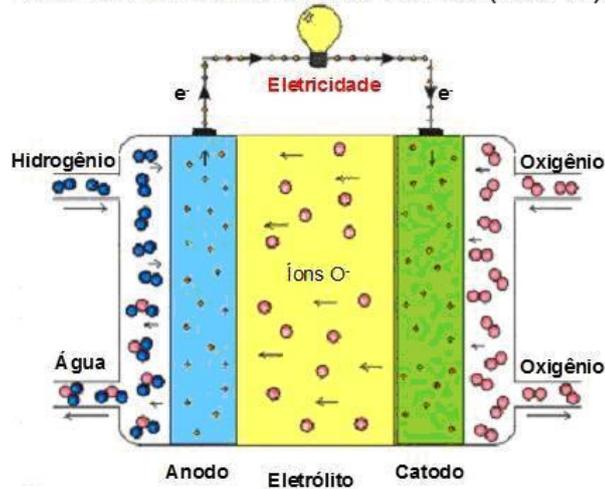
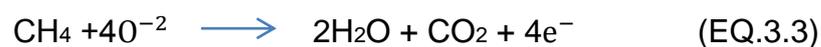
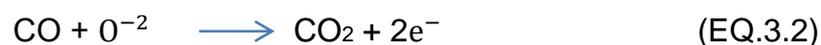
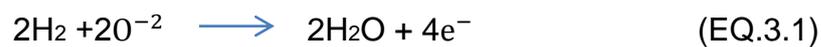


Figura 3.5: Descrição do transporte dos íons de Oxigênio numa SOFC [27].

Os elétrons liberados para o circuito podem ser descritos nas reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo (Eq.4, Eq.5 e Eq.6), vale lembrar que os elétrons das reações levam em conta o combustível como sendo puro, ocorrendo assim variações caso haja impurezas (tal como CO ou gás natural).

#### Reações no Ânodo



#### Reações no Cátodo



Como se pode observar, nos cálculos realizados, foi considerado a utilização de uma abordagem de equilíbrio, ou seja, a corrente que passa pela célula é infinitesimal, e a reação ocorre pela passagem de carga (elétrons) pelos eletrodos, cátodo e ânodo. Sendo o Cátodo, o eletrodo no qual ocorre redução (ganho de elétrons). Sendo ainda este o polo positivo da célula. Já o Ânodo é o eletrodo no qual há oxi-

dação (perda de elétrons). E é o polo negativo da célula. Tendo sempre em mente que os elétrons saem do ânodo (polo negativo) e entram no cátodo (polo positivo) da célula [26].

As SOFC's como já visto anteriormente, podem ser usadas numa vasta variedade de aplicações, desde unidades auxiliares de geração de eletricidade em veículos ate como fontes de alimentação estacionaria, tendo potencias que variam de 100 W a 2000 MW. Foi visto também que quando esta trabalha em altas temperaturas, podem-se utilizar aparelhos de recuperação de calor em maquinas térmicas ou ainda com sistemas de cogeração. Outras vantagens de utilizar esse tipo de célula, é de não apresentar um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos, pois neste caso, é utilizado um eletrólito a base de óxido sólido, que é mais estável, além de apresentar uma maior facilidade de manuseio, quando comparados com as pilhas a combustível de carbonato fundido (MCFC), que por trabalharem com eletrólito fundido podem apresentar problemas de vazamento. É claro que as SOFC tem algumas desvantagens, apresentadas pela sua temperatura de operação, como, a menor tolerância a ciclos térmicos assim como a dificuldade de encontrar materiais adequados que apresentem propriedades térmicas compatíveis e estabilidade química e mecânica, para operar a altas temperaturas [28,29].

### **3.3.2 Tipos de SOFC's**

Com relação ao seu formato, pode-se citar dois tipos de células, a tubular e a planar retangular [30,22]. A primeira, a tubular, foi desenvolvida pela Siemens-Westinghouse, e nela há uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante para vedá-la. Essa pilha consiste basicamente de um tubo cerâmico, o cátodo, que e utilizado como suporte. Esses tubos são conformados, prensados e então sinterizados, já os outros componentes da pilha são depositados, sobre esse tubo, na forma de filmes finos, normalmente se utiliza a técnica de deposição eletroquímica de vapor [28,29].

Já o formato planar retangular se destaca entre esses dois por ser mais eficiente e o mais barato, contudo tem a desvantagem da ocorrência de trincas, quando comparado ao outro. Tendo essa causa nos ciclos térmicos da pilha, gerados pe-

lo coeficiente de expansão térmica entre os materiais dos interconectores e do eletrólito, resultando em trincas na região de vedação. Seus interconectores são fabricados com cerâmicas ou ligas metálicas resistentes ao calor [31,32,33].

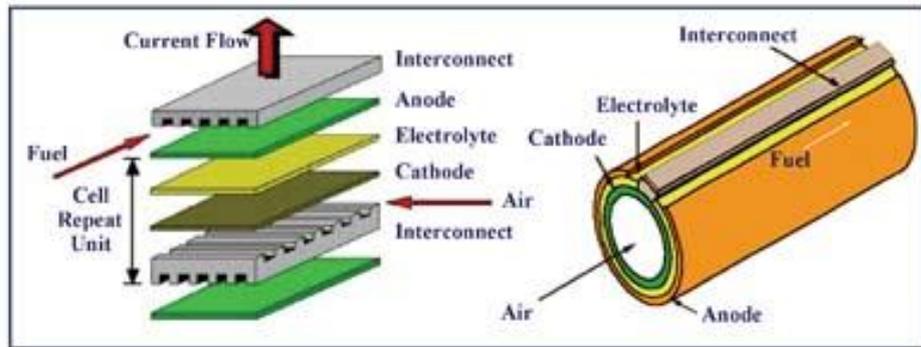


Figura 3.6: Desenho de dois sistemas de SOFC's, um tubular e outro planar [33].

Vale ressaltar que uma para fins operacionais se usam as células interligadas em série, para assim aumentar sua potência de uso, sendo assim conhecidas como "pilhas de SOFC's".

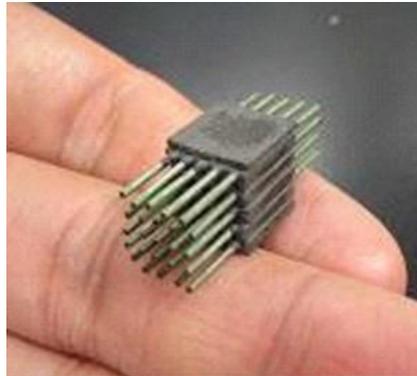


Figura 3.7: Fotos dimensionais de uma SOFC tubular em série [34].



Figura 3.8: Fotos dimensionais de uma SOFC planar em série [35].

### 3.3.3 Componentes de uma SOFC.

Já com relação a sua constituição, de uma célula a combustível de óxido sólido, pode-se destacar que esta se compõe por cinco componentes principais: Combustível, ânodo, eletrólito, cátodo e os interconectores que provem a ligação entre as várias células da pilha, assim como um selante para manter o conjunto lacrado. Desses cinco componentes, três são cerâmicas, possuindo uma dimensão de alguns milímetros de espessura (como vistos nas figuras 3.7 e 3.8). Em relação a uma célula a combustível de óxido sólido os materiais cerâmicos nela contido só se tornam ativos eletricamente e ionicamente quando atingem temperaturas muito altas, que variam entre 500 e 1000°C.

O cátodo, comumente conhecido como eletrodo de ar consiste de uma fina camada cerâmica com poros onde acontece a redução do oxigênio. Como pode ser visto na figura 3.9, as reduções do oxigênio em seu respectivo íon ( $O^{2-}$ ) ocorrem no cátodo. Assim, nesse eletrodo os íons de hidrogênio podem se difundir através do eletrólito de óxido sólido em direção ao cátodo, onde vão oxidar eletroquimicamente o combustível. Essa reação da origem a dois elétrons mais água e calor, como pode ser observado na Figura 3.9 abaixo [5,41].

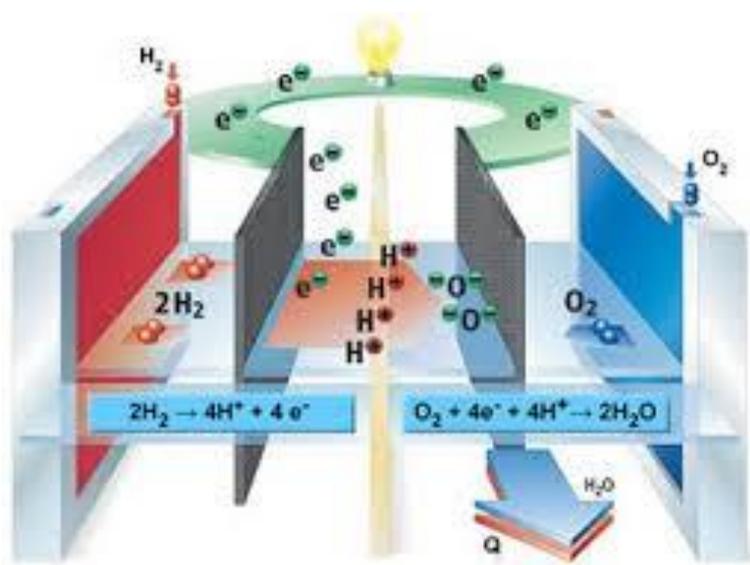


Figura 3.9: Demonstração do funcionamento interno de uma SOFC [36].

Por fim, as pesquisas recentes nesse campo buscam novos materiais catódicos que apresentem alta atividade catalítica a temperaturas inferiores das atuais,

ou seja, temperaturas menores que 800°C, assim como alta condutividade elétrica e iônica.

Outra componente de grande importância numa célula a combustível é o eletrólito. 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 eletroquímica envolvida nas reações assim como a temperatura de operação da célula.

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.

Contudo o uso de altas temperaturas nos dispositivos SOFC tem feito que estudos recentes começassem a desenvolver novos projetos com materiais condutores iônicos, cerâmicos, que pudessem ser utilizados em temperaturas mais amenas.

Mais um componente, importante numa célula a combustível, é o ânodo. O ânodo é o polo negativo de uma fonte eletrolítica sendo o eletrodo de onde saem os elétrons. Esse assunto será abordado com mais detalhes no tópico 3.5.

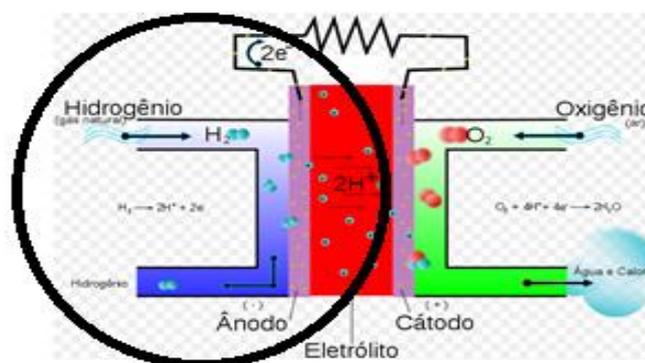


Figura 3.10: Fotos do funcionamento interno de uma SOFC, com indicação do ânodo [37].

Por fim, os interconectores e os selantes completam os componentes essenciais para o funcionamento de uma SOFC. Como já foi descrito ao longo do trabalho, as células a combustível são confeccionadas em formato de pilhas, ou seja são ligadas em serie, uma na outra através de interconectores, para assim gerar

uma maior potência de trabalho. Ou seja, nesse processo tem-se o contato elétrico entre as células unitárias, e algumas características e propriedades são essenciais para este componente numa célula a combustível.

Os interconectores ou placas bipolares, assim por se dizer, estão sujeitas a severas condições durante o seu funcionamento, e alguns requisitos são necessário para a sua eficiência operacional. Nas condições de operação o interconector deve ter alta condutividade elétrica, normalmente  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ , assim como estabilidade dimensional, química e microestrutural, na temperatura de uso, uma vez que estão sujeitos aos gases reagentes de ambos os eletrodos, cátodo e ânodo, além e claro do gradiente de pressão parcial que estão expostos durante o funcionamento da célula [38].

Nenhum tipo de interdifusão ou reação com os materiais dos eletrodos deve ocorrer, assim como também deve garantir a impermeabilidade aos gases de operação. Outra propriedade desejável e que este possua alta condutividade térmica, facilitando a reação endotérmica de reforma, além de possuir uma boa resistência mecânica em altas temperaturas [39].

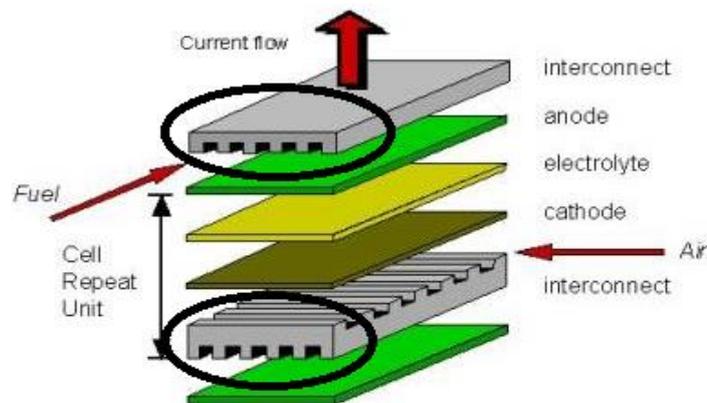


Figura 3.11: Fotos de uma SOFC com indicação dos interconectores da célula [33].

Já o material selantes, tem como característica, como o próprio nome já refere, o selamento de uma célula unitária com outra, para a formação da pilha. Os materiais normalmente utilizados para esse fim são a base de vidros soda-calcia, silicatos alcalinos, silicatos alcalinos terrosos e de borosilicatos alcalinos [40].

### 3.3.4 Vantagens e desvantagens de uma SOFC.

As células de óxido sólido apresentam uma série de vantagens sobre os outros tipos de células a combustível [41]:

- 1- Maior eficiência (45-80%) e densidade de potência;
- 2- Facilidade de manuseio do eletrólito (os eletrólitos líquidos são normalmente corrosivos e de difícil manipulação).
- 3- Tempo de vida previsto superior a 40.000-80.000h de operação;
- 4- A alta temperatura de operação promove uma cinética rápida com materiais não preciosos, não sendo necessário à utilização de metais nobres no ânodo e/ou cátodo;
- 5- Produção de calor de alta qualidade para cogeração e utilização em turbinas a gás, aumentando a eficiência global para mais de 80%;
- 6- Apresentam maior flexibilidade de combustíveis, permitindo realizar a reforma do combustível internamente;
- 7- Maior tolerância aos contaminantes em geral, com exceção do enxofre.

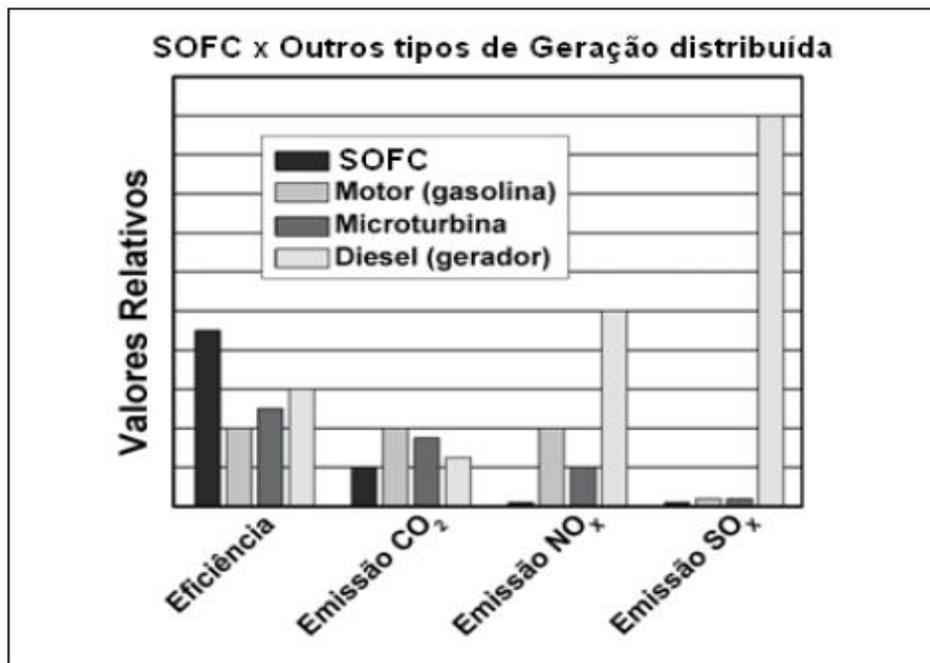


Figura 3.12: Gráfico de emissão e eficiência energética de uma SOFC com outros tipos de geração distribuída [42].

### 3.4 Síntese por Combustão em Solução (SCS).

A síntese por combustão em solução, SCS, tem sido muito destacada recentemente, por ser uma técnica de fácil execução, além e claro de ser economicamente viável. Alguns fatores que torna esse método tão utilizado, além da questão energética, é na obtenção de pós finos, de escala nanométrica, além e claro de apresentar uma estrutura homogenia com uma composição e estrutura cristalina desejada [43].

Outro fator abordado e a questão da economia gerada na sua reação, pois por esse método temos uma reação autossustentável. Após o início da reação, sendo esta exotérmica, temos a liberação de energia, que atingem altas temperaturas, que por sua vez garantem a cristalização e formação de óxidos em um curto período de tempo, alguns minutos apenas. Outro fato que propicia à obtenção dessas características a síntese por combustão é a quantidade de gases gerados na reação, que por sua vez evitam a aglomeração das partículas que se formam. O método de síntese é simples, e consiste basicamente em uma reação exotérmica, que libera a energia necessária através de uma solução precursora, que que corresponderão ao óxido final. Comumente se utiliza sais a base de nitratos, sabendo que estes tem um ponto de fusão baixo que possibilita a obtenção de uma mistura homogênea [44, 45].

Os instrumentos e reagentes utilizados na síntese, podem se basear em: um Becker para que haja a dissolução dos nitratos, um combustível orgânico (ureia ou sacarose) e água destilada. Após se dissociar os sais no Becker basta colocar a solução obtida em um balão de vidro e esquentá-lo a temperaturas relativamente baixas, entre 150 e 200°C (quando comparado a outros métodos de obtenção de pós). Nesse processo temos as seguintes ocasiões, a geração de calor da combustão e a geração de gases. Cada um desses casos trazem as características da síntese em questão [46,47].

O primeiro caso, o calor da combustão, ajuda na cristalização assim como na formação de fase, contudo temperaturas muito altas provenientes da chama podem afetar diretamente as propriedades do pó, tais como o aumento no tamanho do cristalito e formação de aglomerados mais duros. Portanto na manipulação das soluções precursoras da síntese por combustão de solução devemos sempre levar em consideração a quantidade e a natureza do combustível, pois este composto ira

influenciar diretamente na intensidade da temperatura da chama assim como na formação de gases que governam diretamente as características finais do pó obtido [48]

Já analisando a questão da geração de gases na reação, vemos que eles acabam por limitar o contato entre as partículas assim como o tempo da reação e a energia para uma difusão ou migração que acaba não sendo o atingido nesse tipo de síntese [43, 49].

Lembrando devemos misturar bem a solução, pois no processo de nucleação podemos ter o rearranjo assim como a difusão a curta distância dos átomos durante a reação, facilitando assim a reação de combustão. Após a síntese temos ainda uma etapa de calcinação, que tem por objetivo eliminar materiais orgânicos incorporados ou outras fases presentes. [46,49,50,51].

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 [3]. A Tabela 3.1 mostra a relação entre os elementos químicos mais usados assim como a suas valências e função na reação, redutor ou oxidante.

Tabela 3.1: Relação entre elementos químicos, suas valências e sua função na reação.

Elemento químico	Valência	Função
Carbono	+4	Redutor
Hidrogênio	+1	Redutor
Oxigênio	-2	Oxidante
Nitrogênio	0	-
Cério	+3	Redutor
Lantânio	+3	Redutor
Uréia	+6	Redutor
Sacarose	+48	Redutor

Já o balanço termodinâmico e obtido quando a mistura estequiométrica for igual a um, segundo a eq. 05.

$$\varphi_e = \frac{\sum(\text{Coef.do elemento oxidante}) \cdot (\text{valência})}{\sum(\text{Coef.do elemento redutor}) \cdot (\text{valência})} = 1 \quad \text{EQ.3.5}$$

Portanto, a síntese por combustão em solução comumente utiliza sais como reagentes oxidantes, tais como nitratos, sulfatos e carbonatos metálicos, já os redutores (os combustíveis) normalmente são: ureia, glicina, ácido nítrico ou outros carboidratos solúveis em água [52].

Contudo, como visto, a escolha do combustível é extremamente importante nesse tipo de síntese, sendo que este não deve reagir de forma a propagar chamas com altas temperaturas, assim como deve produzir a menor quantidade de gases tóxicos possíveis na reação e agir como um agente complexante, tendo uma boa homogeneização com os íons do metal [53].

Estudos têm apontado que na SCS que utilizam como combustível a ureia ou a sacarose tem uma maior formação de gases, o que favorece a obtenção de materiais com cristalinidade em escala nanométrica, além é claro de ela ser considerada mais viável economicamente pelo seu custo, poder fornecer através de uma única fase (diretamente) um pó com estrutura cristalina do tipo fluorita. [54].

Já com relação aos oxidantes os sais mais empregados são os nitratos metálicos, pois além de gerar os íons metálicos em questão, eles apresentam grande solubilidade em água assim como necessitam de baixas temperaturas para serem fundidos, e após a fusão apresentam uma excelente homogeneização da solução [45,55].

Logo a seguir uma sequência de fotos tiradas que demonstraram as reações de uma síntese por combustão.



Figura 3.13: Principais etapas de uma síntese por combustão em solução.

### 3.5 Ânodo para SOFC.

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. 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 por fim aumentar sua eficiência final como ânodo [1,2].

As características principais desse componente (ânodo) como já vistas são:

- 1- Condutividade eletrônica na casa dos  $100 \text{ S.cm}^{-1}$
- 2- Condução iônica, capaz de proporcionar a oxidação do hidrogênio com os íons oxigênio na superfície do catalisador.
- 3- Alta atividade catalítica nas reações de oxidação com o hidrogênio.
- 4- Evitar a deposição de carbono.
- 5- Dimensões suficientes para evitar perdas por transferência de massa, mas o suficiente para distribuir a corrente.
- 6- Além é claro, de ter boa compatibilidade química e física com os demais componentes.

A Tabela 3.2 lista, os principais materiais utilizados como ânodo numa célula o combustível de óxido sólido.

Tabela 3.2: Principais materiais utilizados como ânodo em uma SOFC.

MATERIAIS COM NÍQUEL	MATERIAIS COM LANTÂNIO
NI-O/YSZ	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$
NI-O/SSZ	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$
NI-O/GDC	LST
NI-O/SDC	LAC
NI-O/YDC	OUTROS MATERIAIS
MATERIAIS COM COBRE	$\text{CeO}_2/\text{GDC}$
$\text{CuO}_2/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$	$\text{TiO}_2/\text{YSZ}$
$\text{CuO}_2/\text{YSZ}$	Base cobalto
$\text{Cu}/\text{YzT}$	Base platino
$\text{CuO}_2/\text{CeO}_2/\text{SDC}$	$\text{Ru}/\text{YSZ}$

As cerâmicas baseadas em óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) vem sendo investigadas ultimamente com o objetivo de sua utilização em células a combustível de óxido sólido. A causa disso, está relacionada a temperatura de uso desta, que seria reduzida dos atuais  $1000^\circ\text{C}$ , o que geraria vários ganhos, desde a escolha de uma maior gama de materiais para eletrodos e interconectores da célula, além é claro da diminuição com gastos energéticos em seu funcionamento.

Sabe-se que o dióxido de cério puro é um mau condutor iônico ( $\alpha_{700^\circ\text{C}} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ) possuindo um. Contudo com a substituição do íons  $\text{Ce}^{4+}$  por outros íons de menor valência, os valores de condutividade iônica aumentam consideravelmente. Na literatura há relatos de céria dopada com alguns íons lantanídeos ou ainda alcalinos terrosos [57]. Um metal que pode ser usado, que pertence à família dos lantanídeos é o óxido de lantânio, que possui uma valência de +3 e seu raio iônico é bem semelhante ao do óxido de cério  $0,1061 \text{ nm}$  (raio iônico do cério  $0,1034 \text{ nm}$ ). Portanto pode-se ver que o lantânio atende as características necessárias para a substituição do íon  $\text{Ce}^{4+}$  na rede do óxido de cério.

A Tabela 3.3 lista a condutividade iônica em função do teor de dopante medida a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , assim como uma tabela com algumas propriedades físicas do óxido de cério [57].

Tabela 3.3: Algumas propriedades físicas do óxido de cério puro [56].

Propriedade	Valor (unidade)
Densidade	$7,22 \text{ g cm}^{-3}$
Ponto de fusão	$2750 \text{ K}$
Calor específico	$460 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	$12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Índice de refração	2,2 infravermelho / 2,1 visível
Constante dielétrica relativa (0,5 - 50 MHz)	11

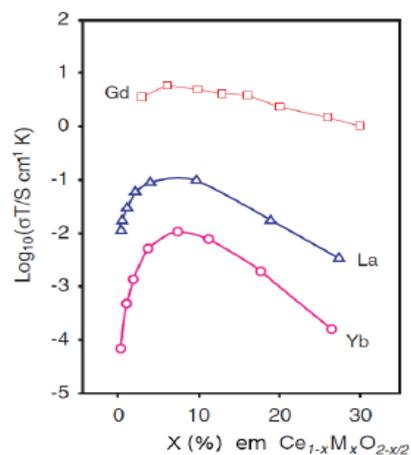


Figura 3.14: Condutividade iônica em função do teor de dopantes, medida á temperatura próxima de  $200^\circ\text{C}$  [57].

A condutividade iônica das soluções à base de céria ocorrem devido a mobilidade das vacâncias de oxigênio, criadas pela dopagem com íons de menor valência. Como visto no gráfico acima, o teor de dopante aumenta a condutividade, mas para teores não muito elevados. As explicações para a redução da condutividade com o aumento da concentração de dopantes são geralmente qualitativas, e envolvem o aumento da interação entre as vacâncias de oxigênio e os cátions substituintes. [57,58,59,60].

O óxido de cério possui estrutura cristalina do tipo fluorita. Nessa estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um cubo. Cada ânion, por sua vez, coordena-se a quatro cátions  $\text{Ce}^{4+}$  nos vértices de um tetraedro. Na Figura 18 esta é representada esquematicamente uma estrutura cúbica do tipo fluorita. A estrutura fluorita do óxido de cério é bastante tolerante a dissolução de íons de menor valência, suportando elevadas concentrações de dopantes, chegando a 40% em alguns casos [61,62].

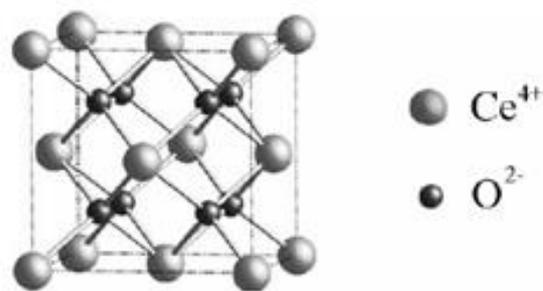


Figura 3.15: Representação esquemática da estrutura fluorita para o  $\text{CeO}_2$  [63].

### 3.6 Defeitos na rede cristalina.

Em todos os casos vistos de célula a combustível de óxido sólido, a condução iônica se dá por meio da migração de vacância de oxigênio. Os defeitos nos arranjos regulares dos átomos podem ser descritos como desvios nos posicionamentos dos átomos com relação a sua estrutura cristalina, ou arranjo. Esses defeitos são responsáveis por diversas propriedades dos materiais cerâmicos tais como: condutividade elétrica ou iônica e propriedades ópticas. [64].

### 3.6.1 Tipos de Defeitos na rede cristalina.

Os defeitos em materiais cristalinos podem ser subdivididos em quatro tipos:

- 1-Pontuais
- 2-Lineares
- 3-Planares
- 4-Volumétricos

Já a concentração de defeitos num arranjo cristalinos é diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional a energia de ativação para o defeito, como veremos na Eq. 06:

$$C_D = e^{-(Q_D/KT)} \quad \text{EQ. 3.6}$$

Onde:

- $C_D$  = CONCENTRAÇÃO DE DEFEITOS
- $K$  = CONSTANTE DE BOLTZMANN
- $Q_D$  = ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O DEFEITO
- $T$  = TEMPERATURA EM KELVIN

### 3.6.2 Defeitos pontuais na rede cristalina.

Dentro dos defeitos pontuais vemos outros quatro subgrupos:

- 1-Vacâncias ou vazios.
- 2-Átomos intersticiais e substitucionais.
- 3-Defeito Schottky.
- 4-Defeito Frenkel.

As vacâncias e os defeitos Schottky e Frenkel são chamados defeitos termodinâmicos, e são intrínsecos do material, estando sempre presentes em temperaturas acima do zero absoluto. Pois a presença de defeitos aumenta a entropia do sólido e diminui a energia livre total do sistema.

Outro fator importante de se destacar nesse tópico é a questão da eletroneutralidade, assim os defeitos gerados nunca ocorrem sozinhos, pois na introdução de um defeito teremos uma compensação de cargas para manter o composto neutro.

A vacância pode ser denominada como a falta de um átomo na rede cristalina, resultando em um empacotamento imperfeito. Vale ressaltar que o número de vacâncias é diretamente proporcional à temperatura.

Já os defeitos pontuais tipo Frenkel pode ser visto como a movimentação de um cátion ou ânion para um sítio intersticial. Esse tipo de defeito é comumente visto em estruturas formadas tipicamente mais abertas, onde se há uma disparidade entre os tamanhos dos cátions e ânions.

Já os defeitos tipo Schottky são normalmente formados em estruturas fechadas, sendo o tamanho entre os cátions e ânions semelhantes.

Por último os defeitos pontuais intersticiais, se dão pela presença de um átomo extra (do próprio cristal) no interstício, com isso temos a distorção no reticulado. Como vimos a formação de um defeito intersticial implica na criação de uma vacância, por questões eletrostáticas [65].

### 3.6.3 Notação KRÖGER-VINK.

É possível através dessa notação entender um pouco mais a condução iônica numa célula a combustível.

De uma maneira simplificada essa notação se baseia por essa configuração [67].

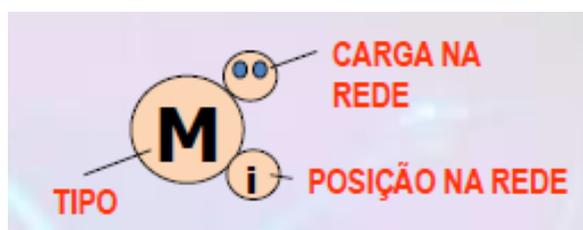


Figura 3.16: Descrição modelo para a notação KROGER-VINK.

O tipo pode ser M (Cátion), X (Ânion) e V (Vacância).

A posição pode ser M (Cátion), X (Ânion) e I (Intersticial).

A carga na rede pode ser: X (Neutra), / (Negativa) e \* (Positiva).

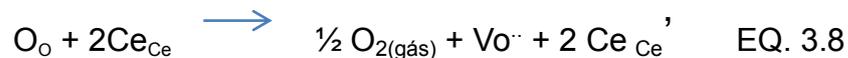
Cargas livres – elétrons e buracos – são representadas por  $e^-$  e  $h^\bullet$ .

### 3.6.4 Aplicação da Notação KRÖGER-VINK.

Como já visto, a condução iônica em uma SOFC ocorre por meio da migração de vacâncias de oxigênio. Portanto, e de grande importância estudar a notação de KRÖGER-VINK sendo que assim teremos uma noção da condutividade iônica do material estudado.

Logo abaixo segue um exemplo típico da condução iônica, através da reação, de um óxido de cério dopado com lantânio.

Quando ocorre a redução do  $\text{CeO}_2$  para  $\text{CeO}_{2-x}$  são criados defeitos na forma de  $\text{Ce}^{+3}$  que na notação KRÖGER-VINK é descrita como  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ , isto é, tem uma carga efetiva negativa comparado com um íon normal da rede. O processo de redução é este:



O interessante é que as vacâncias de oxigênio  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  podem ser introduzidas na rede do óxido de cério através da dopagem com íons metálicos por exemplo, mas de menor valência que a do cério (4+) tal como o  $\text{La}^{3+}$  selecionado para este trabalho, fazendo assim que neste caso o  $\text{CeO}_2$  passe a ser condutor de íons de oxigênio. A dopagem propicia a formação de defeitos de  $\text{La}'_{\text{Ce}}$  e  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  na rede cristalina.



### 3.6.5 Defeitos Planares, Lineares e Volumétricos.

Defeitos planares ou interfaciais são contornos que possuem duas dimensões sendo estas separadas por diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográfica.

Defeitos lineares estão diretamente relacionado as discordâncias, sendo essas de seis tipos: Aresta, linha, cunha, espiral, hélice ou mista. Impurezas tendem a se difundir e concentrar-se em torno delas. As discordâncias geram vacâncias, influenciam diretamente nos processos de difusão e contribuem para a deformação plástica. Por ultimo os defeitos volumétricos são: inclusões, precipitados, fases ou ate a porosidade do material em questão.

### **3.7 Estruturas cristalinas utilizadas em uma SOFC.**

Na grande maioria dos materiais usados nos eletrodos de uma SOFC são formados por óxidos cerâmicos onde a estrutura básica destes se subdividem em três grupos, enumerados logo a seguir [66]:

- 1- Estrutura Fluorita.
- 2- Estrutura relacionada à perovskita.
- 3- Estrutura de fases do tipo Aurivillius.

A seguir será abordado cada um desses grupos. O primeiro grupo a ser estudado será a estrutura tipo Fluorita. Esta estrutura tem a formula base  $AX_2$ . As quantidades de cada átomo são diferentes assim como os números de coordenação. Os cátions formam uma rede cristalina CFC e tem coordenação CCC, cubica de corpo centrado. Os ânions tem coordenação tetraédrica. Nessa rede, os cátions são maiores de que os ânions [67]. A sua estrutura cristalina foi vista na figura 3.15.

Outra estrutura de grande importância no campo da ciência dos materiais e o tipo perovskita, onde sua estrutura é formada por óxidos cerâmicos onde a estrutura base tem por formula  $ABO_3$ , sendo esta estrutura cubica de face centrada (CFC), sua composição contem cátions A e B com diferentes tamanhos. Os cátions A formam uma rede CFC com o oxigênio, já os cátions menores, B, tem sítios octaédricos no centro da estrutura. Os números de coordenação também variam, para o A temos 12 e para o B 6 [68].

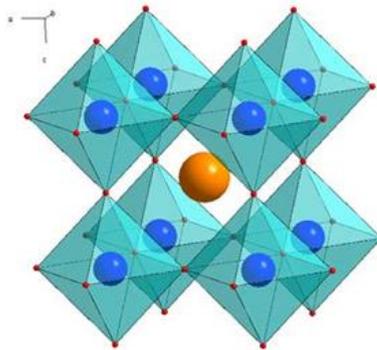


Figura 3.17: Estrutura cristalina tipo Perovskita [69].

As características da estrutura tipo perovskita provem do seguinte fato, os interstícios octaédricos formados pelos oxigênios do cátion maior, A, é maior que o do cátion B tornando-os instáveis, pois eles podem ser facilmente deslocados da sua posição central, causando assim uma mudança na simetria do cristal, que por sua vez resulta em um dipolo elétrico permanente que se estende por toda a rede [67].

Já a estrutura de fase do tipo Aurivillius pode ser classificada com o número de camadas ( $m$ ), sendo essas camadas do tipo perovskita intercaladas por camadas do tipo fluorita. Dentro dessa família temos uma classificação de acordo com o valor de  $m$ , podendo ser até cinco tipos de cerâmicas pertencentes a esta família. Em geral as cerâmicas do tipo Aurivillius apresentam altas temperaturas de Curie (temperatura na qual um material ferromagnético perde a sua propriedade de magnetizar-se com a aplicação de um campo magnético). Contudo a utilização de materiais com essa estrutura em aplicações eletroquímicas se deparam com algumas dificuldades, tais como: alta reatividade química, baixa resistência mecânica e alto coeficiente de expansão térmica [66].

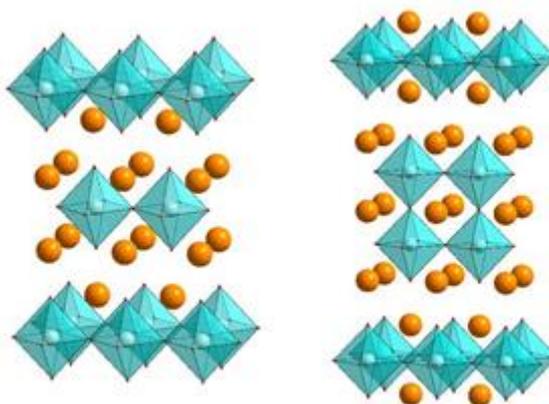


Figura 3.18: Estrutura cristalina tipo Aurivillius [70].

Após este breve comentário sobre as estruturas cristalinas utilizadas numa célula a combustível de óxido sólido, abordaremos ao longo do trabalho a estrutura tipo fluorita que possui boas propriedades físicas, químicas e principalmente elétricas, quando se utiliza óxido de cério dopado com um lantanídeo de carga 3+.

Portanto, são vários os fatores a serem analisados para a confecção de um ânodo de uma célula a combustível, mas em termos de estrutura achamos mais viável com a garantia de bons resultados a utilização da estrutura cristalina tipo fluorita, sendo que está atrás consigo uma gama de interesse para sua aplicação em uma SOFC.

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

A parte experimental deste trabalho foi dividida em três etapas. A primeira se consistiu na síntese dos pós de Lantânio dopado com Cério (LaCeO<sub>3</sub>) pelo método de síntese por combustão, variando a concentração de lantânio em 10, 20 e 30% assim como o tipo e a concentração do combustível, que foram respectivamente ureia e sacarose nas proporções de 100 e 200%. Na segunda etapa foi realizada a caracterização dos pós obtidos pela síntese, segundo as técnicas de Raio-x, TGA (por meio dessa técnica foi estabelecida a temperatura de calcinação), e BET, sendo esta última a Teoria de absorção molecular.

Na terceira etapa, os pós, após a calcinação, foram caracterizados pelas mesmas técnicas acima citadas, para assim analisar o comportamento do material após esse tratamento térmico.

### 4.1 Materiais.

Os Componentes e reagentes utilizados nesse trabalho estão disponíveis na Tabela 4.1, junto com sua pureza e fornecedor. Mas resumindo, nada mais são que reagentes oxidantes (nitratos) e reagentes redutores (combustíveis) usados para preparação das soluções precursoras da síntese por combustão, para a obtenção do pó cerâmico em questão.

Tabela 4.1: Matérias primas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

PRODUTO	PUREZA (%)	MASSA MOLAR (g/mol)	FÓRMULA	FORNECEDOR
NITRATO DE LANTÂNIO	99,0	433,12	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	VETEC
NITRATO DE CÉRIO	99,0	434,23	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	VETEC
SACAROSE	99,3	342,3	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	VETEC
URÉIA	99,8	60,06	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	VETEC

Através do método proposto por Jain et al. [67] foi determinada a composição estequiométrica da solução para a síntese por combustão (esse método corresponde a energia máxima liberada pela reação). Conforme visto o método proposto por ele e descrito na EQ.4.1.

$$\varphi e = \frac{\Sigma(\text{Coef.do elemento oxidante}) * (\text{valência})}{\Sigma(\text{Coef.do elemento redutor}) * (\text{valência})} = 1 \quad \text{EQ.4.1}$$

Onde o  $\varphi e$  representa a composição estequiométrica elementar. Considerando os átomos de nitrogênio neutro, os carbonos e hidrogênios elementos redutores de valência  $C^{4+}$  e  $H^+$  e o oxigênio elemento oxidante de valência  $O^{2-}$ , fazendo assim vemos que os íons metálicos acabam por ser os elementos redutores da reação. Foi calculado também pela equação acima (Eq.07) a quantidade molar de combustível a ser adicionado na solução em questão.

#### 4.1.1 Cálculos para Síntese do Pó (LaCeO<sub>3</sub>).

O objetivo principal na síntese era a obtenção de pós monofásicos, pela rota de combustão com excesso de 100 e 200% de combustível, utilizando ureia e sacarose para este fim. O excesso de combustível foi necessário, pois em testes anteriores realizados no laboratório não foi possível haver combustão com a quantidade estequiométrica calculada, sendo assim necessário o excesso de combustível. Nos testes iniciais foi observado que a combustão só é completa quando se usa 200 % de ureia. Assim sendo, foram utilizadas as proporções listadas na Tabela 4.3 para os testes realizados.

A rotas para a obtenção das quantidades de nitratos necessárias para a síntese por combustão foi feita através de parâmetros ajustados para a obtenção do pó, através da formula:  $La_{(x)}Ce_{(1-x)}O_3$ , onde foi calculada a variação em função da quantidade de dopante (lantânio), nas proporções de 10, 20 e 30 %. Para os devidos cálculos foram usados as massas molares segundo a tabela 4.2:

Tabela 4.2: Massa molar dos Elementos do pó formado

Elemento	Massa Molar (g/mol)
La	138,905
Ce	140,116
O	15,999

Com a Eq.4.08 em questão e as massas molares dos seus reagentes, foi calculada a massa do composto a ser sintetizado,  $\text{LaCeO}_3$ , proveniente dos nitratos utilizados (nitratos de lantânio e cério.).

A quantidade de combustível a ser usada também foi calculada através da mesma equação (Eq.3.5), contudo a valência da ureia foi de +6 e a da sacarose +48, sem esquecer e claro que a valência dos nitratos de lantânio e cério tinham uma valência de -15.

Tabela 4.3: Composições utilizadas

AMOSTRAS	TEOR DE LANTÂNIO	TEOR DE COMBUSTÍVEL	COMBUSTÍVEL UTILIZADO
1	10%	200%	URÉIA
2	20%	200%	URÉIA
3	30%	200%	URÉIA
4	10%	100%	URÉIA
5	10%	100%	SACAROSE
6	20%	100%	SACAROSE
7	30%	100%	SACAROSE
8	10%	200%	SACAROSE
9	20%	200%	SACAROSE
10	30%	200%	SACAROSE

#### 4.1.2 Parte pratica da Síntese do Pó ( $\text{LaCeO}_3$ ).

Na preparação da solução precursora do pó, foi adicionado à solução que continha a quantidades de nitratos um excesso de combustível, dissolvidas com água destilada em um Becker, sendo depois colocados num agitador magnético. Após a dissolução completa de todas as espécies a solução foi transferida para um balão de boca larga de 1 litro e em seguida em uma manta térmica conectada a um termostato para assim se monitorar o aquecimento da solução (a temperatura utilizada foi de  $180^\circ\text{C}$ ). Após a evaporação da água os íons da solução foram complexados e um gel viscoso foi formado. Após análise visual da formação do gel, foi aumentada a temperatura para  $250^\circ\text{C}$ , e após um tempo a mistura entrou em ignição e uma chama propagou-se, queimando a solução e formando o pó.

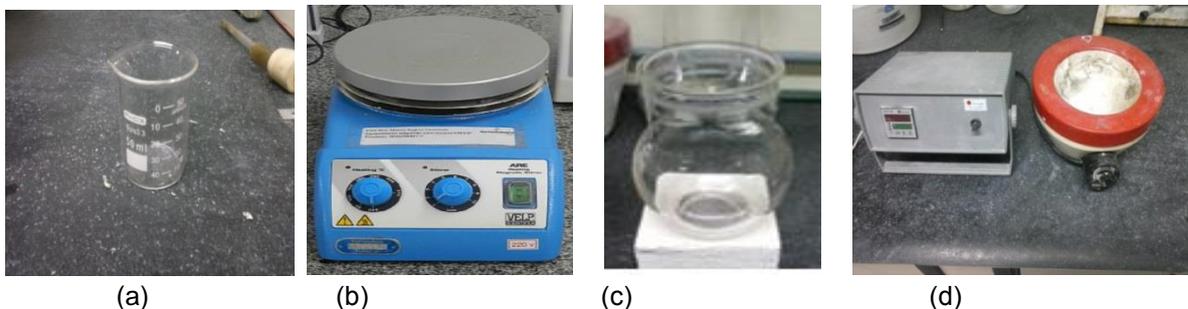


Figura 4.1: Equipamentos usados para a síntese: (a) Becker de 50 ml, (b) Agitador magnético, (c) Balão de 1L de boca Larga e (d) Termostato conectado a manta térmica.

As principais etapas da evolução da solução precursora, até a sua combustão para síntese dos pós, pode ser descrita de forma mais didática no fluxograma abaixo, lembrando que as quantidades e proporções já foram calculadas.

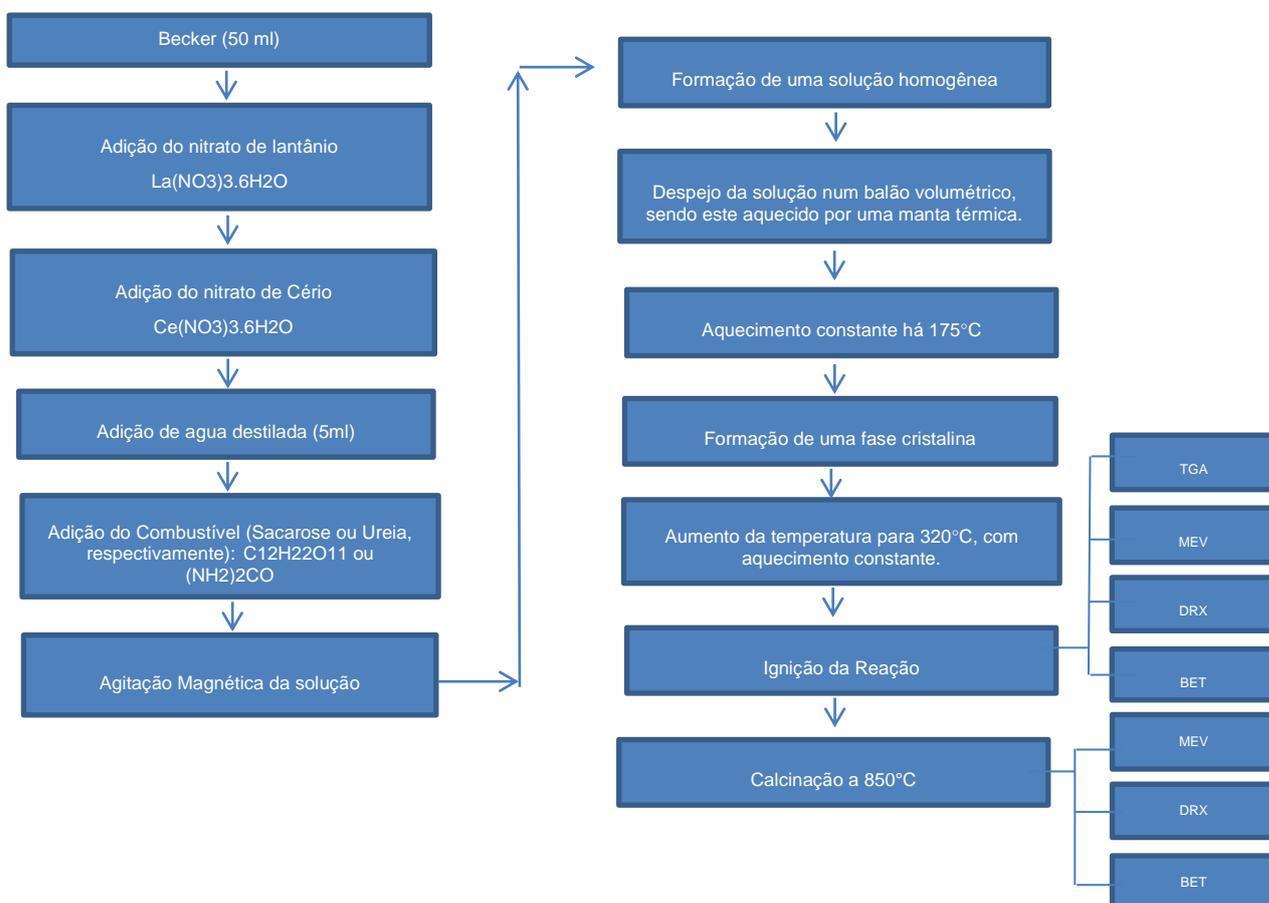


Figura 4.2: Fluxograma da síntese por combustão.

A Figura 4.3 apresenta a evolução da síntese por combustão em solução, mostrando as fases presentes até a combustão propriamente dita. Primeiramente observa-se o aquecimento da solução, com o respectivo combustível usado, logo após a homogeneização da solução, decomposição dos gases e início da ignição e por fim a ignição da reação.

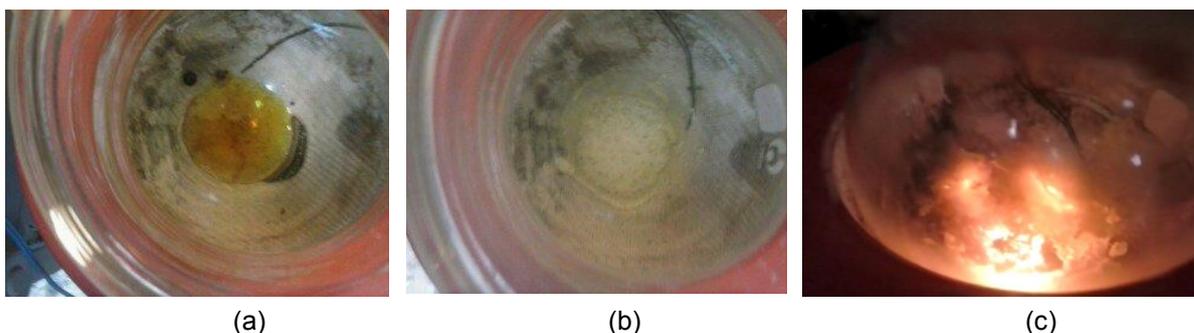


Figura 4.3: Etapas da síntese por combustão utilizando ureia como combustível.

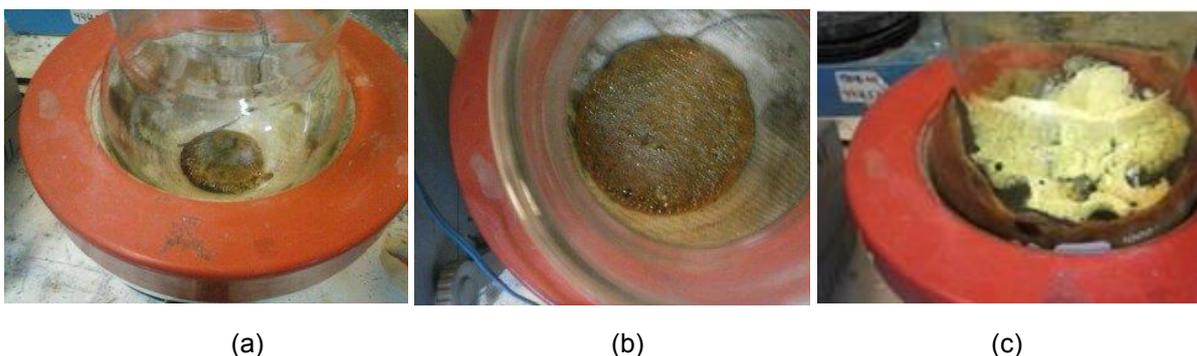


Figura 4.4: Etapas da síntese por combustão utilizando sacarose como combustível.

## 4.2 Caracterização dos pós.

Depois de realizado os cálculos da quantidade e concentração dos reagentes e do combustível, e feita a síntese por combustão, uma parte do pó foi separada para averiguar a formação das fases e a morfologia das amostras. Vale destacar que todas as amostras foram obtidas da síntese e foram peneiradas em malha #325 antes da caracterização, por difração de Raios X, análise da área superficial específica e análise termogravimétrica (ATG). Foi feito também

microscopia eletrônica varredura (MEV) para avaliar a morfologia das partículas e agregados formados.

#### **4.2.1 Análise das fases.**

Foi Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) quem descobriu e batizou os Raios X. Esse fenômeno físico se baseia na difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, ocorre várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados. Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados e traçar o desenho da rede cristalina é possível analisar a difração [72,73].

A análise da fase cristalina dos óxidos foi realizada utilizando um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$ ). Já o estudo dos difratogramas foi realizada com a ferramenta X'pert Highscore, sobre a base de dados da international Centre for Diffraction Data (ICDD). Os parâmetros utilizados na análise foram: faixa angular ( $2\theta$ ) entre  $20^\circ$  e  $70^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$ , tempo de contagem de 2 segundos e fendas  $\frac{1}{2}$ .

#### **4.2.2 Análise da área superficial específica.**

A área superficial específica dos pós foi obtida através do modelo proposto por BRANAUER, EMMETT e TELLER (BET) a partir de isotermas de absorção. Essas isotermas são calculadas a partir da adsorção do gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) na superfície do material analisado. A técnica se baseia sobre a área superficial da amostra através do volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>). Os resultados obtidos provem da área superficial medida dividida pelo peso total da amostra analisada (m<sup>2</sup>/g).

Para a determinação da área superficial dos pós utilizou-se o equipamento Quantachrome Nova 1000. As amostras foram secas por 40 minutos em uma estufa a  $100^\circ\text{C}$ , para evitar que elas se aglomerassem. Finalmente ficaram em uma manta térmica a  $200^\circ\text{C}$  por 3 horas para que assim fosse feita a análise utilizando o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Já a determinação do tamanho de partícula a partir do BET foi feita considerando um formato esférico equivalente das mesmas, através da equação:

$$D_{\text{BET}} = 6 / \rho \cdot S_{\text{BET}} \quad \text{Eq.08}$$

Sendo  $D_{\text{BET}}$  o diâmetro esférico equivalente das partículas,  $S_{\text{BET}}$  a área superficial específica e  $\rho$  a densidade do material. O valor da densidade,  $\rho$ , foi obtido através da Eq. 09.

$$\rho_t = \frac{nA}{V_c N_a} \quad \text{Eq. 09}$$

Onde  $n$  é o número de átomos na estrutura,  $A$ , a massa atômica dos diferentes átomos,  $V_c$  o volume da célula unitária e  $N_a$  o número de Avogadro. O volume da célula unitária foi calculado utilizando os parâmetros de rede das amostras obtidas através dos difratogramas de raios-X.

#### **4.2.3 Análise termogravimétrica.**

A análise por TGA (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.

As análises térmicas foram feitas no equipamento TGA Q50 V20.13 Build 39, usando como gás o nitrogênio numa vazão de 90ml/min numa faixa de temperatura de que variou de 20 a 900°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.

#### **4.2.4 Morfologia dos pós.**

A morfologia dos pós obtidos da síntese por combustão foi realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM-6060. Os pós foram dispersos numa fita de grafite para assim assegurar uma boa

condutividade elétrica do material e proporcionar melhores imagens da superfície dos pós.

### **4.3 Calcinação dos pós.**

A calcinação tem por objetivo realizar um tratamento térmico para remoção da água, assim como de gases adjacentes ( $\text{CO}_2$ ) como também hidratos e carbonatos quimicamente ligados a substância. A calcinação é um processo vigorosamente endotérmico e é usada principalmente na produção de óxidos. A calcinação serve para eliminar gases, diminuir o volume da carga ou para evitar o consumo de um combustível caro.

Nesse processo foi utilizado um forno elétrico da marca LINDBERG modelo 59545-B, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , permanecendo por assim por uma 1 hora. Temperatura está estabelecida após análise térmica (ATG).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos na caracterização das soluções sólidas. Os resultados serão discutidos em duas etapas. A primeira abordando a caracterização dos pós no que se refere à formação das fases, tamanho e morfologia das partículas segundo a composição de dopante utilizado assim como o combustível utilizado(segundo a sua proporção). A segunda parte tratará da análise dos pós após a calcinação comparando este com o pó depois da síntese por combustão.

### **5.1 Análise da fase e da morfologia sintetizadas.**

A importância da análise da morfologia dos pós deve-se a influência que a forma e o tamanho dos aglomerados exercem no comportamento final do componente (ânodo) a ser utilizado na célula a combustível, seja nas características químicas e físicas dele quando em uso.

#### **5.1.1 Análise por Raios-X das amostras sintetizadas.**

Tendo por objetivo identificar as fases cristalinas formadas nos pós cerâmicos obtidos da síntese por combustão em solução, foram realizadas análises por difração de Raios x (DRX).

##### **5.1.1.1 A influência do excesso de combustível.**

Os padrões de DRX gerados pelos pós, antes da calcinação, foram feitos nas proporções iniciais de combustível com 200% de ureia e 200% de sacarose. A dopagem com lantânio foi a mesma já vista ao longo do trabalho, 10, 20 e 30%, em cada amostra com ureia e sacarose.

Para os pós sintetizados usando ureia como combustível observa-se pela Figura 5.1 a presença de picos bem definidos com característica de um pó cristalino monofásico contendo apenas a fase de óxido de céria (Padrão-03-065-7999). Por

outro lado, utilizando a sacarose, observa-se difratogramas com picos pouco definidos e com bases largas, características de uma estrutura amorfa.

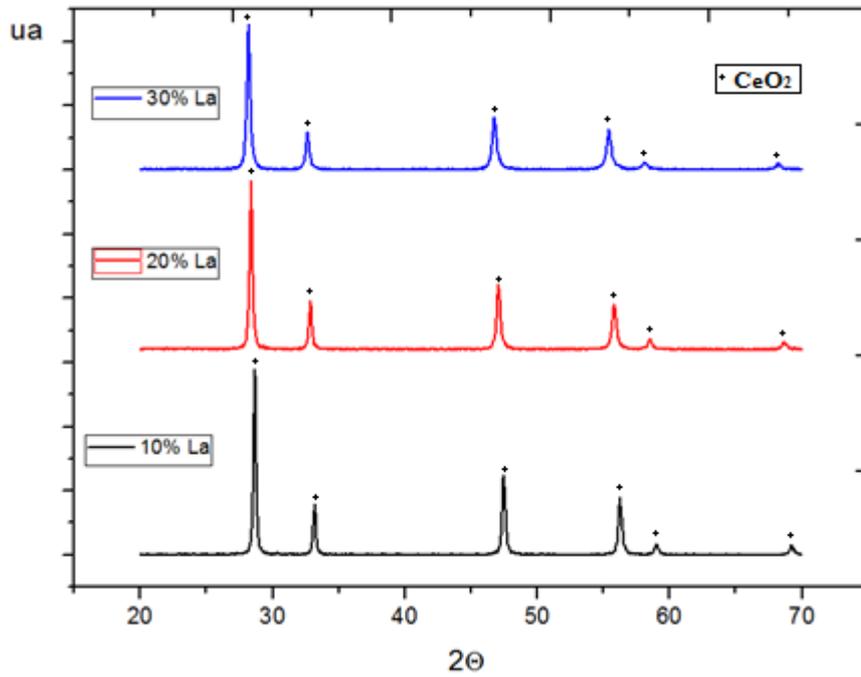


Figura 5.1: Difratogramas dos pós como sintetizados, segundo o teor de lantânio, com excesso de 200% de ureia.

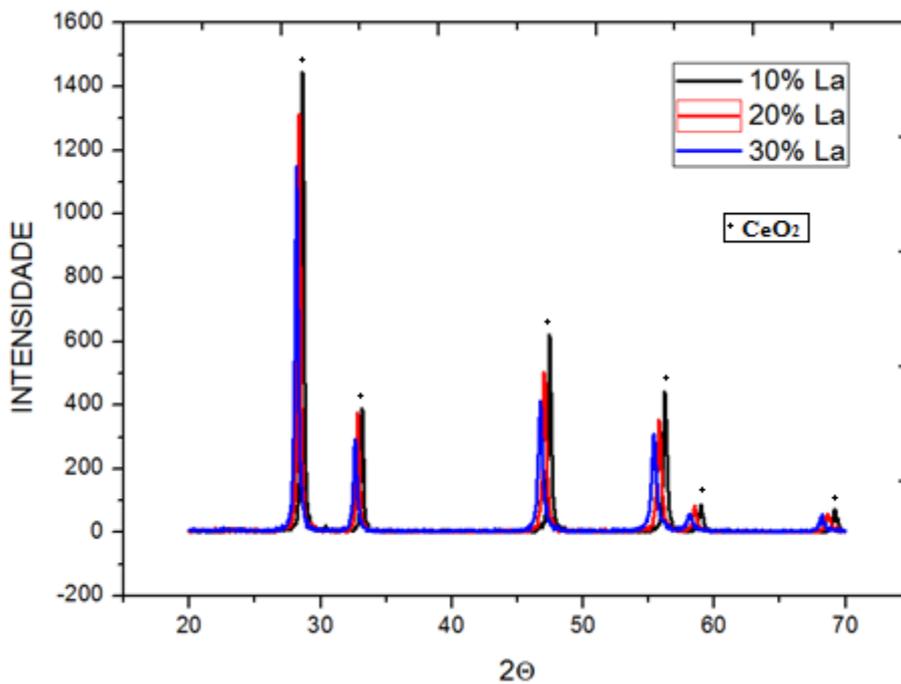


Figura 5.2: Difratogramas sobrepostos dos pós sintetizados, com excesso de 200% de ureia. Com o teor de dopante indicado.

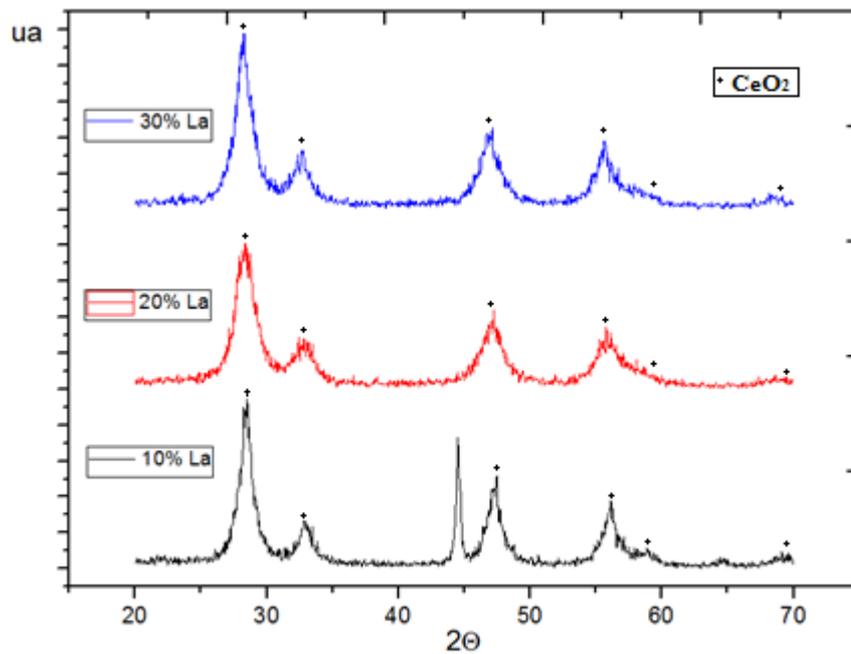


Figura 5.3: Difratomogramas dos pós como sintetizados, segundo o teor de lantânio, com excesso de 200% de sacarose como combustível.

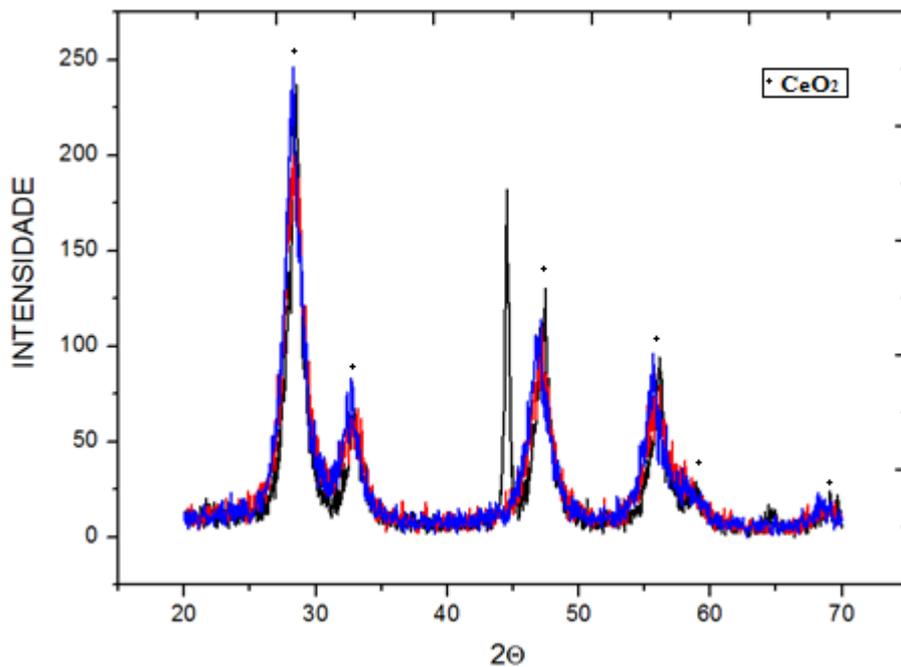


Figura 5.4: Difratomogramas sobrepostos dos pós sintetizados, utilizando 200% de sacarose. Com o teor de dopante indicado.

Nos difratogramas acima, foi observado nas amostras com ureia, um deslocamento do ângulo de difração, supostamente devido à mudança do parâmetro de rede com a presença do íon  $\text{La}^{3+}$  em solução sólida. Este deslocamento ocorre devi-

do às diferenças existentes entre o parâmetro de rede do óxido de cério puro e o parâmetro de rede da solução sólida de céria dopada com lantânio. Os difratogramas obtidos indicaram que todas as amostras estudadas apresentaram estrutura cúbica do tipo fluorita, não sendo detectados picos de difração referentes ao óxido de lantânio. Os picos definidos, observados em nos difratograma com excesso de 200% de ureia, indicam que o método de combustão com esse combustível com esse excesso foi eficaz. Na análise feita com ureia vemos outro dado importante, que o acréscimo de lantânio interfere também na intensidade dos picos, conforme vemos na figura 5.1. À medida que aumentemos a dosagem de lantânio na rede temos picos menos intensos no difratograma.

Por outro lado, os difratogramas obtidos com sacarose como combustível não apresentaram picos bem definidos, indicando que o método de combustão com excesso de 200% de sacarose não foi capaz de fornecer pós com elevada cristalinidade, demonstrando assim que havia necessidade de variar os parâmetros de síntese para assim tentar se obter um pó mais cristalino antes da calcinação.

Portanto, foi proposto realizar a síntese por combustão com excesso de 100% de sacarose como combustível, para assim tentar se conseguir um óxido com uma melhor cristalinidade. A Figura 5.3 apresenta os difratogramas dos pós sintetizados usando 100% de sacarose.

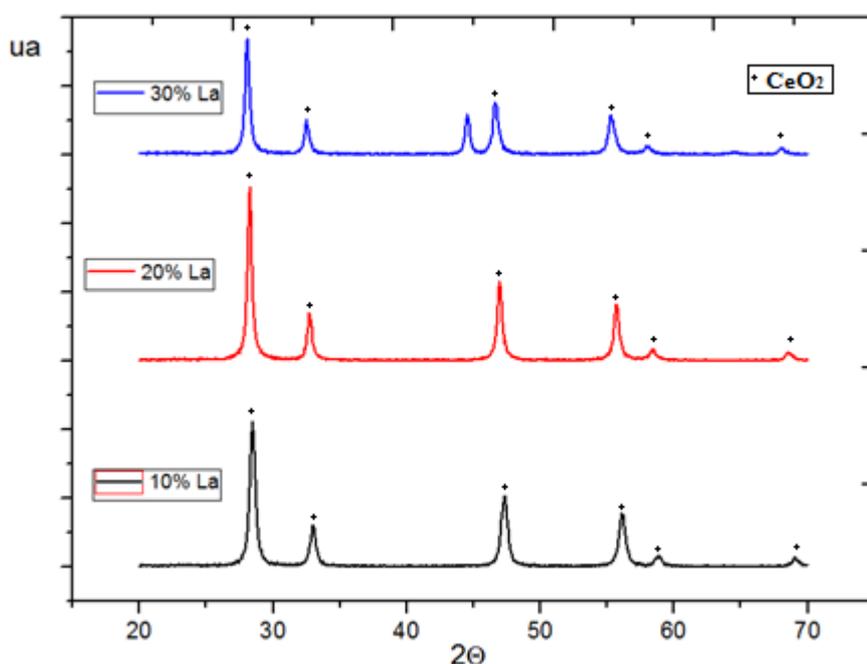


Figura 5.5: Difratogramas dos pós como sintetizados, segundo o teor de lantânio, com excesso de 100% de sacarose.

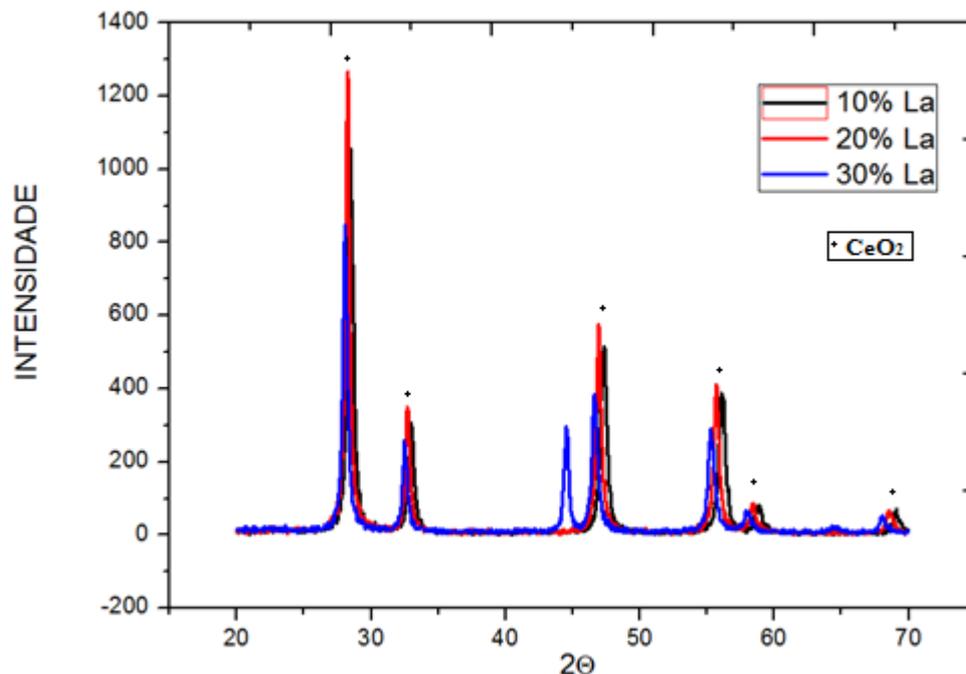


Figura 5.6: Difratomogramas sobrepostos dos pós sintetizados, com excesso de 100% de sacarose. Com o teor de dopante indicado.

Agora pode-se constatar que os resultados obtidos para essa configuração foi bem satisfatório. Ficou claro, ao analisar difratogramas, que a síntese por combustão com um excesso de 100% de sacarose, favoreceu a obtenção de pós com características semelhantes ao da ureia, com um aspecto cristalino epicos mais intensos, contudo as intensidades com sacarose foram maiores que as observada quando foi utilizado a ureia para os teores de dopante utilizados. Também pode-se observar que a amostra com 20% de dopante tende a a apresentar picos mais intensos quando comparados aos outros difratogramas .

Ainda nesse estudo, para fins de comparação e economia de combustível, foi proposto realizar uma síntese utilizando um excesso de 100% de ureia, apesar desta já ter apresentado boas características com 200% nos difratogramas analisados. E os resultados obtidos não foram satisfatórios, visto que a síntese em questão teve um tempo de reação bem maior quando comparada com as amostras com excesso de 200% de ureia. No caso exemplar de 100% de ureia para todas as proporções analisadas de dopante, foi observado um aumento no tempo de reação para a formação da fase cristalina, além de termos um aumento significativo na temperatura de ignição, que era de 250 e foi para 320°C.

Na Figura 5.7, pode-se visualizar o aspecto da solução durante a reação da síntese. Pode-se observar que esta apresenta um aspecto mais cinzento, provavel-

mente com uma maior concentração de carbono residual; bem diferente das amostras com excesso de 200% que tinham um aspecto mais esbranquiçado (conforme a fig. 5.7), demonstrando que a reação de combustão não foi completa, assim como no caso da sacarose com 200%.

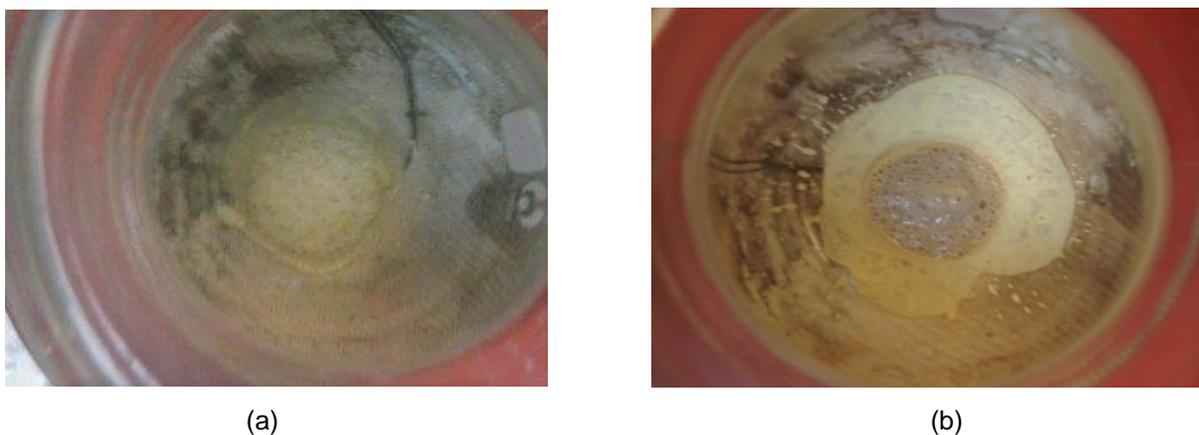


Figura 5.7: Fotos dos pós sintetizados, usando ureia como combustível, com 10 % de lantânio. (a) com excesso de 200% de ureia e (b) com excesso de 100% de ureia.



Figura 5.8: Fotos dos pós sintetizados, usando ureia como combustível, com 10 % de lantânio. (a) com excesso de 200% de ureia e (b) com excesso de 100% de ureia.

### 5.1.2 Análise pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As análises da morfologia dos pós foram feitas através das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura. Nas Figuras a seguir são apresentadas as micrografias dos pós não calcinados, com composições de 10, 20 e 30% de dopante (óxido de lantânio). Nas figuras é possível observar a estrutura porosa dos aglomerados. Esta porosidade, segundo Hwang [78], deve-se ao fluxo dos gases

produzidos durante a combustão. Vale ressaltar que embora várias micrografias tenham sido feitas, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) oferece apenas uma estimativa da forma e do tamanho dos aglomerados.

A primeira análise feita foi com os pós não calcinados usando como combustível 100% de sacarose, nas devidas proporções de lantânio, como especificado (Figuras 5.9 a, 5.11). Observa-se a presença de aglomerados com aspecto esponjoso com grande quantidade de vazios e poros bastante esparsos. Portanto, a utilização da sacarose como combustível proporcionou a formação de aglomerados com morfologia diferenciada, mais aberta e com mais espaço livre na microestrutura.

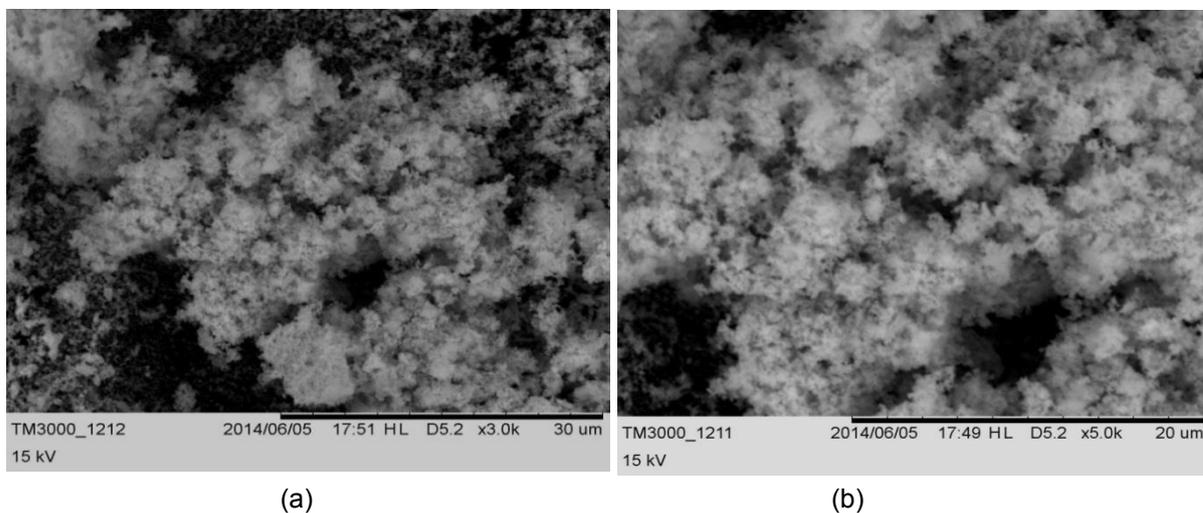


Figura 5.9: Micrografia (do MEV) dos pós sintetizados, usando 100% de excesso de sacarose, sem calcinação Contendo 10 % de lantânio. (a) com ampliação de 3000x e (b) com ampliação de 5000x.

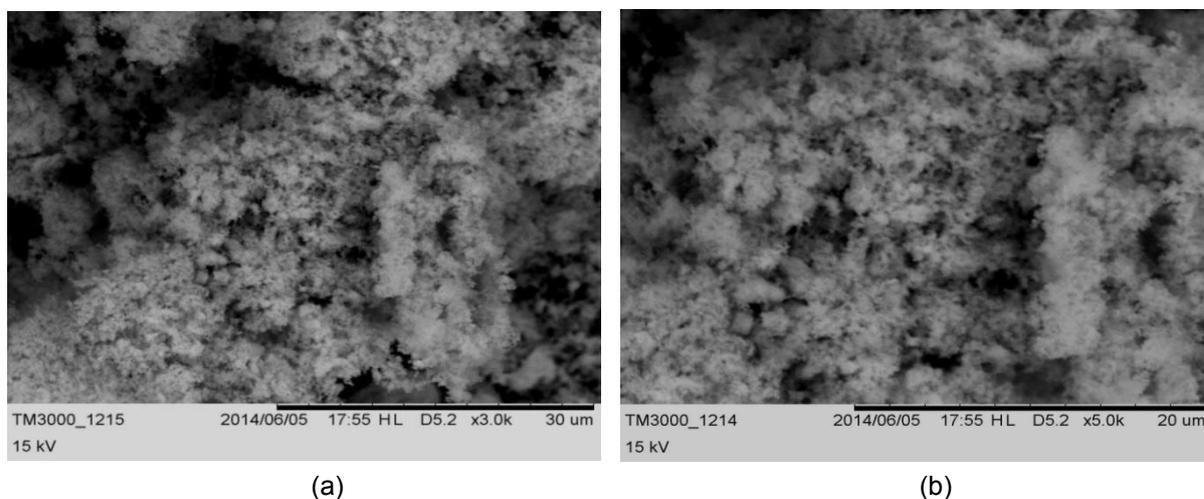
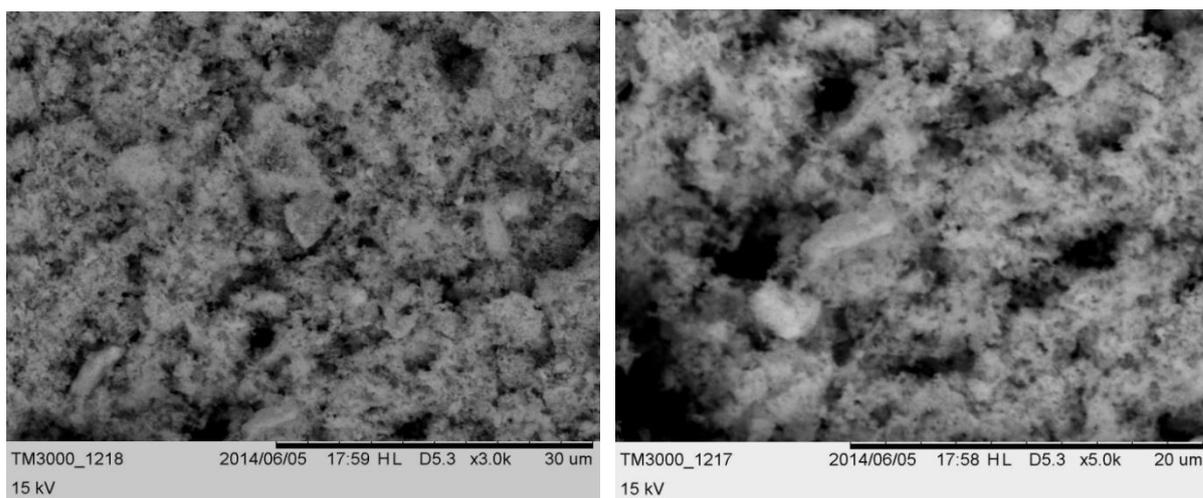


Figura 5.10: Micrografia (do MEV) dos pós sintetizados, usando 100% de excesso de sacarose, sem calcinação Contendo 20 % de lantânio. (a) com ampliação de 3000x e (b) com ampliação de 5000x.

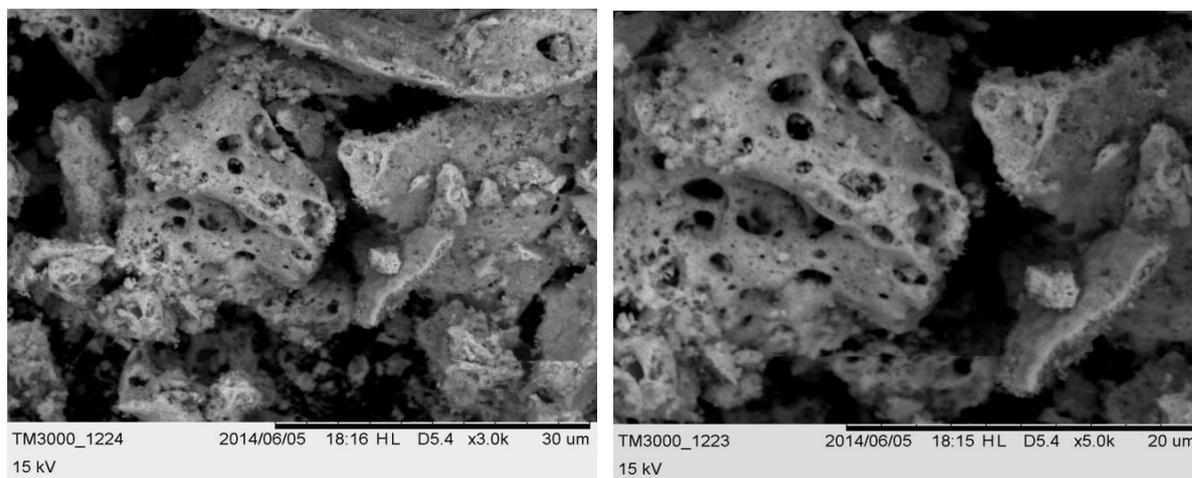


(a)

(b)

Figura 5.11: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 100% sacarose dopados com 30 % de lantânio. (a) Com ampliação de 3000x e (b) Com ampliação de 5000x.

Nas micrografias obtidas usando a ureia como combustível (Figuras 5.12 a 5.14) observa-se resultados diferentes dos vistos com a sacarose, que tinha uma característica de pó mais pulverulento e macio. Nestas micrografias observa-se a formação de aglomerados maiores e com aspecto menos “esponjoso” quando comparado com a sacarose.



(a)

(b)

Figura 5.12: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 200% de ureia dopados com 10 % de lantânio. (a) ampliado 3000x e (b) ampliado 5000x.

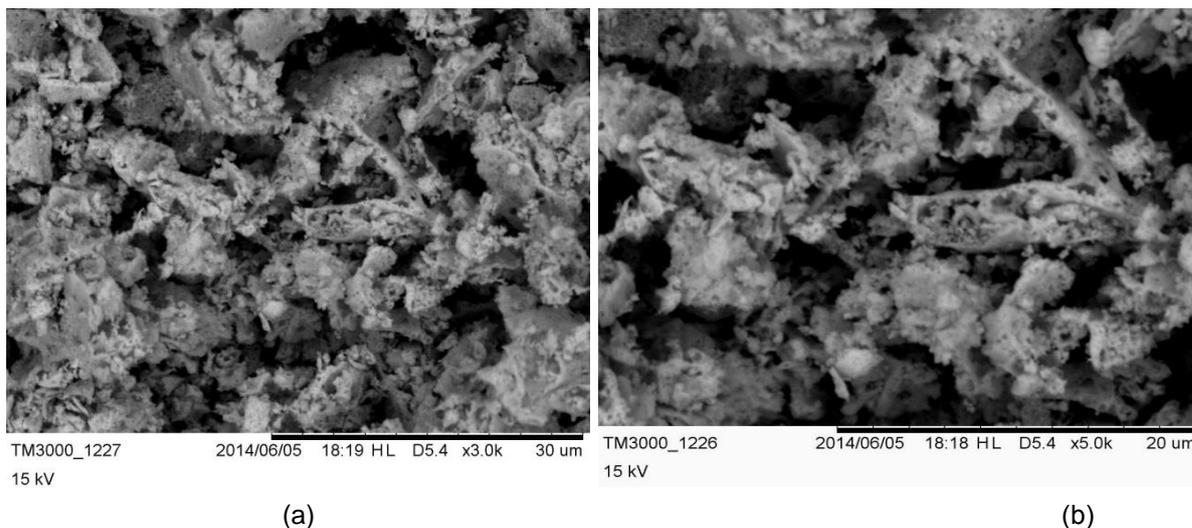


Figura 5.13: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 200% de ureia dopados com 20 % de lantânio. (a) ampliado 3000x e (b) ampliado 5000x

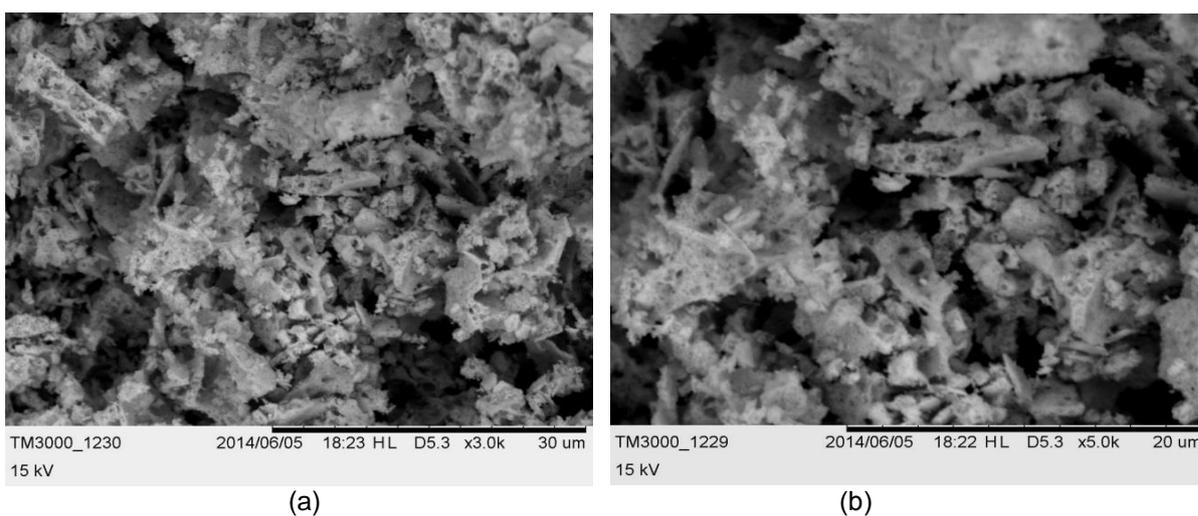


Figura 5.14: Micrografia dos pós sintetizados, usando um excesso de 200% de ureia dopados com 20 % de lantânio. (a) ampliado 3000x e (b) ampliado 5000x.

## 5.2 BET (Área superficial Especifica).

Na análise de adsorção gasosa, BET, os valores de área superficial específica das amostras, sem calcinação, estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Área superficial Especifica das amostras antes da calcinação

AMOSTRAS	TEOR DE LANTÂNIO	TEOR DE COMBUSTÍVEL	COMBUSTÍVEL UTILIZADO	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
1	10%	200%	URÉIA	9,78
2	20%	200%	URÉIA	10,389
3	30%	200%	URÉIA	11,078
4	10%	100%	SACAROSE	23,265
5	20%	100%	SACAROSE	55,509
6	30%	100%	SACAROSE	35,338

De acordo com os resultados obtidos é possível ver que as amostras que utilizaram ureia como combustível, apresentaram uma área superficial específica em torno de 10 m<sup>2</sup>/g, tendo elas um pequeno aumento com o acréscimo do teor do dopante. Já com sacarose os resultados foram mais expressantes do que o da uréia tivemos uma área superficial específica nitidamente maior em todas as amostras analisadas, quando comparada com ureia. Provavelmente as soluções que utilizaram como combustível a sacarose, quando em síntese, tiveram uma solução mais viscosa, que possivelmente reteu mais os gases gerados na combustão causando assim uma expansão do gel formado. Com relação ao teor de lantânio utilizados nas amostras com sacarose se pode observar uma diferença com relação à amostra com 20% de lantânio, visto que essa se sobressaiu das demais amostras, tendo uma área superficial específica de 55,5 m<sup>2</sup>/g.

Os diâmetros das partículas foram calculados através das equações 4.8 e 4.9 (Vista no Tópico 4.2.2) e podem ser analisadas na Tabela 5.2

Tabela 5.2 – Diâmetro esférico das partículas antes da calcinação.

AMOSTRAS	TEOR DE LANTÂNIO	TEOR DE COMBUSTÍVEL	COMBUSTÍVEL UTILIZADO	D <sub>BET</sub> (nm)
1	10%	200%	URÉIA	69,25
2	20%	200%	URÉIA	65,19
3	30%	200%	URÉIA	61,11
4	10%	100%	SACAROSE	29,11
5	20%	100%	SACAROSE	12,20
6	30%	100%	SACAROSE	19,17

Segundo os resultados obtidos dessa análise se pode observar que a síntese por combustão tende a gerar, de acordo com o diâmetro esférico equivalente, D<sub>BET</sub>, partículas bem pequenas, em escala nanométrica. Por outro lado, a utilização da sacarose como combustível, tende a reduzir ainda mais o diâmetro das partículas quando comparados com os observados ao utilizar a ureia, que ficou num tamanho médio de 60 nm. Importante destacar que assim como já visto, a amostra com 20%

de dopante se destacou das demais com seu pequeno diâmetro médio de partícula, que foi de 12,20 nm.

### 5.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica possibilitou determinar a perda de massa com o aumento da temperatura, e através da derivada desta, identificar a partir de qual temperatura não ocorre mais perda de massa e assim definir a temperatura de calcinação após síntese de combustão.

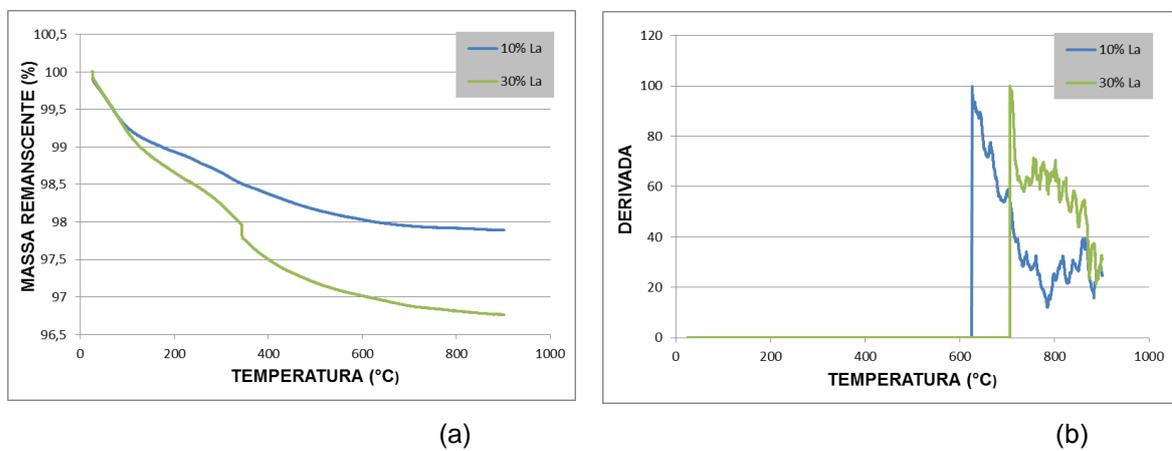


Figura 5.15: TGA e Derivada das amostras contendo um excesso de 200% de ureia e com o teor de dopante indicado no gráfico. (a) TGA e (b) Derivada.

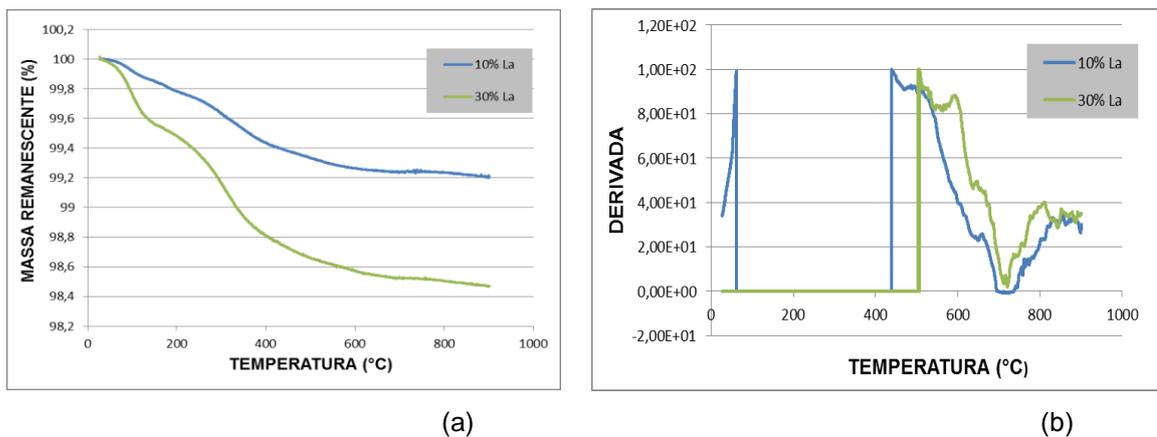


Figura 5.16: TGA e Derivada das amostras contendo um excesso de 200% de ureia e com o teor de dopante indicado no gráfico. (a) TGA e (b) Derivada.

Nos resultados obtidos do TGA podemos observar que os pós sintetizados, usando 200% de excesso de ureia dopadas com lantânio (10 e 30%) foram diferentes em termos de perda de massa. Para a amostra contendo 10% de lantânio observa-se uma perda de massa de 0,8% nessa análise. Já para as amostras com 30% de dopante a perda de massa foi de 1,6%. Com relação aos resultados da derivada podemos ver que tivemos gráficos semelhantes, tendo um aumento relativo na faixa de temperatura de 500 a 600°C, tendo um decréscimo visível até uns 800°C, voltando a crescer após essa temperatura. Nesse caso, nota-se que a partir dessa temperatura (800°C) não ocorre mais perda de massa. Já para as amostras usando 100% de excesso de sacarose dopadas com lantânio foi observado, para a amostra contendo 10% de lantânio, uma perda de massa de 2,2% e para a de 30% de dopante a perda de massa chegou a 3,4%. Uma perda mais significativa do que quando se utilizou a ureia. O gráfico da derivada nesse caso também foi diferente, na amostra 1 observa-se uma estabilidade até aproximadamente 700°C e que a partir de 850°C não ocorre mais perda de massa. Já na amostra 2 sua estabilidade durou até uns 440°C e a perda de massa não ocorreu mais acima de 750°C.

Um fato importante a se destacar é que em ambas as amostras foi observado um aumento da temperatura necessária para eliminar toda fase orgânica e não ocorrer mais perda de massa com o aumento do dopante de 10% para 30%. Ou seja a incorporação do lantânio favorece a formação de maior quantidade de matéria orgânica sendo necessário aumentar a temperatura de calcinação para completar a reação.

Por fim, com base nos resultados obtidos através das análises térmicas dessas amostras, definiu-se que a temperatura de calcinação seria de 850 °C, sendo um valor intermediário para todas elas.

## **5.4 Análise da fase e da morfologia após calcinação**

### **5.4.1 Análise por Raios-x**

A segunda parte tratará da análise dos pós após a calcinação. As análises feitas foram difração por raios-x, BET e MEV. Através do BET foi possível determinar a área superficial específica, assim como o diâmetro médio das partículas analisadas.

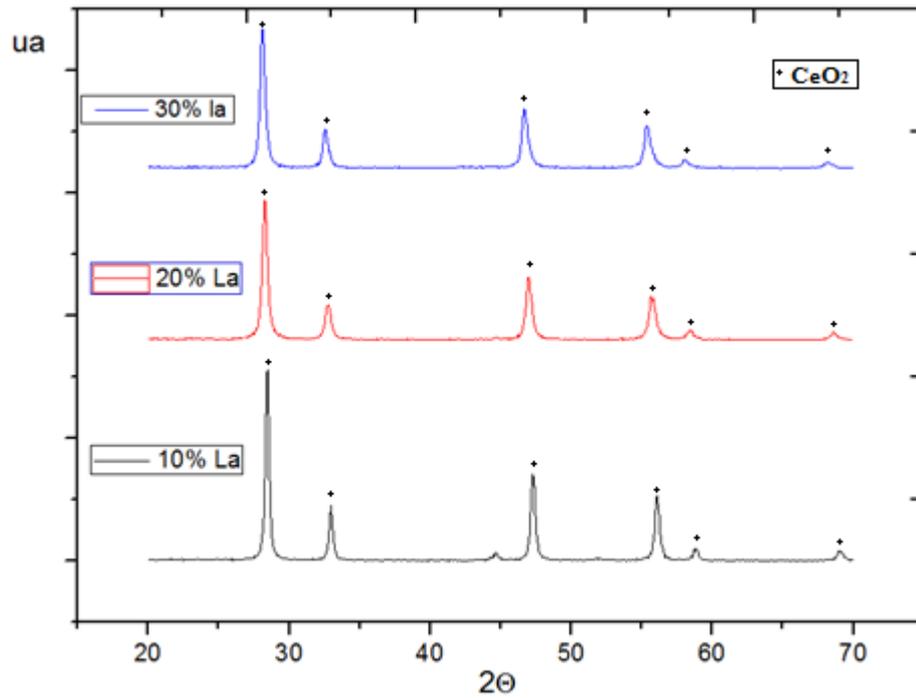


Figura 5.17: Difratogramas dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 200% de ureia.

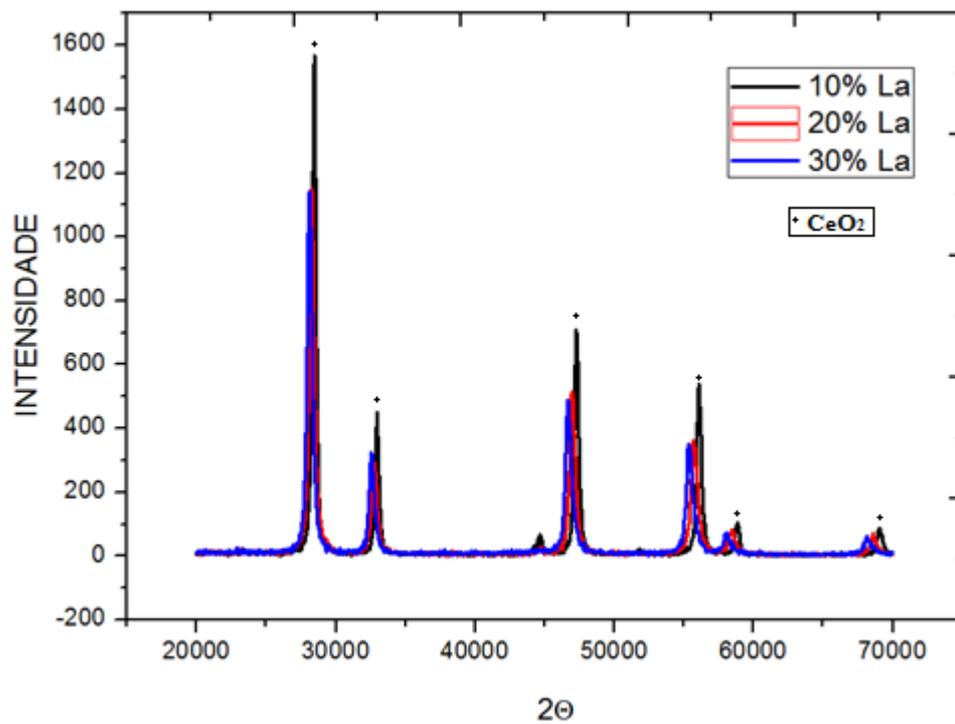


Figura 5.18: Difratogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 200% de ureia.

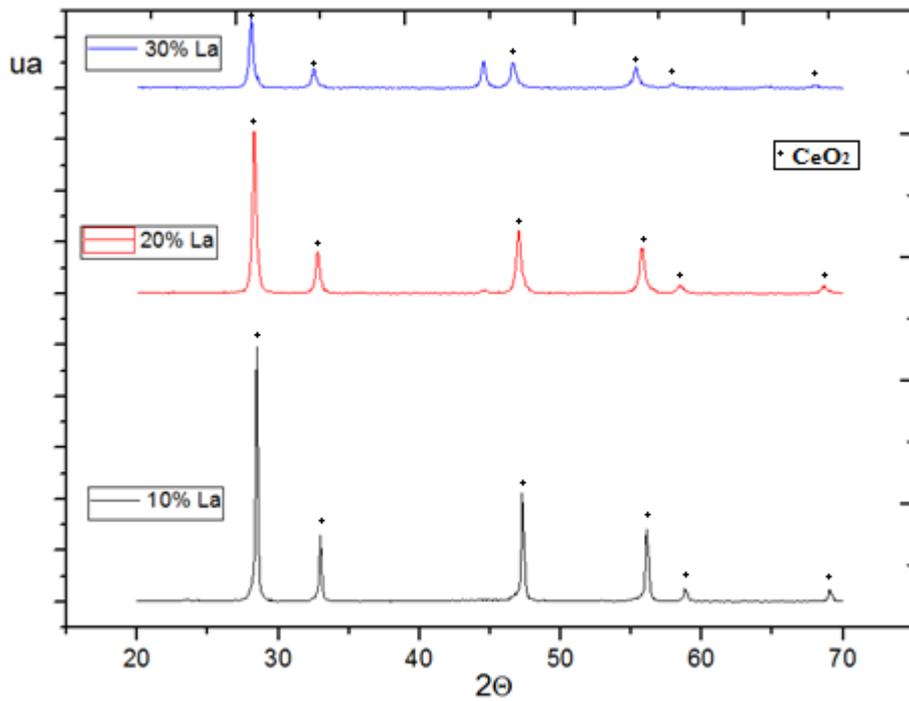


Figura 5.19: Difratomogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 100% de sacarose.

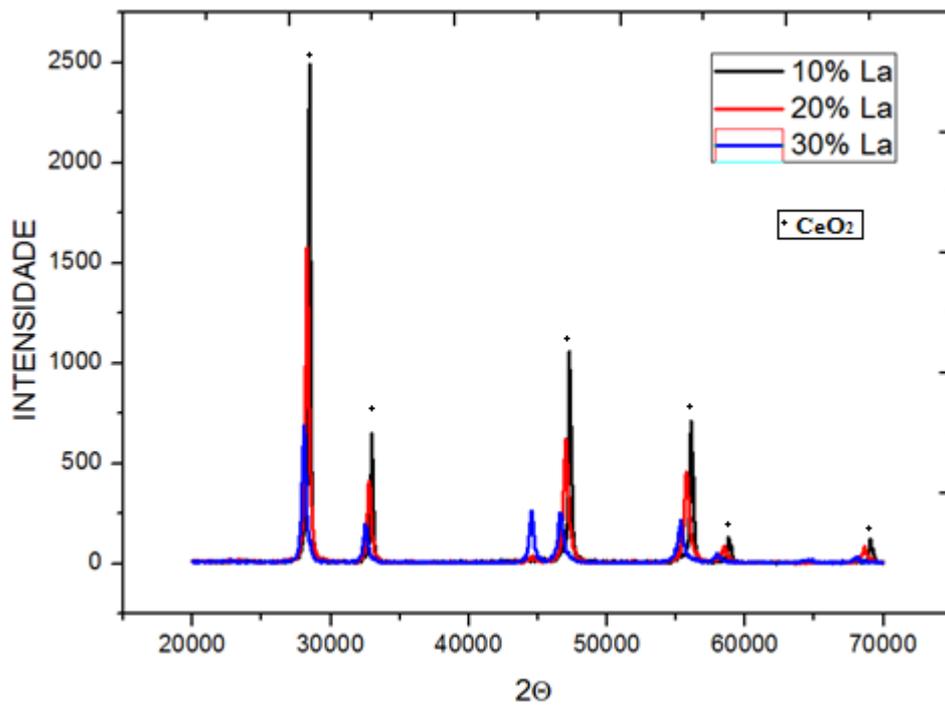


Figura 5.20: Difratomogramas sobrepostos dos pós calcinados a 850°C, utilizando um excesso de 100% de sacarose .

Além de monofásicos os pós calcinados apresentaram picos de difração mais intensos e definidos, sugerindo uma maior cristalinidade por parte dessas amostras, quando comparado ao dos pós não calcinados. Logo, 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 [51].

Foi observado, com relação ao último difratograma, com 30% de dopante, a permanência de um pico extra entre 40 e 50° mesmo após calcinação. Antes de realizar a calcinação, existia a suposição da presença deste pico ser atribuída à formação de uma impureza orgânica. Logo, provavelmente a presença desta fase pode está relacionada à inclusão de lantânio como dopante na rede do óxido de cério, visto que o pico permaneceu mesmo após o tratamento térmico. Para comprovar esta suposição, faz-se necessário uma análise mais detalhada dos padrões de difração para identificar a fase correspondente a este pico.

#### 5.4.2 Análise pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras calcinadas.

Para esta análise, foram selecionadas as amostras com maior área superficial específica para cada combustível. As amostras analisadas seguiram as proporções de 20 e 30% para cada combustível (ureia e sacarose), visto que essas amostras se destacaram no BET, com suas altas áreas superficiais específicas assim como seu pequeno tamanho esférico de partícula para cada combustível utilizado.

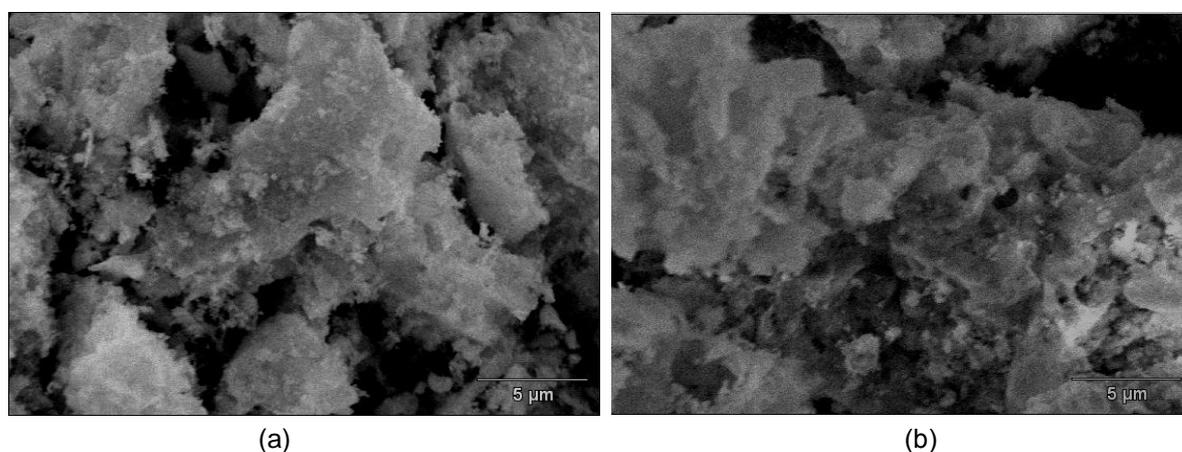


Figura 5.21: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra com excesso de 200% de ureia e 20% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x.

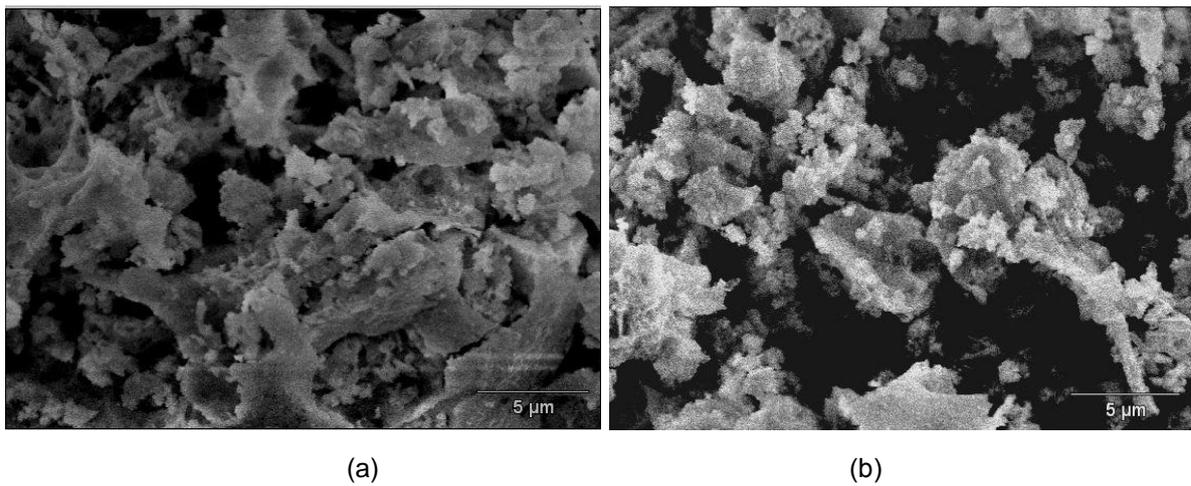


Figura 5.22: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra com excesso de 200% de ureia e 30% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x.

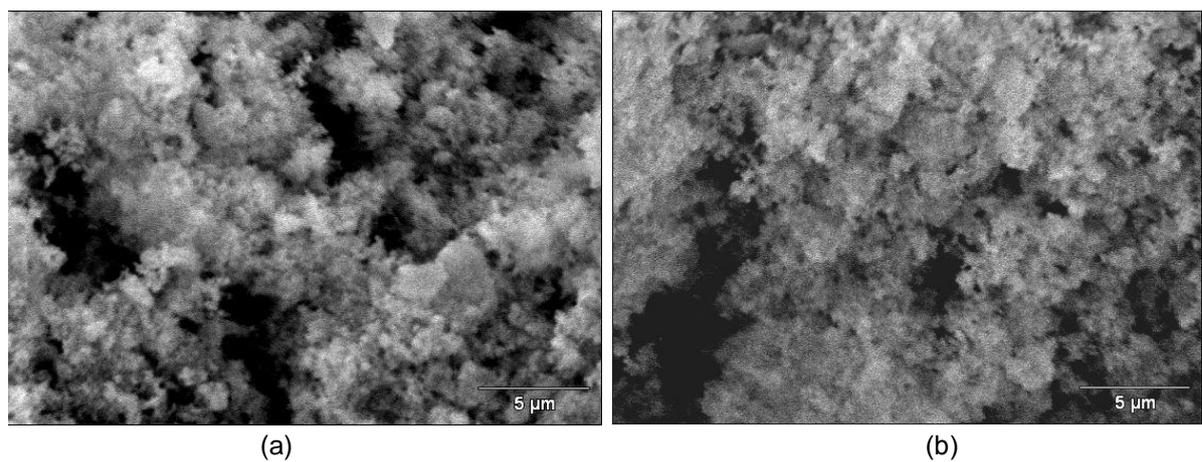


Figura 5.23: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra da amostra com excesso de 100% de sacarose e 20% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x.

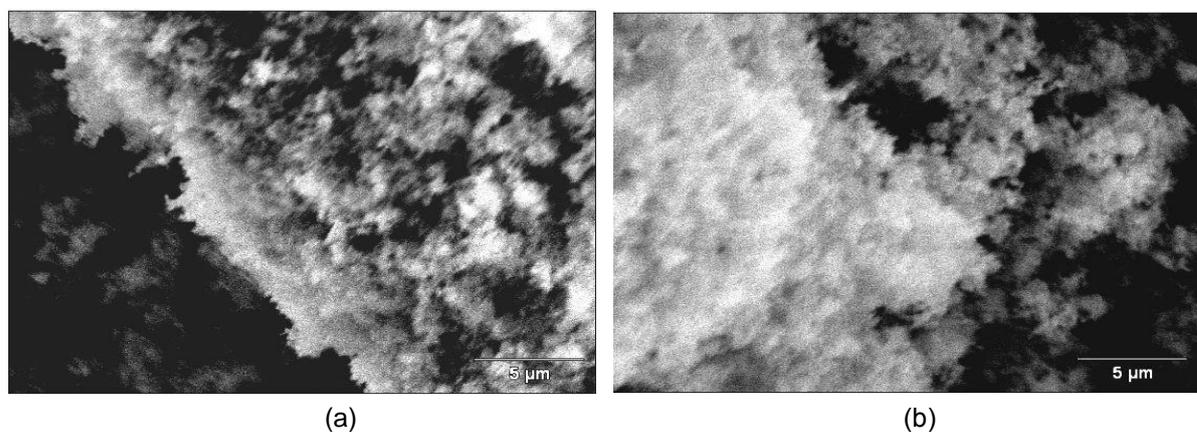


Figura 5.24: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra com excesso de 100% de sacarose e 30% de dopante. Figuras (a) e (b) com ampliação de 5000x

Observa-se que após o tratamento térmico, as amostras obtidas tanto com ureia como com sacarose, mantiveram o mesmo aspecto morfológico observado sem tratamento térmico. Visto que as amostras com excesso de 100% de sacarose demonstraram novamente um aspecto mais esponjoso que o da ureia.

### 5.4.3 BET após a calcinação

Na análise obtida por BET os valores da área superficial específica e do diâmetro esférico das partículas, após a calcinação, estão apresentados respectivamente nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3. Área superficial Especifica das amostras após calcinação

AMOSTRAS	TEOR DE LANTÂNIO	TEOR DE COMBUSTÍVEL	COMBUSTÍVEL UTILIZADO	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
1	10%	200%	URÉIA	8,731
2	20%	200%	URÉIA	9,783
3	30%	200%	URÉIA	10,517
4	10%	100%	SACAROSE	19,233
5	20%	100%	SACAROSE	26,526
6	30%	100%	SACAROSE	29,261

Tabela 5.4. Diâmetro esférico das partículas após calcinação.

AMOSTRAS	TEOR DE LANTÂNIO	TEOR DE COMBUSTÍVEL	COMBUSTÍVEL UTILIZADO	D <sub>BET</sub> (nm)
1	10%	200%	URÉIA	77,57
2	20%	200%	URÉIA	69,23
3	30%	200%	URÉIA	64,39
4	10%	100%	SACAROSE	35,21
5	20%	100%	SACAROSE	25,53
6	30%	100%	SACAROSE	23,14

Segundo os resultados obtidos dessa análise, pode-se observar que a calcinação tende a gerar partículas com maior diâmetro esférico (D<sub>BET</sub>). Esse comportamento foi observado com ambos combustíveis e em todos os teores de lantânio. Importante ressaltar, que a amostra que mais se destacou foi a com excesso de 200% de sacarose e com 30% de dopante, pois apresentou um pequeno diâmetro médio de partícula de 23,14 nm.

## 5.5 Comparações das diferentes proporções estequiométricas de lantânio.

No começo do trabalho foi proposto analisar o efeito da dopagem de lantânio em óxido de cério, segundo a estequiometria da fórmula do óxido a ser obtido,  $\text{La}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{O}_3$ . As proporções de lantânio analisada foram de 10, 20 e 30%, variando assim consequentemente a proporção do óxido cério adicionado.

Após realizar a síntese foi possível visualizar nitidamente a diferença na coloração dos óxidos formados. No caso da ureia, foi observado uma diferença na coloração com 20% de dopante (conforme a fig. 5.25). E no caso da sacarose (com excesso de 100%) foi observado uma coloração parecida para todas as amostras, com um aspecto pulverulento e esbranquiçado, comparado com a da ureia (com excesso de 200%). Após a análise por raios-x também foi observado antes e após calcinação que a medida que o teor de lantânio aumentou houve a tendência de diminuir a intensidade dos picos, tanto para as amostras obtidas usando ureia como sacarose.

Após caracterização via TGA (análise termogravimétrica) foram observadas as seguintes diferenças: nas amostras contendo 30% de lantânio foi observado que a perda de massa continuou até acima de 800 C, sendo necessário especificar temperaturas superiores de calcinação as utilizadas para as amostras contendo 10 % de lantânio, independente do combustível utilizado, para garantir a completa eliminação de orgânicos demonstrando que o teor de lantânio influencia diretamente a formação de orgânicos. Por esse método foi possível perceber também que com o aumento de lantânio foi observado uma maior perda de massa com a temperatura. Quando foi utilizado a ureia as seguintes perdas de massas foram observadas: 0,8% para 10% de La e 1,6% para 30% La. Já com a sacarose permaneceu essa tendência, 2,2%(10% La) e 3,4% (30% La). Logo, independente do combustível usado, quanto maior o teor de óxido de lantânio maior a perda de massa, sendo a perda de massa mais acentuada quando se usa a sacarose como combustível.

Na análise por BET, houve um leve aumento da área superficial específica a medida que a concentração de dopante foi aumentada e foi utilizado ureia como combustível. Quando foi utilizado a sacarose, a adição do dopante tendeu a aumen-

tar ainda mais a área superficial específica e conseqüentemente reduzir o diâmetro médio das partículas, principalmente nas amostras contendo 20 % de lantânio. Resultado este que se destacou em relação aos obtidos com todas as amostras analisadas, e por conseqüência, foi a amostra que teve o menor tamanho de partícula calculado.

Após a calcinação vimos que todos os resultados obtidos após a síntese permaneceram semelhantes em relação aos que foram observados antes dela. Contudo a calcinação possibilitou a obtenção de pós mais cristalinos. No caso da análise por BET, a calcinação favoreceu o aumento do diâmetro médio das partículas. Por fim, no MEV foi visto que com ambos combustíveis utilizados houve a formação de um pó com boa uniformidade e que a utilização da sacarose possibilitou a formação de aglomerados com um formato mais esponjoso do que quando foi utilizado a ureia. O aspecto visual das amostras após o tratamento térmico foi de uma aparência uniforme para todos, com uma coloração esbranquiçada em todas as amostras, conforme podemos ver nas figuras 5.22 e 5.23.

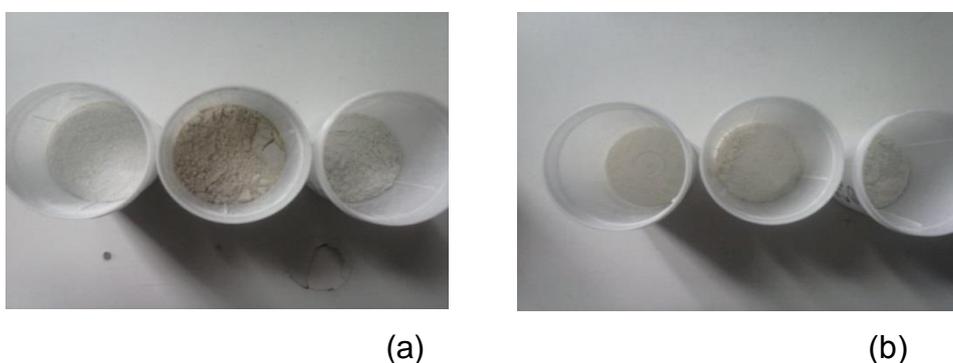


Figura 5.25: Fotos tiras dos pós após a síntese por combustão. Figuras (a) com um excesso de ureia de 200% e (b) com um excesso de sacarose de 100%.



Figura 5.26: Fotos tiras dos pós após a calcinação. Figuras (a) com um excesso de ureia de 200% e (b) com um excesso de sacarose de 100%.

## 5.6 Comparações dos diferentes combustíveis utilizados.

Com relação ao combustível utilizado, foram selecionados dois tipos de combustíveis, ureia e sacarose. Esses combustíveis se destacam por proporcionar uma boa homogeneização com os íons dos nitratos da solução assim como ter um baixo custo quando comparado com outros.. Estudos recentes têm apontado que na síntese por combustão que utilizam ureia ou sacarose como combustível tem-se uma grande formação de gases na reação, o que favorece a obtenção de materiais com boa cristalinidade assim como partículas em escala nanométrica. Vale ainda ressaltar que esse tipo de síntese é o único capaz de formar a fase de óxido de cério em uma só etapa, não necessitando assim de outros procedimentos posteriores a síntese para a sua obtenção [55].

Com relação aos resultados obtidos, ficou claro a percepção que o teor de combustível utilizado assim como o tipo deste afeta diretamente o composto formado na síntese por combustão. Neste trabalho, foi observado a necessidade de utilizar excesso de combustível para ocorrer a reação. Também foi observado a obtenção da fase cristalina logo após síntese quando se usou 200 % de ureia e 100% de sacarose. O tratamento térmico posterior à síntese foi necessário para eliminar matéria orgânica ainda presente até aproximadamente 750 °C ou 850°C dependendo do tipo de combustível.

Por BET pode-se observar que as amostras obtidas usando sacarose como combustível, apresentaram uma área superficial específica bem maior, na ordem de 3 ate 5 vezes mais do que as observadas quando foi utilizado a ureia. Assim como o diâmetro médio das partículas calculado foi menor ao se utilizar esse combustível (excesso de 100% de sacarose). No caso do TGA, vimos que as amostras com sacarose como combustível tiveram uma maior perda de massa em função da temperatura, quando comparado com a ureia. A perda de massa para a ureia ficou na casa de 0,8 a 1,6%, já o da sacarose foi de 2,2 a 3,4%.

E por fim nos resultados obtidos no MEV podemos visualizar a formação de aglomerados com aspecto mais esponjoso nas amostras com sacarose, tanto antes como depois da calcinação.

## 6. CONCLUSÕES

O método de síntese por combustão possibilitou a obtenção da fase de óxido de cério dopado com lantânio. Os resultados obtidos nos difratogramas mostraram que o método de síntese por combustão é muito eficaz, sendo ainda o único método de síntese capaz de obter a fase de óxido de cério diretamente da síntese. Através dos resultados do BET foi possível determinar que os pós sintetizados apresentaram diâmetro médio na ordem nanométrica, para todas as amostras analisadas, tanto antes como depois da calcinação.

Quanto a concentração e tipo de combustível utilizado, foi constatado a necessidade de utilizar excesso de 200% de sacarose e 100% de ureia para ocorrer a ignição e completar a reação. Com relação ao combustível utilizado, pode-se ainda concluir que os resultados obtidos com um excesso de 100% de sacarose foram mais satisfatórios para o uso como ânodo em uma célula a combustível, visto que o seu tamanho de partícula calculado no BET foi menor quando comparado com a ureia, tanto antes como depois da calcinação. Por microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as amostras sintetizadas usando sacarose, apresentaram aglomerados com aspecto na forma de esponja, característica que favorece a obtenção de um pó com alta porosidade. Na confecção do ânodo espera-se óxidos com alta porosidade (40 a 50%) para possibilitar a difusão dos gases até o eletrólito.

Com relação ao teor de lantânio utilizado, foi observado pela técnica de difração de raios x, que a medida que a concentração deste óxido aumentou na rede do óxido de cério, ocorreu uma redução na intensidade dos picos em todas as amostras analisadas, sugerindo assim, que altos teores de dopante não são adequados para a obtenção do pó. Por outro lado, a adição do óxido de lantânio não teve influência significativa sobre a área superficial específica e sobre o diâmetro médio das partículas, quando se usou a ureia. No entanto, nas amostras sintetizadas com a sacarose, foi observado um aumento na área superficial específica e uma diminuição no diâmetro médio das partículas com o aumento do teor de lantânio, obtendo-se menor diâmetro de partícula nas amostras contendo 20 % de lantânio.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer caracterização elétrica e iônica dos sistemas obtidos, para comprovar sua capacidade de condutividade (iônica e elétrica).
- Determinar o tamanho de cristalito assim como a morfologia das amostras através da microscopia eletrônica de transmissão (MET)
- Depositar os pós obtidos sobre eletrólitos compatíveis para caracterizar células simétricas ou monocelular utilizando gases apropriados.
- Determinar a porosidade dos sistemas obtidos.
- Efetuar a permeabilidade a gases das amostras após a confecção do ânodo para uma SOFC.
- Estudo termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, **Nature Mater.** v.3 (2004) 17.
- [2] W. Huebner, D. M. Reed, H. U. Anderson, Proc. VI SOFC Int. Symp., eds.: S. C. Singhal, M. Dokiya, Proc. Vol. 99-19, The Electrochemical Society, Inc., USA (1999) 503.
- [3] SOUZA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão.** São Paulo: Blucher Acadêmico, 2008. 177 p.
- [4] K. Kinoshita, E. J. Cairns, **Encyclopedia Chem. Technol.** V.11. (1994). 1098 p.
- [5] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, **Ann. Rev. Mater. Res.** **33**, (2003), 183 p.
- [6] R. J. Gorte, J.M. Vohs, **J. Catal.** 216(1-2), 477 (2003).
- [7] 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, v.6, p.433, 2002.
- [8] ACRES, G.J.K. **Recent advances in fuel cell technology and its applications,** Journal of Power Sources, v.100, p.60, 2001.
- [9] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.2309, 2009.
- [10] HOOGERS, G. (Editor). **Fuel Cell Handbook**, E.U.A., CRC Press LLC, ed.2, 2003.
- [11] HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J.C. **Fuel cell development and hydrogen production from renewable sources in Brazil.** International Journal of Hydrogen energy, v.33, p.4915, 2008.
- [12] VILLULLAS, H.M; TICIANELLI, E.A; GONZÁLES.E.R. **Quimica Nova Na Escola.** N°15, maio2002
- [13] BARRETT, S. (Editor). Brazil launches first fuel cell bus, with hydrogen station. **Fuel cell Bulletin**, p.2, Set/2009.
- [14] Disponível em: [http://www.electrocell.com.br/como\\_funciona\\_arquivos/image004.jpg](http://www.electrocell.com.br/como_funciona_arquivos/image004.jpg). Acesso em: 08/07/2014.
- [15] THOMAS, S.; ZALBOWITZ, M. **Fuel Cells Green Power**, E.U.A., U.S. Department of Energy, ed.1, 1999.

- [16] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.2430, 2009.
- [17] DOES, T. Fuel cell co-generation: the future of co-generation. **Journal of Power Sources**, v.61,p.49, 1996.
- [18] WAKUI, T.; YOKOYAMA, R. Optimal sizing of residential SOFC cogeneration system for power interchange operation in housing complex form energy-saving view-point. **Energy**, in press, 2011.
- [19] MCDERMOTT TECHNOLOGY, INC. **Fuel Cell/Micro-Turbine Combined Cycle**, U.S. Department of Energy, report, 1999.
- [20] Willians, M. C.; **Fuel Cell Handbook**, 6<sup>th</sup> ed., U. S. Department of Energy: West Virginia, EG&G Technical Services, Inc.; 2002.
- [21] Disponível em: [http://www.dalkia.pt/ResourcesUser/Cellia\\_PilhaCombustivel/Cellia4.png](http://www.dalkia.pt/ResourcesUser/Cellia_PilhaCombustivel/Cellia4.png). Acesso em: 08/07/2014.
- [22] MINH, N.Q., “Solid oxide fuel cell technology - features and applications”, **Solid State Ionics**, v. 174, pp. 271-277, 2004.
- [23] Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L.; **Nature** 2001, 414, 332; Antonucci, V.; Antonucci, P. L.; Gullo, L.; Rosa, D. L.; Siracusano, S.; **J. Eur. Ceram. Soc.** 2004, 24, 1337.
- [24] AGUADERO, A.; PÉREZ-COLL, D.; CALLE, C.; ALONSO, J.A.; ESCUDERO, M.J.; DAZA, L. SrCo<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite oxides as cathodes materials in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.192, p.132, 2009.
- [25] BUCHANAN, R.C. (Editor). **Ceramic Materials for Electronics**, E.U.A., Marcel Dekker Inc., ed.1, 1986.
- [26] HAILE ,S. M., 2003,“**Fuel Cell Material and Components**”. Acta Materialia, v.51, pp. 5981-6000.
- [27] Disponível em: <http://wiki.stoa.usp.br/images/5/52/SOFC.JPG>. Acesso em: 08/07/2014.
- [28] FULLER, T.F., “Is a fuel cell in your future?”, **The Electrochemical Society Interface**, v. 6, n. 3, pp. 26-32, 1997.
- [29] SINGHAL, S.C. **Advances in tubular solid oxide fuel cell technology**. Fuel Cell Seminar, Orlando, p. 28, 1996.
- [30] BADWAL, S.P.S.; FOGER, K. **Materials for solid oxide fuel cells**. Mater. Forum, v. 21, p. 187-224, 1997.
- [31] THE ON LINE FUEL CELL INFORMATION RESOURCE. Disponível em: <<http://www.fuelcells.org/fuel/fcnews.shtml>>. Acesso em: 22 fev. 2002.

[32] ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.epri.com>>. Acesso em: 22 fev. 2002.

[33] MINH, N.Q., “Ceramic fuel cells”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, pp. 563-588, 1993.

[34] Disponível em: [https://encrypted-tbn1.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTF2Lp4Dk8nlH-nWH\\_D2Qy-FYbtTo\\_VRh\\_MGW4PqqUKVr9XHEvH7Q](https://encrypted-tbn1.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTF2Lp4Dk8nlH-nWH_D2Qy-FYbtTo_VRh_MGW4PqqUKVr9XHEvH7Q). Acesso em: 08/07/2014.

[35] Disponível em: [http://www.innovations-report.com/upload\\_waf/42356\\_fuel\\_cell\\_1\\_501970.jpg](http://www.innovations-report.com/upload_waf/42356_fuel_cell_1_501970.jpg). Acesso em: 08/07/2014.

[36] Disponível em: [http://dc387.4shared.com/doc/iRMZfYAB/preview\\_html\\_c4c65ce.jpg](http://dc387.4shared.com/doc/iRMZfYAB/preview_html_c4c65ce.jpg). Acesso em: 08/07/2014.

[37] Disponível em: <http://www.fundaplub.org.br/site/wp-content/uploads/2013/10/HIDROG1-300x200.jpg>. Acesso em: 08/07/2014.

[38] N. Q. Minh, C. R. Horne, F. S. Liu, D. M. Moffatt, P. R. Staszak, T. L. Stillwagon, J. J. VanAckeren, **Proc. 25<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Eng. Conf.**, vol. 13, Am. Inst. Chem. Eng., New York (1990) p. 256.

[39] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, **Mater. Sci. Eng. A** 348 (2003) 227.

[40] K. L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J. H. Meiser, I. Bloom, J. **Mater. Res.** 11 (1996) 1489.

[41] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, p.538, 2000.

[42] Disponível em: <http://www.fundaplub.org.br/site/wp-content/uploads/2013/10/HIDROG1-300x200.jpg>. Acesso em: 08/07/2014.

[43] PATIL, K.X.; ARUNA, S.T.; MINAMI, T., 2002, “Combustion synthesis: an update”. **Current Opinion Solid State Materials Science**, v. 6, pp. 507-512.

[44] ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.12, p.44, 2008.

[45] FUMO, D.A. Cimentos em betões refractários LCC e ULCC: **Síntese, mecanismo de hidratação e interação com os microenchedores**. Tese de Doutorado – Universidade de Aveiro, Aveiro, 1997.

[46] BANSAL, N.P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>3-x</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>3-x</sub> nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v.158, p.148, 2006.

- [47] MIMANI, T.; ANURADHA, T.V.; RANGANATHAN, S.; PATIL, K.C., 2001, “**Combustion Synthesis Of Nanostructured Barium Titanate**” Scripta mater. V.44, pp. 2237–2241.
- [48] TYAGI, A.K.; CHAVAN, S.V.; PUROHIT, R.D. Visit to the fascinating world of nano-ceramic powders via solution-combustion. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v.44, p.113, 2006.
- [49] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z.; Advances synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, in press, 2011.
- [50] PRABHAKARAN, K.; JOSEPH, J.; GOKHALE, N.M.; SHARMA S.C.; LAL, R. Sucrose combustion synthesis of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0,2$ ) powders. **Ceramics International**, v.31, p.327, 2005.
- [51] TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. 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**, Anais, p.1613, 2010.
- [52] TONIOLO, J.C. Influência da razão combustível – oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução. Porto Alegre: UFRGS, 2009.137f. Tese (Tese em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2009.
- [53] CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N.F.P.; FURTADO, J.G.M.; SOUZA, M.M.V.M. Effecto of propellant on the combustion synthesized Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$  powders. **Ceramics International**, v.35, p.1683, 2009.
- [54] HWANG, C.-C.; TSAI, J.-S.; HUANG, T.-H.; PENG, C.-H.; CHEN, S.-Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, pp. 382-389, 2005.
- [55] CIVERA, A.; PAVESE, M.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Combustion Synthesis of Perovskite-Type Catalysts for Natural Gas Combustion, **Catalysis Today** **83**, p.199-211, 2003.
- [56] KILBOURN, B. Cerium, a guide to its role in chemical technology. Molycorp, n. 92- p.93444, 1992.
- [57] SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Oxygen ion conductors. **Materials Today**, v. 6, n. 3, p. 30–37, 2003.
- [58] TROVARELLI, A. Catalysis by Ceria and Related Materials. [S.I.]: Imperial College Press, **Catalytic Science Series**, v. 2, 2000.

- [59] MALAVASI, L.; FISHER, C. A. J.; ISLAM, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **CHEMICAL SOCIETY REVIEWS**, 39, n. 11, p. 4370–4387, 2010.
- [60] INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 1–16, 1996.
- [61] MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 63–94, 2000.
- [62] ETSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 70, n. 3, p. 339–376, 1970.
- [63] ADACHI, G. ya; IMANAKA, N. The binary rare earth oxides. **Chem. Rev.**, v. 98, p.1479–1514, 1998.
- [64] CROCHEMORE, G. B.; ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. Propriedades elétricas e microestrutura de céria dopada com  $gd^{+3}$  e  $y^{+3}$  para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 495–511, 2008.
- [65] NAIK, I. I.; TIEN, T. Y. Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 39, p. 311–315, 1978.
- [66] J. B. Goodenough, **Título Ann. Rev. Mater. Res.** **33**, 2003, p91.
- [67] D. Z. de Florio et al. /Título Cerâmica 50 (2004), p.278
- [68] D. Z. de Florio et al. / TítuloCerâmica 50 (2004), p.279
- [69] Disponível em: <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/pics/SrTiO3.jpg>. Acesso em: 08/07/2014.
- [70] Disponível em: <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/pics/SrRuO%20RPs.jpg>Acesso em: 08/07/2014.
- [71] SHIMADZU. Espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br>>. Acesso em: 8 abr. 2005.
- [72] EWING, G.W. Métodos Instrumentais de Análise Química. São Paulo: **Edgard Blucher**, v. 1,1972.
- [73] HWANG, C.-C. et al. Combustion synthesis of nanocrystalline ceria ( $CeO_2$ ) powders by a dry route. **Materials science and engineering b-solid state materials for advanced technology**, 132, n. 3, p. 229–238, AUG 15 2006.