

ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Aluno: Diego Pereira Tarragó

Matrícula: 00118978

Professor Orientador: Vânia Caldas de Sousa

Dezembro de 2009

DIEGO PEREIRA TARRAGÓ

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODOS EM CÉULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Trabalho apresentado à banca dos Trabalhos de Diplomação da Engenharia de Materiais da UFRGS, para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof^a. Dra. Vânia Caldas de Sousa.

PORTO ALEGRE

2009

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as oportunidades que tive e ainda vou ter, não apenas no meio profissional como no pessoal.

Agradeço aos meus pais Vicente Paulo e Flávia Maria, por sempre me darem o suporte necessário para a realização acadêmica e profissional. À minha irmã Júlia, por todos os aprendizados durante o convívio longe da família.

Muito obrigado à Prof^a Vânia, que forneceu toda a orientação e amizade necessárias para concluir este trabalho, sendo sempre uma pessoa disponível e acessível. Agradeço também à Prof^a Célia por todas as infindáveis discussões sobre células a combustível.

Faço um agradecimento especial para Antônio Takimi, por ter me dado um suporte indispensável nas análises de raios-X, e pela amizade que se desenvolveu durante este tempo.

À minha namorada Julia, por me fazer uma pessoa mais responsável e por todo o carinho recebido.

Muito obrigado a todos que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

PUBLICAÇÕES

- TARRAGO, D. P.; MALFATTI, C. F.; SOUSA, V. C. Characterization of La_{1-x}Sr_xMnO₃ powders for cathode application in Solid Oxide Fuel Cell obtained by combustion synthesis; In: 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009; Anais.
- TARRAGO, D. P.; MALFATTI, C. F.; SOUSA, V. C. Characterization of La_{1-x}Sr_xMnO₃ powders for cathode application in Solid Oxide Fuel Cell obtained by combustion synthesis; Submetido.

RESUMO

As células a combustível são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e calor, sem a necessidade de combustão direta como uma etapa intermediária, o que fornece ao sistema uma eficiência consideravelmente maior do que os sistemas termomecânicos convencionais.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de pós cerâmicos com características específicas para a utilização como cátodos em células a combustível de óxido, através da Síntese por Combustão. Pretendeu-se também estudar o processamento dos pós obtidos para que se chegue a um material sinterizado que sirva de substrato para a deposição de eletrólitos compatíveis.

Em uma célula de óxido sólido, o cátodo é a interface entre o ar (oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito até o sítio da reação de redução. Assim, os cátodos das SOFC's devem possuir um conjunto de propriedades específicas além de apresentar estabilidade térmica e química nas condições de operação.

Portanto, neste trabalho foi obtido a perovskita de lantânio manganês dopada com estrôncio (LSM), material este, que apresenta características compatíveis para ser utilizado como cátodo. Para a obtenção da fase monofásica, o tipo e a concentração de combustível foram avaliados, bem como o ambiente utilizado para realizar a síntese Paralelamente, usando o mesmo método de síntese, outro material foi obtido para utilização em SOFC de temperatura intermediária composto por cobalto e estrôncio dopado com antimônio (SCS).

Os pós obtidos foram conformados por prensagem uniaxial e sua sinterização foi estudada para se atingir porosidades entre 30 e 40%, considerada ideal para a aplicação do material.

As fases cristalinas foram identificadas pela técnica de DRX. Os aspectos morfológicos dos pós foram identificados por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, sendo esta última utilizada também para avaliação da microestrutura dos corpos sinterizados. Os tamanhos das partículas e dos cristalitos foram determinados usando-se, respectivamente, a microscopia eletrônica de transmissão e dados da difração de raios-X calculado pela equação de Scherrer; a área

superficial específica foi medida pelo método de adsorção de gás BET, sendo o volume esférico equivalente das partículas calculado através deste dado.

A amostra que apresentou o maior potencial de aplicação foi o LSM obtido com 400% de excesso de uréia e sintetizado na mufla, por apresentar, além de uma boa morfologia, a maior estabilidade da fase perovskita no produto final.

PALAVRAS-CHAVE: Célula a combustível de óxido sólido (SOFC), cátodos, perovskita, síntese por combustão.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Células a Combustível	15
3.1.1 Célula a combustível Alcalina (AFC)	20
3.1.2 Célula a combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)	20
3.1.3 Célula a combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)	21
3.1.4 Célula a combustível de Metanol Direto (DMFC)	21
3.1.5 Célula a combustível de Carbonato Fundido (MCFC)	22
3.2 Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)	22
3.2.1 Cátodos para células a combustível de óxido sólido	26
3.3 A estrutura tipo Perovskita	28
3.4 Síntese por Combustão	30
3.5 Síntese do LSM	31
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.2 Síntese dos pós	33
4.2 Conformação e sinterização dos pós	38
4.3 Métodos de caracterização das amostras	38
4.3.1 Difração de raios-X (DRX)	
4.3.2 Técnica de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	39
4.3.3 Granulometria a laser	40
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
4.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	40
4.3.6 Densidade, porosidade e retração linear das amostras sinterizada	s41

4.3.7 Microscopia de Calefação	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização dos pós	42
5.2 Caracterização dos corpos sinterizados	57
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	64
8. REFERÊNCIAS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de uma célula a combustível [12]16
Figura 2: Perda de potencial da célula sob as condições reais19
Figura 3: Princípio de operação das células a combustível de óxido sólido [8]25
Figura 4: SOFC de grande porte da Siemens (a) e a menor SOFC atualmente, desenvolvida pelo <i>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology</i> (b) [24, 25]
Figura 5: Tipos de design testados em células de óxido sólido [14]26
Figura 6: Estrutura cristalina da Perovskita [40]29
Figura 7: Fluxograma da síntese do LSM34
Figura 8: Etapas da síntese por combustão: (a) solução aquosa de nitratos e uréia, (b) aspecto viscoso, (c) síntese na placa ou (d) síntese na mufla
Figura 9: Fluxograma da síntese do SCS37
Figura 10: Aspecto do produto resultante da síntese de combustão do LSM42
Figura 11: Difratogramas dos pós como sintetizados43
Figura 12: MET das amostras 2M e 4M apresentando contraste nas imagens dos cristalitos
Figura 13: Difratogramas das amostras 2M e 4M gerados com varredura lenta44
Figura 14: Difratogramas das amostras 4P, 2P e 2M calcinadas em 750°C por 3 horas46
Figura 15: Difratograma da amostra S2 após calcinação em 750ºC por 3 horas48
Figura 16: Amostras de 0,05g dos pós S2 (a) e 4M (b)48
Figura 17: Difratograma do pó de SCS obtido com sacarose
Figura 18: Micrografia de um "floco" de LSM52
Figura 19: Amostras dos pós 2P e 4P, com aumento de 3300x obtidas por MEV52
Figura 20: Micrografias de MEV dos pós 2P, 2M, 4P e 4M obtidas com ampliação de

Figura 21: Micrografias de MEV do pó LSM obtido com sacarose (S2) com aumentos de 3300x, 6000x e 8500x, da esquerda para a direita
Figura 22: Imagens obtidas por MET destacando a formação de pescoço durante a síntese
Figura 23: Microscopia de transmissão da amostra S255
Figura 24: MET das amostras 2M, 2P, 4M e 4P com uma visualização nítida dos poros
Figura 25: Curva de deformação da amostra 4M obtida por microscopia de calefação
Figura 26: Curvas de sinterização das amostras 2P e 4P compactadas com diferentes pressões
Figura 27: Amostras compactadas com 125MPa e sinterizadas a 1200ºC, na ordem: 2M, 4M e S2
Figura 28: Micrografias de topo dos corpos sinterizados, das amostras 2M (a) e 4M (b)60
Figura 29: MEV da seção transversal das amostras 2M (a) e 4M (b)61
Figura 30: Difratograma da amostra 2M sinterizada com os picos de uma fase desconhecida assinalados61
Figura 31: Difratograma da amostra 4M sinterizada62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais características dos diferentes tipos de células a combustível [10]. 17
Tabela 2: Características eletroquímicas e aplicações das células a combustível [10,14].18
Tabela 3: Classificação das amostras de LSM (x=0,1) sintetizadas com uréia35
Tabela 4: Diâmetro dos cristalitos dos pós como sintetizados e calcinados, calculados por Scherrer, e das partículas calculados pelo MET
Tabela 5: Resultados de BET e Granulometria a laser das amostras51
Tabela 6: Valores de retração linear, densidade e porosidade aparente das amostras2M, 4M e S2.59

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio-ambiente tem base em diversos estudos científicos e na própria experiência humana, que sente gradativamente as mudanças climáticas, levando a discussões em nível mundial, através de encontros e conferências, onde o tema de geração de energia é fatalmente abordado. A demanda energética mundial cresce constantemente não apenas devido ao desenvolvimento industrial, como também pelo crescimento populacional. Dessa forma, a busca pela geração de energia limpa e eficiente tem sido cada vez mais importante, sendo a energia um dos principais fatores que devem ser considerados no desenvolvimento sustentável [1]. A energia que em sua produção e consumo, possui o mínimo de impactos negativos na saúde humana, no funcionamento dos ecossistemas e no meio-ambiente global como um todo é considerada energia sustentável [2]. Assim, em resposta à necessidade crítica de fontes de energia mais limpas, algumas soluções potenciais são a diminuição de emissões gasosas oriundas da queima de combustíveis fósseis e o aumento na eficiência dos dispositivos geradores.

Outro importante fator que motiva o desenvolvimento destes equipamentos é o modelo de geração energética mundial, que é basicamente o mesmo, com grandes usinas de força gerando energia para vastas áreas utilizando milhares de quilômetros de linhas de transmissão para abastecer os grandes conglomerados humanos, que estão geralmente longes dessas usinas geradoras, o que torna o sistema vulnerável. Grandes *black outs* ("apagões") já atingiram diversas nações, expondo a fragilidade da matriz energética global. No Brasil, desde a década de 1950, a maior parte da energia elétrica nacional é gerada a partir de usinas hidroelétricas, que sustentarem o desenvolvimento industrial do país, e representam hoje 82% da matriz energética brasileira [3].

A maior crise energética brasileira foi no ano de 2001, devido à sucessão de alguns anos com baixo índice pluviométrico, que levou ao progressivo esvaziamento dos reservatórios das hidroelétricas e atingiu principalmente as regiões sudeste, centro-oeste e nordeste, forçando diversos setores industriais e residenciais a racionar energia elétrica [4]. Ainda no Brasil, em novembro de 2009, um apagão deixou 18 estados brasileiros sem energia, que, segundo o Ministério de Minas e

12

Energia, foi ocasionado por um curto-circuito que derrubou três linhas de altatensão, acarretando em um desligamento preventivo da usina de Itaipu [5].

Nesse contexto, não apenas a utilização das energias naturais como a solar, eólica e biomassa, se faz necessária como o desenvolvimento de dispositivos como células a combustível, que podem ser um dos alicerces da geração de energia distribuída, podendo provocar tanto uma revolução energética como sócioambiental. A energia distribuída poderá complementar o sistema atual de geração de energia, tendo como conceito a implementação de pequenas usinas de geração de eletricidade, integradas ou individuais, localizadas próximas ou juntas ao usuário final [3].

A primeira célula a combustível foi desenvolvida por Willian Grove, em 1839, baseada na reversibilidade termodinâmica da eletrólise da água, e, no entanto, apenas nos últimos anos foi que ganhou destaque no cenário mundial devido ao seu potencial de geração de energia limpa. Este fato se deve, não ao desconhecimento dos seus atributos ambientais, mas sim pelos diversos desafios técnicos encontrados no seu desenvolvimento, além da competição com os motores de combustão interna e turbinas a vapor, mais visados na época [6].

Dentre os diferentes tipos de células existentes, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) são as que possuem maior potencial para geração de energia distribuída, pois possuem algumas vantagens como alta eficiência, elevado potencial elétrico, não utilizam metais nobres em sua composição, entre muitas outras [1, 6, 7, 8, 9]. No entanto, o desenvolvimento de materiais cerâmicos com as características adequadas e seu posterior processamento, para que se tornem de fato um dos componentes das células, se apresentam como os grandes desafios para o projeto, produção e utilização destes dispositivos.

2. OBJETIVO

Este trabalho visa a obtenção de pós cerâmicos com características específicas para utilização como cátodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC), usando o através do método de síntese por combustão. Métodos tradicionais de processamento também serão realizados para viabilizar a medida das propriedades físicas de interesse, fazendo um estudo da sinterização dos materiais tendo em vista a utilização do material como substrato poroso para deposição de eletrólitos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a Combustível

As células a combustível são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e calor, sem a necessidade de combustão direta como uma etapa intermediária, o que fornece ao sistema uma eficiência consideravelmente maior do que os sistemas termomecânicos convencionais [1]. Estes dispositivos funcionam continuamente enquanto lhes for fornecido o combustível (hidrogênio) e o oxidante (ar). Uma célula a combustível possui um funcionamento similar ao das baterias, porém sua energia não fica armazenada nos seus componentes, não havendo assim a necessidade de recarga, mas de um abastecimento contínuo. Opera silenciosa e eficientemente com baixíssima emissão de poluentes, sendo que, termodinamicamente, sua principal diferença com relação aos motores térmicos é que estes operam limitados pela eficiência do ciclo de Carnot e as células a combustível, não [10]. Isto é, nos motores de combustão interna grande parte da energia gerada é gasta no aquecimento dos produtos da reação, enquanto nas células a combustível a diferença de temperatura entre os produtos e reagentes varia pouco, deixando mais energia disponível para a geração de trabalho, sendo este limitado agora pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG) entre os produtos e os reagentes e não mais pela máxima temperatura do ciclo [11]. Na Figura 1 está representado, de forma simplificada, o funcionamento de uma célula a combustível, sendo que as reações químicas envolvidas no ânodo e no cátodo, de maneira geral, são apresentadas nas equações 1 e 2 respectivamente:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$
 (Eq. 1)

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$$
 (Eq. 2)



Figura 1: Representação esquemática de uma célula a combustível [12].

Os gases H₂ e O₂ são catalisados, respectivamente, no ânodo e no cátodo, sendo os íons de hidrogênio transportados até o eletrólito e seus elétrons coletados por um condutor transformando diretamente parte da energia da reação em eletricidade. O eletrólito então transporta os íons de hidrogênio até o cátodo, onde reagem com o oxigênio formando água e liberando calor. Em outras palavras, o eletrólito é um isolante elétrico que conduz apenas os íons positivos de hidrogênio do ânodo para o cátodo, sendo que os elétrons gerados no ânodo querem recombinar no outro lado da membrana (eletrólito) para estabilizar o sistema, passando por um circuito externo; a recombinação dos íons positivos e negativos ocorre no cátodo formando água pura [12].

Os eletrodos são, portanto, permeáveis a gases e condutores eletrônicos separados por um condutor iônico, o eletrólito, que pode ser uma solução líquida, um polímero ou um material cerâmico, e que, de acordo com este material, serão classificadas as diferentes células a combustível. Cada diferente tipo de célula a combustível possui materiais específicos para constituir cada componente e, principalmente, envolve diferentes reações químicas e temperaturas de operação [13], além possuírem diferentes tolerâncias a impurezas do combustível. Assim, cada célula opera através de um conjunto de diferentes reações químicas, tanto anódicas quanto catódicas, que irão depender dos materiais utilizados na célula, do tipo e pureza do combustível. A cinética dessas reações, aliada às propriedades dos materiais que a compõe, irá determinar a eficiência da conversão energética e algumas questões técnicas como por qual eletrodo será eliminado o produto das

reações, que depende de como será o transporte iônico pelo eletrólito, e a composição deste resíduo, geralmente misturas de CO₂, CO e vapor de água, também são resultado destes parâmetros [10].

As células a combustível são classificadas como: Alcalina (AFC), Ácido fosfórico (PAFC), Membrana polimérica (PEMFC), Metanol direta (DMFC), Carbonato fundido (MCFC) e Óxido sólido (SOFC) sendo que as duas últimas são chamadas de células de baixa temperatura e as outras, de alta temperatura. Suas abreviações derivam de escrita na língua inglesa: *Alkaline, Phosphoric Acid, Proton Exchange Membrane, Direct Methanol, Molten Carbonate* e *Solid Oxide,* unidas à terminação *Fuel Cell.* Na Tabela 1 destacam-se as características das células a combustível que definem suas classificações.

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação (⁰C)	Tolerância a impurezas	Combustível
AFC	Hidróxido de Potássio	50 – 120	Até 50 ppm de CO ₂	H ₂
PAFC	Ácido Ortofosfórico	180 – 210	Até 2% de CO	Gás natural ou H ₂
PEMFC	Polímero de ácido sulfônico fluorizado	60 – 110	Até 10 ppm de CO	Gás natural, metanol ou H_2
DMFC	Polímero de ácido sulfônico fluorizado	45 – 100	-	Metanol
MCFC	Carbonatos de Lítio e Potássio	630 – 650	Totalmente tolerante ao CO	Gás natural
SOFC	Zircônia estabilizada com Ytria	900 - 1000	Totalmente tolerante ao CO	Gás natural ou H ₂

Tabela 1: Principais características dos diferentes tipos de células a combustível [10].

Fatores como eficiência, confiabilidade, dimensões e tempo ignição, associados às reações eletroquímicas envolvidas determinam as potenciais aplicações das diferentes células, sendo que os íons que são transportados pelo eletrólito também dependem de sua natureza e afetam diretamente questões técnicas do equipamento. Na Tabela 2 tem-se um panorama destes parâmetros, destacando as aplicações para geração de energia.

Tipo de célula	Efic. (%)	Reação Anódica Reação Catódica	Íon transp.	Potência / Aplicação
	35 – 55	$H_2 + OH^2 = H_2O + 2e^2$	OH ⁻	5kW / espacial,
AFC		$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	••••	militar
	40	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	H⁺	200kW / portátil
PAFC		$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^2 = 2OH^2$		
DEMEO	35 – 45	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	H⁺	5 – 250kW /
PEMFC		$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$		automotiva
	> 50	$H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e^{-}$	C_{0}^{2}	200kW – MW /
MCFC	200	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- = CO_3^{2-}$	003	estacionária
	> 50	$H_2 + 2O^{2-} = 2H_2O + 4e^{-}$	0 ²⁻	2kW – MW /
SOFC	- 50	$O_2 + 4e^2 = 2O^{22}$	Ŭ	estacionária

Tabela 2: Características eletroquímicas e aplicações das células a combustível [10, 14].

Em geral, a voltagem das células a combustível é muito baixa, e, torno de 1,2V sendo necessário, portanto, o empilhamento de diversas células conectadas em paralelo para aumentar a potência do dispositivo [12]. As células estão suscetíveis a polarizações e queda ôhmica, que diminuem a potência final da célula. A Figura 2 ilustra as quedas de potencial que ocorrem na célula em operação. A queda ôhmica é devido à resistência interna da célula, oriunda dos componentes que a compõe [12], a polarização por ativação, devido à velocidade das reações químicas, que dependem da atividade catalítica dos componentes da célula, e a polarização por concentração devido a uma diminuição na eficiência da troca gasosa, originada no excesso de água no catalisador [11, 12].



Figura 2: Perda de potencial da célula sob as condições reais.

Conforme citado, as células a combustível não operam segundo o ciclo de Carnot, assim, o máximo trabalho elétrico (W_{el}) é dado pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \tag{Eq. 3}$$

Onde n é o número de elétrons que participam da reação, F é a constante de Faraday (96,487 C/g.mol.e⁻) e E é o potencial ideal da célula.

Através do valor do potencial padrão pode-se se escrever a equação da energia de Gibbs para gases em termos de voltagem e, substituindo-se os termos, chega-se na equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln Q \qquad (Eq. 4)$$

Onde E⁰ é o potencial padrão da célula, R a constante universal dos gases, T a temperatura e Q depende da pressão parcial dos gases. No entanto, a equação de Nernst não fornece o potencial real de uma célula a combustível, mas sim o potencial de circuito aberto, sem considerar a queda ôhmica, e as polarizações por ativação e concentração. Portanto, para se chegar ao potencial real é necessário subtrair as quedas do valor ideal [11].

Dentre as diferentes células, apenas a DMFC não utiliza hidrogênio como combustível, no entanto deve-se salientar que o combustível não se trata de hidrogênio puro, mas sim de uma mistura gasosa de H₂, CO₂, CO e um pouco de vapor de água, chamado gás de reforma. A seguir, é feita uma breve descrição das diferentes células, exceto para as células a combustível de óxido sólido, que serão discutidas a parte. De um modo geral, pode-se considerar que as células que operam em temperaturas elevadas possuem algumas vantagens com relação às de baixa temperatura, como a não necessidade de metais nobres como catalisadores e a melhora na cinética das reações devido à alta temperatura e, além disso, sua eficiência teórica de conversão é maior e pode ser incrementada pela cogeração [10]. Cogeração significa aproveitar o calor gerado na produção de eletricidade, diminuindo as perdas energéticas e tornando o processo mais economicamente viável, além de torná-lo mais ecologicamente correto [15].

3.1.1 Célula a combustível Alcalina (AFC)

Começaram a ser desenvolvidas no início dos anos 1960 pela NASA e foram utilizadas em viagens espaciais do programa Apollo, seu eletrólito de KOH e NaOH pode ser líquido ou na forma de uma pasta que adere aos eletrodos, sendo o potencial de cada célula por volta de 1,15V [8]. Sua principal desvantagem é a intolerância ao CO₂ que restringe tanto o oxidante, que deve ser O₂ puro, quanto o combustível, que por sua vez, deve ser H₂ puro, o que gera problemas na estocagem e no método de reforma do hidrogênio. Portanto, estas células não são usadas em aplicações comerciais, ficando restritas apenas a missões espaciais e militares [12,13].

3.1.2 Célula a combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

Apresenta-se como a única tecnologia comercial desde 1994, utilizando ácido fosfórico como eletrólito e podendo ser abastecido com combustíveis relativamente limpos, sendo sua principal aplicação as centrais de cogeração com potência de 50 a 1000kW fornecendo calor e eletricidade para estabelecimentos comerias, conjuntos residenciais ou pequenas indústrias [13]. As PAFC's utilizam platina nos

seus eletrodos para aumentar a atividade das reações eletroquímicas, sendo esta uma grande desvantagem devido ao alto custo deste material [12].

3.1.3 Célula a combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)

Estas células também são chamadas de Polímero Sólido (SPFC), o eletrólito é, portanto, uma membrana polimérica trocadora de prótons, seus eletrodos são constituídos de grafite e a eficiência das reações eletroquímicas é obtida através da utilização de catalisadores de platina [13]. São as mais visadas para utilização no setor automotivo, pois podem gerar uma elevada densidade de energia variando o ponto de operação com certa velocidade de acordo com a demanda e, além disso, por apresentarem baixa temperatura de operação, seu tempo de ignição é baixo, tornando-a ainda mais atrativa para o setor [8].

As células PEMFC também estão sendo desenvolvidas visando sua utilização em residências, com uma potência entre 3 e 7kW, e para abastecer edifícios alcançando 50kW de potência, porém sua elevada intolerância ao CO e o alto custo dos catalisadores de platina são obstáculos ainda a serem superados [12].

3.1.4 Célula a combustível de Metanol Direto (DMFC)

Apresentam-se como uma alternativa às células de membrana polimérica. É uma tecnologia relativamente nova, comparada às outras células a combustível, apresentando-se como uma alternativa para substituir de câmeras, *notebooks* e outros equipamentos portáteis em uma faixa de 1 a 1000W [12]. Nestas células, o hidrogênio é extraído do metanol (CH₃OH) através de um processo catalítico no ânodo, eliminando a necessidade de um reformador, que associado ao fato de o combustível ser líquido, destacam-se como as grande vantagens das DMFC [8]. Estas células podem apresentar uma densidade de corrente de 7000A/m² com oxigênio puro como oxidante, cerca de 30% inferior que uma PEMFC equivalente operando com metanol reformado e ar como oxidante [13].

3.1.5 Célula a combustível de Carbonato Fundido (MCFC)

Este tipo de célula possui uma peculiaridade que é o movimento através do eletrólito: os íons carbonato ($CO_3^{2^-}$) saem do cátodo em direção ao ânodo, justamente o contrário da maioria das células, podendo produzir entre 0,7 e 1V por célula [8]. Por possuir a capacidade de reformar combustível internamente, ela separa o hidrogênio do monóxido de carbono; aliado a isto, sua alta eficiência também se apresenta com uma vantagem, sendo sua principal desvantagem o longo tempo de ignição [12].

Outra interessante peculiaridade é que o monóxido de carbono também funciona como combustível, sofrendo um processo de oxidação liberando CO₂ e elétrons adicionais [13].

3.2 Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

A primeira célula de óxido sólido foi desenvolvida em 1937, por Baur e Preis, surgindo da necessidade de se utilizar eletrólitos sólidos, mais gerenciáveis que os fundidos, até então utilizados [16]. Assim, trabalhando em temperaturas próximas a 1000°C, sua eficiência pode chegar a 60%, sem a necessidade de um reformador, devido à capacidade de reforma interna [12], podendo-se ainda, aumentar a eficiência para 80%, quando aplicada em cogeração, ou ciclo combinado [13]. Portanto, diversas vantagens surgem, principalmente por causa de três fatores: todos os componentes da célula são sólidos, elevada temperatura de operação e diminuem-se as restrições de configuração da célula [1]. No entanto, algumas desvantagens como ignição lenta, intolerância ao enxofre (<50ppm) e elevado custo surgem, porém, mais determinante, é o baixo estágio de desenvolvimento em que se encontram estas células, isto é, ainda não se encontrou materiais que cumprissem todos os requerimentos para a aplicação [8, 12].

Cada célula pode produzir de 0,8 até 1V, operando em 1000°C em 1atm, sendo estes sistemas para aplicações estacionárias ou como um sistema de energia auxiliar [8], sendo que já existem dispositivos de até 5kW e, em pesquisas recentes, busca-se atingir 250kW [12]. Um dos seus principais atrativos é a possibilidade de se empregar diversos tipos de combustíveis como gás natural, metanol, gás de carvão, nafta entre outros, sendo que quando utilizados, estes combustíveis são submetidos a uma reação com vapor, num processo chamado de reforma catalítica, onde o gás resultante reage com oxigênio no interior da célula produzindo água, energia elétrica e térmica sem a ocorrência de combustão [13].

De uma maneira geral, podem-se destacar como principais vantagens das SOFC:

- Reforma interna: devido ao transporte de íons oxigênio pelo eletrólito, podendo ser usado para oxidar qualquer gás combustível [8, 12];
- Apresentam a maior eficiência e possibilitam o uso em cogeração [8, 13];
- Seus componentes são todos sólidos, eliminando os riscos de vazamento [1, 8];
- Baixíssimo nível de ruído, sem reações de combustão, tampouco atrito entre peças mecânicas [17];
- Não requer o emprego de metais nobres como catalisadores [1, 8, 14];
- É a que mais se adéqua para aplicações em energia distribuída [1];
- A temperatura aumenta a cinética das reações químicas [1, 14];
- Devido a sua tolerância a impurezas combustíveis mais baratos podem ser utilizados [1, 13];
- Possuem, potencialmente, uma expectativa de vida de 40000 a 80000 horas
 [1].

Apesar de a elevada temperatura promover diversas vantagens nas SOFC, ela também é responsável por sua principal desvantagem, que é a restrição na escolha dos materiais, pois os materiais atualmente disponíveis apresentam um custo muito elevado, restringindo a comercialização das células combustível de óxido sólido [14].

As células de óxido sólido são constituídas basicamente por ânodo, cátodo e eletrólito; o combustível também é um fator importante e será, na maioria das vezes, convertido em hidrogênio. Portanto, as SOFCs dependem do transporte dos íons O²⁻ e funcionam também com hidrogênio puro, não necessitando, porém, de uma pureza elevada do combustível.

As principais funções eletrólito são isolar eletricamente os eletrodos, transportar íons de oxigênio e promover o contato no contorno de fase tripla (TPB) [1]. Portanto, deve ser um condutor iônico e isolante elétrico e, mais precisamente, com concentração de defeitos iônicos 1000 vezes maior que de defeitos eletrônicos, com um *gap* de energia superior a 3eV [7]. Os materiais mais utilizados em eletrólitos sólidos são céria dopada com gadolínia, galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio e, principalmente, zircônia estabilizada com ítria (usualmente com 8% de ítria - 8YSZ). Mais recentemente, tem-se buscado elevar a tenacidade à fratura da YSZ através da adição de alumina na matriz [17], o que, no entanto, aumenta a temperatura de processamento, restringindo parâmetros técnicos da montagem das células [18].

O ânodo, por sua vez, é o pólo negativo da célula catalisar a redução do hidrogênio, coletar e transportar os elétrons resultantes [1]. O material atualmente mais estudado é um compósito com matriz de 8YSZ e partículas de níquel metálico (compósito cerâmico-metálico: *cermet*), sendo sintetizados por métodos como solgel e síntese por combustão de solução. A obtenção deste *cermet* parte da síntese de um pó cerâmico cujo produto é a mistura de óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria (NiO – YSZ), que, através de um tratamento térmico o óxido níquel é reduzido à níquel metálico (Ni), que fará o transporte elétrico e aumentará a compatibilidade entre os coeficientes de dilatação térmica do ânodo com o cátodo [19, 20, 21, 22]. Há estudos em que se busca diminuir a oxidação do níquel durante a fabricação e utilização da célula, através da adição de óxido de magnésio [19] e da diminuição da temperatura de processamento pela utilização de métodos mais avançados [23].

As funções, propriedades, métodos de síntese, etc. dos cátodos serão discutidas mais aprofundadamente no Capítulo 3.3 e 3.4, porém, de uma forma geral, pode-se dizer que todos os componentes da célula devem ser compatíveis entre si para que o dispositivo em operação não apresente degradação dos materiais e conseqüentemente, uma queda significativa no fornecimento de energia ao longo do uso. A Figura 3 mostra especificamente o funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido, suas reações e o transporte iônico.



Figura 3: Princípio de operação das células a combustível de óxido sólido [8].

Atualmente já existem dispositivos com células de óxido sólido empilhadas em um formato planar, originando um espécie de "bateria" a combustível de óxido sólido, conforme mostrado na Figura 4, com dimensões que variam desde grandes dispositivos, até a chamada "sugar cube SOFC".



Figura 4: SOFC de grande porte da Siemens (a) e a menor SOFC atualmente, desenvolvida pelo National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (b) [24, 25].

Mais recentemente, o design tubular de célula vem ganhando certa atenção, pois acredita-se ser possível diminuir a resistência interna da célula e, portanto, a queda ôhmica, melhorando sua performance. A Figura 5 mostra esquematicamente uma célula com design tubular e outra planar.



Figura 5: Tipos de design testados em células de óxido sólido [14].

Estudos recentes também têm buscado baixar a temperatura de operação (500°C – 800°C) das SOFC para minimizar o desgaste dos materiais, mas, mais do que isso, pela questão técnica de se utilizar, por exemplo, aços inoxidáveis como interconectores baixando o custo das células e, principalmente, facilitando sua montagem. No entanto, para que os materiais apresentem um bom desempenho em temperaturas intermediárias eles devem estar na forma de filmes, por exemplo, o eletrólito de YSZ com uma espessura de aproximadamente 10µm [14]. Nesse sentido, também buscam-se novos materiais, que tenham boas propriedades como condutividade elétrica, e boa compatibilidade em temperaturas mais baixas [1].

3.2.1 Cátodos para células a combustível de óxido sólido

Em uma célula de óxido sólido, o cátodo é a interface entre o ar (oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito até o sítio da reação de redução. Portanto, o material deve possuir propriedades específicas como condutividade elétrica, microestrutura porosa (entre 30 e 40%) e estável, reatividade e compatibilidade física e química com o eletrólito [7], restringindo bastante a seleção do material. A escolha do cátodo depende, inicialmente, do material do eletrólito, temperatura de operação, design da célula e método de obtenção e preparação [14]. Nesse sentido, manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM) são consideradas o material com maior potencial para a aplicação, quando eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ)

são utilizados, devido às propriedades da estrutura perovskita do LSM e à compatibilidade entre os materiais na temperatura de operação [26]. O LSM é geralmente escrito como La_{1-x}Sr_xMnO₃, onde o x representa a quantidade de dopante (estrôncio) na estrutura.

A dopagem das manganitas de lantânio se faz necessária, pois aumenta a condutividade elétrica e evita transição de fases, melhorando seu desempenho [27]. No entanto, a fração dopante deve ser cuidadosamente escolhida, pois influencia diretamente as propriedades do LSM, trazendo vantagens e desvantagens, não havendo uma composição ideal, mas sim, um balanço de propriedades. Por exemplo, um aumento na quantidade de dopante aumenta a condutividade elétrica, porém a dilatação térmica também sofre um acréscimo, limitando a espessura do filme de eletrólito. [14, 28].

O método de síntese deste material deve promover a obtenção da perovskita monofásica, pois as fases formadas paralelamente são geralmente isolantes elétricos que diminuem o potencial da célula, e com área superficial específica apreciável, para aumentar o contorno de fase tripla (TPB), que é o sítio mais favorável para a redução do oxigênio uma vez que, o LSM possui condução iônica praticamente desprezível [7, 29]. Deve-se considerar que aumentando a área superficial específica, aumenta-se posteriormente a área dos contornos grão que, devido à formação da barreira de Schottky, irão diminuir a condutividade elétrica do material [30, 31]. No entanto, a atividade catalítica, no caso do LSM, ainda é o limitante na reação global que ocorre no cátodo, justificando a necessidade de partículas pequenas [32].

Para obtenção de pós para cátodos, podem-se utilizar diferentes métodos como mistura de óxidos, sol-gel e sinterização reativa que modificam as características finais do pó [9, 33], porém o método de síntese por combustão de solução é particularmente útil, pois fornece um material com dopagem efetiva dos íons de estrôncio Sr²⁺ nos sítios de lantânio, na forma de um pó aglomerado com características porosas e partículas finas e homogêneas [9, 34]. O método de síntese será abordado no Capítulo 3.4.

Para utilização nas células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC), o LSM já não apresenta mais propriedades tão boas, pois a queda na temperatura prejudica a atividade catalítica. Na tentativa de solucionar

esse problema, compósitos de LSM/YSZ foram testados, buscando-se aumentar a TPB e, logo, a atividade catalítica [27, 35].

Outros esforços dedicam-se a encontrar perovskitas que possuam as propriedades desejadas em baixas temperaturas, e que apresentem além de condutividade elétrica, condutividade iônica, chamadas MIEC (*mixed ionic eletronic conductor*), aumentando assim, a área de catálise do material e diminuindo a polarização [29]. As MIECs constituem uma nova classe de cátodos, porém os problemas de estabilidade química, dilatação térmica e processamento para formar filmes finos desse materiais dificultam seu desenvolvimento [36, 37, 38]. Neste contexto, a cobaltita de estrôncio dopada com antimônio (SCS) na fração de 10% apresenta características interessantes, pois oferece boa compatibilidade com eletrólitos de YSZ, mas principalmente, boas propriedades elétricas na temperatura de operação, além de apresentar condução iônica, encaixando-se no conceito de MIEC. Diferentemente do LSM, o SCS apresenta dopagem nos sítios B da estrutura, no entanto o objetivo da dopagem é não apenas aumento na condutividade eletrônica, como também da iônica.

3.3 A estrutura tipo Perovskita

Descoberta em 1839, por Gustav Rose nas montanhas Ural, localizadas na Rússia ocidental, foi nomeada em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski [39]. A perovskita é um composto ternário de fórmula ABO₃, com os cátions A e B bastante diferentes em tamanho. Esta estrutura pode ser considerada como derivada da cúbica de face centrada (CFC) na qual o cátion maior A e o oxigênio formam uma rede CFC e o cátion menor B ocupa o sítio octaédrico na matriz CFC tendo apenas oxigênio como átomos vizinhos mais próximos. A Figura 6 mostra esquematicamente a estrutura da perovskita cúbica ideal, mostrando como os diferentes cátions ficam blindados um do outro pelo oxigênio [40]. Nesta estrutura, os cátions do sítio A apresentam coordenação com 12 íons de oxigênio e os cátions do sítio com 6 íons de oxigênio [7].



Figura 6: Estrutura cristalina da Perovskita [40]

A família das perovskitas, quando adequadamente manipulada, pode produzir uma variedade incrível de fases com propriedades e aplicações bastante distintas. Esta estrutura provocou certa mudança na ciência dos materiais nos anos 1950, pois, até então, acreditava-se que a estrutura era o que definia, em grande parte, as propriedades dos materiais, sendo que na perovskita, apenas mudando-se os átomos, variações consideráveis aparecem nas propriedades. Assim, as diversas propriedades das diferentes perovskitas permitem sua aplicação como capacitores, piezoelétricos, isolantes, catalisadores, supercondutores, magneto resistores, condutores metálicos, ferroelétricos, além de apresentar compostos com elevado ponto de fusão [41].

Algumas perovskitas apresentam semicondução intrínseca do tipo *p* devido à formação de vacâncias catiônicas, ou seja, através da formação de portadores de carga do tipo buracos. A dopagem dos sítios A com cátions maiores, por exemplo, produz vacâncias extras aumentando a condutividade do material [7, 27]. Nestas perovskitas, o octaedro de oxigênio que coordena os átomos sítio B é maior que o necessário, sendo expandido pelos íons maiores (A) mais próximos, torna os íons B instáveis, deslocando-os da posição central formando um dipolo permanente que se estende por toda a rede [40]. Assim, esta propriedade deriva da geometria da estrutura da célula unitária, baseando-se na Teoria das Bandas, onde cada banda é composta por uma quantidade muito grande de estados energéticos com energias muito próximas separadas por descontinuidades (*gaps*) [42].

Dessa forma, o fluxo de corrente é influenciado pela densidade de estados energéticos, que, por sua vez, influencia a densidade de elétrons na banda de condução. Sendo assim, esta corrente sofre grande alteração com a temperatura [43].

3.4 Síntese por Combustão

A síntese por combustão de solução consiste em promover uma reação exotérmica através do aquecimento de uma solução precursora contendo sais dos íons correspondentes, desejados no óxido final, e um composto orgânico até que seja atingido o ponto de ignição, iniciando uma reação auto-sustentável onde o calor liberado é utilizado para sintetizar um pó cerâmico [9, 44].

Este método de síntese de pós baseia-se nos conceitos utilizados na química de propulsores e explosivos, e utiliza preferencialmente nitratos hidratados para fornecer os íons metálicos, pois estes sais fundem a baixas temperaturas, obtendose uma mistura homogênea a nível molecular abaixo da temperatura de decomposição do combustível [45]. Uma grande quantidade de óxidos com aplicações tecnológicas podem ser preparados com uma gama de propriedades bastante abrangente como óticas, magnéticas, luminescentes, elétricas, dielétricas e catalíticas, devido ao controle da composição e possibilidade de se obter estruturas específicas como a perovskita e o espinélio [46].

Uma vez iniciada, a reação atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e a formação dos óxidos em um curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, evitando agregação das partículas que s formam. Envolve poucas etapas, sendo considerado assim, um método simples [47].

Para preparar a solução precursora deve-se levar em conta a valências totais de redução e oxidação, que servirão para determinar os coeficientes do balanço estequiométrico. No cálculo proposto por Jain e colaboradores [48], a composição estequiométrica corresponde à energia máxima liberada pela reação, considerando as valências apresentadas pelos elementos dos produtos usuais de combustão: CO₂, H₂O e N₂. Logo, o nitrogênio é considerado neutro, carbono e hidrogênio são elementos redutores de valência +4 e +1, respectivamente, e o oxidante é o oxigênio com valência -2. Extrapolando este conceito, tornam-se elementos redutores os íons

metálicos. Assim, baseado na valência total do combustível e do oxidante, obtém-se a composição estequiométrica prevista termodinamicamente. A mistura é estequiométrica quando a soma das valências for igual a zero, isto é:

$$\phi_{e} = 1 = \frac{\sum coef. do elemento oxidante x valência}{n(-1) \sum coef. do elemento redutor x valência}$$
(Eq. 5)

Onde ϕ_e representa a composição estequiométrica elementar, resultado de um cálculo simples que pode ser empregado em sistemas com mais de um componente, pois considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos redutores e oxidantes [48].

Para que ocorra a auto-ignição, a quantidade de combustível e a temperatura devem estar dentro da faixa de auto-ignição, isto é, entre os limites superior e inferior de inflamabilidade. Abaixo do limite inferior, o teor de combustível é muito baixo, não havendo calor suficiente para a reação e acima do limite superior, o excesso de gases formados absorve o calor reduzindo a temperatura e impedindo a auto-ignição [49]. Além disso, mesmo mantendo-se a composição estequiométrica, o aumento da massa total dos reagentes diminui a temperatura da síntese pois aumenta a quantidade de ligações químicas que precisam ser rompidas para a formação dos produtos, absorvendo maior energia [48]. Assim, dois fenômenos concorrem para o fornecimento de energia para a reação, a saída de gases e a energia contida nas ligações químicas do combustível e, dessa forma, o tipo e quantidade de combustível na solução precursora modifica a dinâmica da síntese, modificando as características do produto final.

O método de síntese por combustão é utilizado para se produzir perovskitas de diversas composições químicas, dopadas e não dopadas, obtendo-se uma área superficial específica entre 6 e 17g/m² e cerca de 50% da densidade teórica [34].

3.5 Síntese do LSM

As manganitas de lantânio podem ser obtidas através de diferentes métodos, sendo o mais comumente utilizado para SOFC, a síntese por combustão, pois considera-se que este método é o que confere as melhores características ao pó obtido e por ser considerado um método relativamente simples, barato e com boa reprodutibilidade [9, 34, 50, 51, 52, 53]. No entanto, alguns métodos com certo potencial para a aplicação em células a combustível, como sol-gel e co-precipitação, têm sido estudados para o desenvolvimento de materiais para aplicação nos componentes da célula [54, 55, 56].

Estes processos se apresentam como os mais promissores para a obtenção do LSM com características desejadas, mesmo assim alguns métodos mais simples como reação em estado sólido, onde os óxidos de lantânio, estrônio e manganês são misturados e sinterizados formando o LSM, também tem sido realizados, mas oferecem características inferiores ao métodos mais avançados como menor área superficial específica e maior tamanho de cristalito [33, 54].

De uma maneira geral o LSM em si não apresenta grandes dificuldades em sua síntese, o desafio reside não na obtenção da pervoskita LSM, mas sim na necessidade de que este seja monofásico, além de apresentar características estruturais e morfológicas adequadas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Usando o método de síntese por combustão, inicialmente, buscou-se obter pós de manganitas de lantânio dopadas com estrôncio com fração molar de 10%: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x=0,1). A quantidade de dopante selecionada visou manter compatíveis seus coeficientes de dilatação térmica e conferir uma maior estabilidade química do cátodo frente ao eletrólito de YSZ, visto que quando a fração dopante excede 10%, pode haver precipitação de MnO_x [7]. Portanto, em contraste com outros autores, que usam frações dopantes de até 50%, para aumentar a condutividade elétrica [9, 30, 53, 54], preferiu-se aumentar a estabilidade do material em operação, o que pode, posteriormente, ter reflexo no aumento da vida útil da célula a combustível.

Após a obtenção de LSM (x=0,1), usando-se uréia como combustível, sob diversas condições, optou-se por testar outro composto orgânico como combustível, a sacarose. O LSM obtido foi sinterizado e caracterizado, para posteriormente servir de substrato para deposição do eletrólito de YSZ. Ainda, tentativas foram feitas para se obter cobaltita de estrôncio dopada com 10% de antimônio (SrCo_{0,9}Sb_{0,1}O3_{- δ}), pois este é um material compatível com YSZ e com propriedades adequadas para ser utilizado em IT-SOFCs [36].

4.2 Síntese dos pós

Inicialmente foram sintetizados os pós de manganita de lantânio dopada com estrôncio na fração calculada de 10% e, posteriormente, passou-se para a síntese da cobaltita de estrôncio dopada com antimônio na fração calculada de 10%. Até o presente, não se encontrou na bibliografia o SCS sintetizado pó combustão, sendo o método comumente adotado a síntese por Sol-Gel [36]. Na síntese do LSM as quantidades dos nitratos de lantânio, estrôncio e manganês (La(NO₃)₃.6H₂O, Sr(NO₃)₂ e Mn(NO₃)₃.4H₂O), foram calculadas pelo método proposto por Jain [48] para a obtenção de 5g de material. O nitratos formaram a solução precursora juntamente com o combustível uréia (CO(NH₂)₂), sendo misturados nessa ordem: dissolução dos nitratos em água destilada; adição de uréia durante o aquecimento

em uma placa até 110ºC; agitação constante até dissolução completa dos reagentes.

Foram usadas proporções estequiométricas de combustível de 1:2 e 1:4, isto é, com 200% e 400% de excesso de combustível. O Fluxograma representado na Figura 7 apresenta o procedimento usado para sintetizas os pós.



Figura 7: Fluxograma da síntese do LSM.

Sob a agitação na placa aquecida em 110°C, a solução foi perdendo água até o início da formação de um gel, a partir daqui, duas rotas foram seguidas: a primeira foi cessar a agitação e manter a solução na placa, porém em uma temperatura de 290°C até ocorrer a síntese; a segunda, foi transferir a solução da placa para uma mufla em 400°C, com o intuito de proporcionar uma maior homogeneização da temperatura da síntese, sem perdas devido à circulação de ar frio. A Figura 8 mostra

a evolução da solução, desde líquida e translúcida, passando pelo estado de gel, aumentando gradativamente a viscosidade, até a síntese por combustão do LSM na mufla ou na placa aquecida.





Figura 8: Etapas da síntese por combustão: (a) solução aquosa de nitratos e uréia, (b) aspecto viscoso, (c) síntese na placa ou (d) síntese na mufla.

Conforme mostra a Tabela 3, as amostras foram classificadas de acordo com o teor de combustível e com o ambiente no qual foram sintetizadas.

Razão de combustível	Ambiente de síntese	Nome da amostra
1:2	Placa aquecida	2P
1:2	Mufla	2M
1:4	Placa aquecida	4P
1:4	Mufla	4M

Tabela 3: Classificad	ção das amostras	de LSM (x=0,1) sintetizadas com uréia.

A rota utilizada para a composição 2M foi posteriormente repetida utilizandose sacarose $(C_{11}H_{22}O_{11})$ como combustível, sendo chamada de S2. Mesmo visando uma sinterização direta sem calcinação do pó, uma parte de cada um dos pós obtidos foi calcinada em 750°C por e 3 horas para se verificar se esse tipo de tratamento térmico tem influência na formação das fases, cristalinidade e no tamanho do cristalito, como reportado por alguns autores [9, 36]. Neste trabalho optou-se por utilizar um tempo de calcinação de 3 horas, inferior aos autores citados, em que o tempo do tratamento térmico foi de 10 horas, pois considerou-se que um longo tempo de calcinação é energeticamente desfavorável, tendo em vista a aplicação do material. Isto é, consumir mais energia para ser obtido do que é capaz de fornecer quando em uso. Pelo mesmo motivo, optou-se por uma temperatura intermediária de calcinação dentre as encontradas na literatura, sendo que normalmente utiliza-se de 600°C até 900°C [9, 50]. Assim, as amostras dos pós como sintetizados e calcinados foram caracterizadas quanto à formação das fases por difratometria de raios-X (DRX), a área superficial específica pelo método de adsorção de hélio/nitrogênio de Brunauer-Emmet-Teller (BET), distribuição do tamanho de partícula por granulometria a laser, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e morfologia e tamanho de cristalito por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para a obtenção do SCS partiu-se dos nitratos de cobalto $Co(NO_3)_2.6H_2O$ e de estrôncio $Sr(NO_3)_2$, sendo que para o antimônio tentou-se primeiramente com seu óxido (Sb_2O_3) e posteriormente com o tricloreto de antimônio $(SbCl_3)$, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 9. Como combustível usou-se sacarose 0,5:1 (apenas para o tricloreto) e 1:1 da quantidade estequiométrica em ambos os casos.



Figura 9: Fluxograma da síntese do SCS.

O procedimento adotado foi basicamente o mesmo, com todas as sínteses ocorrendo na mufla em 500°C. Na tentativa de síntese com o óxido de antimônio, esperava-se que, como este encontrando-se em quantidade muito menor do que os outros reagentes, pudesse reagir apenas com o calor da síntese formando a perovskita de SCS. No caso do tricloreto também, porém quando em contato com água transforma-se em um oxi-cloreto de antimônio, que pensou-se ser mais suscetível à reação do que o óxido. Os pós foram calcinados por 3 horas em 750°C e após foram submetidos a análise de difração de raios-X para identificação das fases.

4.2 Conformação e sinterização dos pós

A preparação dos pós para aplicação como substrato para deposição de YSZ foi feita por compactação uniaxial e sinterização. Assim, e estrutura da célula (ânodo/eletrólito) ficam suportados no cátodo, sendo a principal vantagem deste modelo é não apresentar restrições quanto à espessura do eletrólito, pois há boa compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre este e o eletrodo. No entanto, suportar a célula ânodo oferece maiores vantagens como menor polarização por concentração, maior resistência ao choque térmico e facilidade no controle da microestrutura do ânodo durante o tratamento térmico [14]. Dessa forma, os cátodos foram produzidos com a porosidade adequada para averiguar os prâmetros de processamento e para utilização como substrato. Como algumas sínteses não resultaram em materiais monofásicos, optou-se por iniciar a avaliação do processamento por estes pós até se estabelecer as condições ideais, reservando as amostras monofásicas para serem processadas com parâmetros ajustados para se obter os corpos com a porosidade adequada (entre 30 e 40%) para deposição de eletrólito. Dessa forma, não foi traçada uma curva de sinterização para as amostras monofásicas, apenas alguns pontos.

O processamento iniciou inserindo-se 0,25g de pó peneirado em "mesh" 325 em uma matriz de 10mm de diâmetro. Posteriormente, utilizando-se uma prensa uniaxial o pó foi submetido a diferentes pressões de compactação de 95, 125 e de 160MPa. As amostras conformadas foram sinterizadas a 1150, 1200, 1300, 1350, 1375 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3 Métodos de caracterização das amostras

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os pós, peneirados em mesh 325, foram analisados em um difratômetro de raios-X da marca Philips para verificação das fases presentes, cristalinidade e tamanho relativo de cristalito. As análises foram feitas em um passo de 0,05° com captação de 5 segundos. As amostras 2M e 4M ainda sofreram uma análise mais

minuciosa, com passo de 0,01° para confirmação das fases presentes. As peças sinterizadas também foram submetidas a análise de fases por DRX para se ter certeza de que não houve segregação de outros óxidos durante a etapa de sinterização. Os cristalitos foram calculados diretamente dos padrões obtidos para análise relativa, com base na equação de Scherrer.

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\sqrt{(\theta_1 - \theta_2)} \cdot \cos\theta}$$
 Eq.6

Onde o tamanho médio dos cristalitos é t, λ é o comprimento de onda do K α do filamento usado (Cu no caso), $\theta_1 \in \theta_2$ são os ângulos correspondentes à largura do pico de maior intensidade na metade de sua intensidade e θ é o ângulo desse pico [57]. Como, além do tamanho dos cristalitos, outros fatores influenciam no alargamento dos picos, o cálculo torna-se impreciso se uma aferição para determinar alargamento unicamente dos cristalitos não for realizada.

4.3.2 Técnica de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Para a determinação da área superficial específica dos pós utilizou-se um equipamento Quantacrhome Nova 1000. Os pós foram dispersos com a ajuda de um ultrassom em álcool isopropílico durante 10 minutos. Após, as amostras foram secas por 40 minutos em um estufa a 100°C, para que pudessem ser colocadas no portaamostras sem aglomerar. Finalmente, permaneceram em uma manta térmica a 200°C por 3 horas e então, fez-se a análise utilizando como o gás nitrogênio (N₂).

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

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_t \cdot S_{BET}}$$
 Eq.7

Onde, D_{BET} é o diâmetro médio das partículas, ρ_t a densidade teórica em g/cm³ e S_{BET} a área superficial do pó obtido através da análise, em m²/g [47].

4.3.3 Granulometria a laser

As amostras para este ensaio foram preparadas fazendo-se uma dispersão dos pós em álcool isopropílico, agitando em um ultrassom por 60 segundos. Para as análises o equipamento utilizado foi um granulômetro a laser da marca Cilas modelo 1180.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos pós foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol JSM-5800. O material analisado foi peneirado em uma peneira 325 mesh e misturado com álcool isopropílico através de um agitador magnético por 5 minutos e, posteriormente, colocado sobre um porta-amostra polido. Então, o pó foi submetido a um recobrimento com ouro para tornar a superfície condutora.

As amostras sinterizadas também foram analisadas por MEV, sendo as micrografias adquiridas nas posições topo e transversal. Os corpos queimados foram preparados com deposição de ouro diretamente na superfície como sinterizada para a vista de topo, e para a seção transversal, cortou-se um pedaço da amostra colocando no porta-amostra com este plano voltado para cima, sendo então recoberta com ouro.

4.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para observação das amostras no microscópio eletrônico de transmissão, o pós foram preparados fazendo-se uma dispersão 0,05g do pó, peneirado em 325 mesh, em 20ml de álcool isopropílico. A mistura foi submetida a uma agitação por ultrassom por 20 minutos, até que esta ficasse visivelmente homogênea. Então, com

uma pipeta de 1ml, foi depositado uma gota da amostra sobre um *grid* de cobrecarbono 200 mesh. O equipamento usado foi do modelo Jeol JEM-1200 EX II, com capacidade de operação de 120KeV. Através dessa análise observou-se a morfologia dos materiais obtidos em escala nanométrica.

4.3.6 Densidade, porosidade e retração linear das amostras sinterizadas

A porosidade e densidade das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes, utilizando-se uma balança semi-analítica, com precisão de três casas, modelo Bel UMark 1000. A retração linear foi realizada usando um paquímetro digital Multitoyo Digimatic, com precisão de 0,01mm. As amostras que apresentaram a porosidade mais adequada foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliação da morfologia do topo, onde será depositado o eletrólito, e da seção transversal, para se ter uma idéia da interconexão dos poros.

4.3.7 Microscopia de Calefação

A microscopia de calefação (ou de alta temperatura), às vezes empregada como dilatometria óptica permite, através de uma câmera acoplada a um forno tubular e um programa de análises de imagem, seguir a evolução em função da temperatura de amostras sólidas ou pós compactados. Durante a medida, se registra a variação da área da amostras e dos ângulos de contato e pode-se determinar uma série da de temperaturas características dos materiais como a temperatura acima da qual a retração do material não é muito relevante (temperatura de amolecimento). Este tipo de análise é uma melhora dos cones pirométricos.

A amostra 4M foi submetida a um ensaio de microscopia de calefação desde a temperatura ambiente até 1300°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/h, sendo realizada em um equipamento da Hess Instruments.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos em duas etapas. A primeira abordando a caracterização dos pós no que se refere à formação das fases, tamanho e morfologia das partículas de acordo com os parâmetros utilizados na síntese. A segunda tratará do processamento dos pós, um estudo da temperatura de sinterização e as propriedades e morfologia dos corpos sinterizados.

5.1 Caracterização dos pós

Após o término da reação, o produto resultante consiste em um pó de coloração escura, altamente aglomerado e com aspecto esponjoso. A morfologia resultante da síntese é particularmente interessante, pois alta porosidade do pó promove uma maior área superficial específica e melhora a difusão dos gases no cátodo, chegando-se em um material de melhor desempenho. A Figura 10 mostra o produto resultante da síntese do LSM da composição 4P, sendo que a morfologia a olho nu é bastante semelhante para todas as amostras.



Figura 10: Aspecto do produto resultante da síntese de combustão do LSM.

Nos padrões de difratometria com passo normal dos pós como sintetizados, mostrados na Figura 11, nota-se que apenas as amostras sintetizadas na mufla (2M, 4M) apresentaram-se monofásicas. Assim, uma fase única e com certa cristalinidade pôde ser obtida diretamente da síntese por combustão, sem necessidade de calcinação. A amostra S2 foi analisada apenas após a calcinação em 750°C por 3h. É importante ressaltar que apenas através da análises de DRX realizadas não é possível determinar com precisão a fração dopante das perovskitas, mas pode se ter um resultado com base nas fichas dos picos apresentados. Portanto, sem uma análise quantitativa expressiva pode-se discutir a dopagem do LSM, porém sem grande precisão.



Figura 11: Difratogramas dos pós como sintetizados.

A fase presente do LSM dos todos os pós é a perovskita romboédrica, no entanto na síntese da amostra 4P, a fração dopante correspondente à sua ficha padrão (ICDD 00-053-0057) foi de 20% (x=0,2). Nas outras três amostras, a fração dopante da ficha padrão (ICDD 00-088-0059) foi de 12,5% (x=0,125), sendo a diferença desta com a fração calculada (10%) considerada normal, uma vez que os nitratos são muito higroscópicos, provocando erros na pesagem. Apesar das

análises padrões de DRX identificarem apenas uma fase nas amostras 4M e 2M, uma análise de varredura lenta foi efetuada nestas amostras, pois através de micrografias de MET observou-se, em alguns cristalitos, pontos de contraste, mostrados na Figura 12, que poderiam ser devido à de segregação de estrôncio, formando um carbonato [9].



Figura 12: MET das amostras 2M e 4M apresentando contraste nas imagens dos cristalitos.



A Figura 13 apresenta os padrões gerados na análise de varredura lenta.

Figura 13: Difratogramas das amostras 2M e 4M gerados com varredura lenta.

Pode-se dizer que estes materiais são monofásicos mesmo com o surgimento de novos picos de intensidade mais baixa na amostra 4M, pois existem diferentes fichas do LSM com alguns picos um pouco deslocados (ICDD 01-088-0060), mas que coincidem com o difratograma. Para amostra 2M os picos encontrados foram os mesmos, porém mais definidos devido à mudança na varredura, resultando na mesma fase encontrada na análise anterior. Assim, o contraste observado nas micrografias pode ser devido à presença de poros.

Além de monofásicos, os pós sintetizados na mufla apresentaram picos de difração mais intensos e definidos, sugerindo uma maior cristalinidade por parte dessas amostras. Portanto, a mufla forneceu um ambiente com homogeneidade de temperatura, sem perdas devido à circulação de ar, o que propiciou uma reação completa resultando diretamente no material desejado.

As sínteses realizadas na placa aquecida apresentaram a formação de manganita de lantânio sem dopagem (LM). É possível que o ar frio arrastado pela capela possa ter retirado calor da síntese não havendo energia suficiente para que o estrôncio penetrasse na estrutura da LM. Um gradiente térmico pode ter se formado antes da reação, decrescendo do fundo para a superfície da solução, uma vez a única fonte de calor era oriunda da placa; assim, é provável que a síntese não tenha se iniciado ao mesmo tempo em toda a solução, podendo ter causado a formação da LM.

Na amostra 4P (Figura 11) ainda é possível se identificar o hidróxido de lantânio (ICDD 00-036-1481), que foi formado, provavelmente após a síntese, durante o armazenamento do material. O hidróxido de lantânio se decompõe termicamente desde a temperatura ambiente até, aproximadamente, 800°C em três etapas, formando óxido de lantânio (La₂O₃) e água. No entanto, quando em contato com umidade, vapor de água é absorvido pelo pó, reagindo com o óxido e formando novamente o hidróxido; o fenômeno pode ser chamado de decomposição reversível do hidróxido de lantânio [58, 59]. Neste caso, como foi usado 400% de excesso de combustível a saída de gases durante a síntese dissipou o calor, que aliado ao uso da placa, propiciou não apenas a formação da LM como também do La₂O₃. Assim, o LSM com maior teor de estrôncio foi formado, como mostrou o padrão de DRX, sendo o restante do lantânio permanecendo na forma do seu óxido. Apesar da saída

temperatura da síntese, a questão do ambiente da reação pareceu ter maior influência na formação das fases. A homogeneidade da temperatura gerada, isto é, o maior aproveitamento da energia da reação e a energia fornecida pela mufla foram determinantes na formação das fases.

Com intuito de se averiguar a influência da calcinação nos pós algumas amostras foram analisadas por DRX após calcinação, conforme mostra a Figura 14. Difratogramas das amostras 2P e 4P, calcinadas em 750°C por 3 horas, foram obtidos para se verificar se os pós, cujas sínteses resultaram em mais de uma fase, são capazes de reagir formando LSM puro. A amostra 2M também sofreu a calcinação para verificar, através de DRX, se houve alteração no tamanho de cristalito, cristalinidade e estabilidade das fases.



Figura 14: Difratogramas das amostras 4P, 2P e 2M calcinadas em 750°C por 3 horas.

Para todas as três amostras, a calcinação promoveu um aumento na cristalinidade, constatada através da maior intensidade e definição dos picos de difração quando comparado ao dos pós não calcinados. 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 de maior cristalinidade [60].

Na amostra 2M o tratamento térmico modificou a estequiometria do material, de acordo com padrão de difração identificado, adotando a fórmula característica La_{0,784}Sr_{0,18}Mn_{0,974}O₃ (ICDD 01-089-0648). Apesar da mudança na estequiometria, a amostra permaneceu monofásica.

A calcinação da amostra 2P, que continha LM e LSM no pó como sintetizado, promoveu uma reação entre as duas fases obtendo-se LSM puro (ICDD 01-089-0648), com o padrão ficando bastante similar ao da amostra 2M calcinada, sendo a mesma ficha padrão. Essa reação não envolvia a formação da perovskita, pois esta já estava formada tanto na LM quanto no LSM. Assim o aumento da temperatura forneceu energia suficiente para que as perovkitas reagissem, formando um material monofásico e mais cristalino. Este resultado mostra que uma calcinação de 3 horas já é válida para esta amostra especificamente, em contraste com outros trabalhos que utilizam tratamentos de até 10 horas [9, 50].

A amostra 4P, que apresentou a formação de óxido de lantânio além da LM e do LSM no pó como sintetizado, apresentou a mesma reação entre as perovskitas da amostra 2P, porém o La₂O₃ não reagiu com as outras fases permanecendo no material. O hidróxido de lantânio também foi identificado nesta amostra devido ao fenômeno de decomposição reversível, explicado anteriormente. É possível que em temperaturas maiores ou maiores tempos de calcinação o óxido de lantânio reaja com as perovskitas, no entanto, este se apresenta na forma de uma fase estável, necessitando talvez, de temperaturas mais elevadas para que isso ocorra. Assim, a calcinação desta amostra promoveu o aumento da cristalinidade, mas não resultou na formação de um material monofásico.

O LSM obtido com sacarose (S2) foi analisado por DRX apenas após a calcinação nas mesmas condições, pois o aspecto visual do pó obtido foi o de uma granulometria muito fina, e, pensando-se que poderia haver carbono na amostra, optou-se por analisar apenas o pó calcinado. A Figura 15 mostra o padrão de difratometria da amostra.



Figura 15: Difratograma da amostra S2 após calcinação em 750ºC por 3 horas.

O pó calcinado da amostra S2 é um LSM monofásico (ICDD 01-089-0648), com boa cristalinidade. Mais finos, aparentemente, do que os o pós obtidos com uréia, apresentam-se mais porosos, pois possuem um volume muito maior quando comparados com um LSM obtido com uréia, além de possuir uma coloração mais clara. Estes detalhes podem ser vistos na Figura 16, onde 0,05g de um LSM obtido com sacarose e um LSM obtido com uréia estão lado a lado.



Figura 16: Amostras de 0,05g dos pós S2 (a) e 4M (b).

Na análise do SCS por DRX encontrou-se certa dificuldade na identificação dos picos de difração. A Figura 17 mostra o difratograma da amostra de SCS obtida com proporção estequiométrica de 1:1 de combustível.



Figura 17: Difratograma do pó de SCS obtido com sacarose.

Nesta análise foi possível identificar o carbonato de estrôncio (ICDD 00-005-0418) e do oxihidróxido de cobalto (ICDD 01-073-1479), notando-se claramente que o SCS não foi obtido na síntese. Os outros difratogramas não serão apresentados, pois uma grande quantidade de picos foi detectada e ainda os compostos que não formaram o SCS apresentam muitos picos sobrepostos dificultando uma análise precisa.

Dessa forma, como ponto de vista prático, pode-se dizer que como o SCS não foi obtido na síntese nem após a calcinação, o método de síntese por combustão não foi efetivo, pelo menos com os parâmetros testados, para se obter a perovskita SCS.

Os tamanhos de cristalitos das amostras calculados pela equação de Scherrer, tendo por base os difratogramas de varredura padrão, podem ser visualizados na Tabela 4, assim como o tamanho médio das partículas, calculados pela observação no MET, dos pós como sintetizados. É importante salientar que nenhuma técnica foi utilizada para medir a contribuição de outros fatores além do tamanho de cristalito no alargamento dos picos, sendo que não se pode afirmar que estes são valores absolutos. Por outro lado, as medidas realizadas no MET, embora também imprecisas devido à baixa amostragem que se obteve nas micrografias (entre 25 e 80 cristalitos), apresentam valores mais próximos da realidade do que as DRX.

Amostra	Cristalito (nm)	Cristalito calcinado (nm)	Partículas MET (nm)
2P	24	32	42
2M	22	29	43
4P	25	25	155
4M	31	-	163
S2	-	20,	-

Tabela 4: Diâmetro dos cristalitos dos pós como sintetizados e calcinados, calculados por Scherrer, e das partículas calculados pelo MET.

De acordo com as medidas de MET, pode-se averiguar que um aumento na quantidade estequiométrica do combustível resulta em partículas maiores. Esse comportamento é devido ao aumento na energia fornecida pela reação quando quantidades maiores de combustível são utilizadas.

A calcinação dos pós demonstrou alguma influência nos tamanhos de cristalitos, apenas para as amostras obtidas com 200% de excesso de uréia, e, mesmo assim, a diferença é bastante pequena para ser significativa. A amostra S2 apresentou o menor tamanho de cristalito entre todos os materiais obtidos; mesmo passando pela calcinação, os cristalitos mostraram-se menores do que os dos pós obtidos com uréia sem tratamento térmico.

Através da técnica de BET foi determinada a área superficial específica das amostras, na Tabela 5 pode-se visualizar estes resultados e também os valores do tamanho médio de partícula obtida pela granulometria a laser ($D_{M EDIO}$) e os calculados a partir da área superficial específica (D_{BET}).

Amostra	Área superficial específica (m²/g)	D _{BET} (nm)	D _{MÉDIO} (μm)
2P	6,5	139	17,6
2M	6,0	149	18,3
4P	7,3	108	20,3
4M	8,7	92	16,4
S2	45,0	19	15,1

Tabela 5: Resultados de BET e Granulometria a laser das amostras.

Todas as sínteses do LSM resultaram em valores entre 6 e 10m²/g, podendose dizer que não houve grande influência dos parâmetros da síntese, porém, podese notar que um maior teor de combustível promove uma leve tendência em aumentar a área superficial específica. Os tamanhos de partículas calculadas por BET se aproximam mais dos valores dos cristalitos, e os resultados da granulometria visivelmente captaram o tamanho dos aglomerados do pó, uma vez que estão quase três ordens de grandeza maiores.

A amostra S2 apresentou uma área superficial específica consideravelmente maior, sendo um resultado mais interessante do ponto de vista de sua aplicação. Provavelmente, a sacarose tornou a solução precursora mais viscosa, retendo os gases e causando uma expansão do gel que, quando em combustão, delineou o formato das partículas.

Através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, foi possível avaliar a estrutura formada pelos aglomerados após a síntese. A Figura 18 mostra um "floco" formado por partículas aglomeradas do pó, sendo possível visualizar o aspecto esponjoso do material obtido. Aspecto esse que confere aos corpos sinterizados as propriedades morfológicas desejadas para permitir a difusão dos gases no cátodo e para incrementar a área de reação, promovendo um ganho no desempenho do material.



Figura 18: Micrografia de um "floco" de LSM.

Na Figura 19 pode-se visualizar a distribuição dos poros nos pós aglomerados das amostras 2P e 4P. Nota-se que a amostra com excesso de 400% de uréia mostrou uma distribuição mais fina da porosidade nos aglomerados, provocada por um aumento na saída de gases durante a reação.



Figura 19: Amostras dos pós 2P e 4P, com aumento de 3300x obtidas por MEV.

Os pós obtidos na mufla aparentam, através das micrografias da Figura 20, possuir uma porosidade interconectada mais significativa, sendo esta uma morfologia desejável nos pós, pois irá influenciar na microestrutura dos corpos sinterizados. Mesmo passando por uma malha fina (#325), os pós mantém as características porosas, sendo mais significativa na amostra 4M.



Figura 20: Micrografias de MEV dos pós 2P, 2M, 4P e 4M obtidas com ampliação de 8000x.

Essa característica porosa mostrou-se muito mais saliente na amostra obtida com sacarose, conforme mostra a Figura 21. Neste material, a viscosidade da solução precursora pode ter sido determinante no aspecto final do pó, com a porosidade interconectada bastante expressiva. Este resultado vai de encontro às medidas da área superficial específica, expostas anteriormente, onde o LSM obtido com sacarose mostrou uma área aproximadamente quatro vezes maior que as amostras.



Figura 21: Micrografias de MEV do pó LSM obtido com sacarose (S2) com aumentos de 3300x, 6000x e 8500x, da esquerda para a direita.

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão pode-se observar que alguns cristalitos apresentam a formação de pescoço, indicando que a temperatura da síntese foi suficiente para promover o início da sinterização dos pós. Esse comportamento foi menos visível na amostra 2P, possivelmente devido a perdas de calor para o ambiente, podendo ter sido incrementa por uma menor temperatura da reação, resultado do menor excesso de combustível. A Figura 22 destaca o início da sinterização das amostras obtidas com uréia.



Figura 22: Imagens obtidas por MET destacando a formação de pescoço durante a síntese.

A amostra S2, obtida com sacarose, apresentou uma morfologia bastante diferenciada dos outros pós, com um aspecto bastante esponjoso e uma grande quantidade de poros, conforme mostra a Figura 23. A suspeita de um aumento da viscosidade, discutida nos resultados de BET, pode ser confirmada através das imagens de MET, onde se observa um grande aumento da porosidade e uma percolação dos cristalitos, criando uma rede de porosidade.



Figura 23: Microscopia de transmissão da amostra S2.

Através do MET, auxiliado pelos difratogramas de varredura lenta, acredita-se que os pontos de contraste se parecem muito mais com poros do que com alguma fase que possa ter segregado, visto que outros picos não foram acusados nas difrações. A micrografia da amostra S2 corrobora com este fato, visto que nessa amostra não há duvidas quanto à presença dos poros. Sendo assim, observa-se a presença de poros nanométricos nas amostras obtidas com uréia, tanto nos cristalitos quanto em seus contornos. Essa porosidade, destacada na Figura 24, foi mais expressiva nas amostras obtidas com 400% de excesso de combustível, sendo, portanto, resultado de um incremento na saída de gases. Um pequeno aumento na viscosidade da solução precursora, devido à quantidade de combustível, também pode ter influenciado esse resultado.



Figura 24: MET das amostras 2M, 2P, 4M e 4P com uma visualização nítida dos poros.

A reação para obtenção da cobaltita de estrôncio dopada com antimônio resultou em um material multifásico em todas as sínteses realizadas, não sendo formada a fase perovskita nos pós como sintetizados nem nos pós calcinados. Sendo assim, não foi válido prosseguir com as análises subseqüentes para a caracterização dos pós.

5.2 Caracterização dos corpos sinterizados

As primeiras amostras processadas foram as composições cujas análises de DRX acusaram a presença de mais de uma fase, pois assim pôde-se traçar um perfil de sinterização dessas amostras, e partir para a sinterização dos pós monofásicos com maior precisão nos parâmetros; tendo em vista o custo para síntese desses materiais, e o intuito de utilizá-los como substratos para a deposição de YSZ, optouse por reservar os pós monofásicos após se pré-estabelecer os parâmetros.

A Figura 25 mostra a microscopia de calefação realizada entre 25 e 1300°C, referente à amostra LSM 4M. Observa-se que a retração e início de densificação desta amostra iniciam a 1100°C e a densificação máxima ocorre a 1235°C. Acima desta temperatura a amostra continua a retrair e tende a apresentar uma menor taxa densificação. Até a temperatura analisada (1300°C) a amostra não fundiu.



Figura 25: Curva de deformação da amostra 4M obtida por microscopia de calefação.

A Figura 26 mostra as curvas de densificação, através da medida da porosidade aparente (P.A.) das amostras 2P e 4P, utilizando-se diferentes pressões de compactação e temperaturas entre 1150 e 1400°C. Optou-se por se utilizar uma pressão de 125MPa na amostra 4P, pois esta foi feita posteriormente às outras e, na

posse dos resultados preliminares, considerou-se que uma pressão intermediária entre 90 e 160MPa poderia fornecer melhores resultados.



Figura 26: Curvas de sinterização das amostras 2P e 4P compactadas com diferentes pressões.

Os materiais apresentaram maior densificação com o aumento da temperatura de sinterização, sendo que a amostra 2P pode ter apresentado início de fusão em 1400°C, observado pela inversão na curva de sinterização quando compactada com 160MPa. A pressão de compactação apresentou maior influência em temperaturas mais elevadas de sinterização para a amostra 2P.

A amostra 4P apresentou-se com porosidade inferior a 30% em todas as temperaturas de sinterização, quando compactada com 160MPa. A faixa porosidade na qual o material deve estar é entre 30 e 40% para permitir a difusão dos gases, sem um comprometimento das propriedades mecânicas do material. Assim, quando se compactou o pó da amostra 4P com 125MPa e utilizou-se 1200°C na sinterização, chegou-se em 33% de porosidade, sendo este resultado, satisfatório.

Assim, passou-se então, para a sinterização dos pós monofásicos utilizandose, inicialmente, os parâmetros que resultaram em porosidade satisfatória nos pós testados anteriormente. Na Figura 27, que mostra as pastilhas após a sinterização em 1200°C, já é possível notar que amostra S2 retraiu mais, e nota-se também que as peças possuem um bom acabamento superficial, mostrando uma superfície plana e livre de defeitos a olho nu; ideal para deposição do eletrólito.



Figura 27: Amostras compactadas com 125MPa e sinterizadas a 1200ºC, na ordem: 2M, 4M e S2.

A Tabela 6 mostra os valores de porosidade aparente (P.A.), densidade aparente (D.A.) e retração linear das amostras 4M, 2M e S2, compactadas com 125MPa e sinterizadas em 1200°C.

Tabela 6: Valores de retração linear, densidade e porosidade aparente das amostras 2M, 4M eS2.

Amostra	P.A. (%)	D.A. (g/cm³)	Retração (%)
2M	44,7	3,31	7,2
4M	33,3	4,36	7,6
S2	16,66	5,83	35,1

Nota-se que apenas a amostra 4M permaneceu na faixa desejada de porosidade, sendo que a amostra S2 apresentou-se excessivamente densificada para a temperatura e 2M, porosa demais. A retração linear durante a queima do cátodo não deve comprometer, por exemplo, que se faça a sinterização de um filme depositado de YSZ juntamente com o LSM, pois a excessiva retração pode causar defeitos no filme. Nesse sentido, a amostra S2, por apresentar essa característica em de maneira muito mais expressiva do que os pós obtidos com uréia, não oferece essa vantagem. No entanto, a amostra densificou demais, sendo necessária uma queima em temperatura mais baixa para chegar na porosidade adequada.

Na amostra S2 tentou-se fazer a sinterização em 1000°C, para se atingir a porosidade adequada, sendo que nesta temperatura a porosidade aparente ficou em 41,66% e a retração linear em 19,9%. Apesar da amostra S2 apresentar a vantagem de elevada área superficial, a retração excessiva do material durante a queima pode ser um problema prático na construção da célula.

As amostras 2M e 4M também foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, onde foram observadas a topo e seção transversal. Na Figura 28 estão as micrografias obtidas na superfície onde será depositado o eletrólito (topo).



Figura 28: Micrografias de topo dos corpos sinterizados, das amostras 2M (a) e 4M (b).

Através das micrografias, percebe-se que a amostra 4M que os poros são menores e mais bem distribuídos na superfície da amostra e que as partículas agregadas são de tamanho menor. Assim, esta amostra apresentou características melhores para a aplicação, pois há um aumento na área dos poros, incrementado o TPB, e, portanto, o desempenho do material.

Nas micrografias da seção transversal, mostradas na Figura 29, a amostra 4M aparenta possuir uma porosidade interconectada mais expressiva do que a amostras 2M, com os poros adentrando no corpo do material. Através dessa porosidade que circula o ar e, conseqüentemente, sofre a reação de redução característica do cátodo.



Figura 29: MEV da seção transversal das amostras 2M (a) e 4M (b).

Análises de DRX com varredura lenta foram feitas nas amostras 2M, 4M e S2 sinterizadas para se investigar se o LSM se mantém estável durante a sinterização, e na amostra 4P sinterizada para se observar se houve a reação do óxido de lantânio com o LSM em 1200°C. A Figura 30 mostra o difratograma da amostra 2M, que ficou bastante semelhante com o da S2, onde notam-se os picos característicos do LSM, sendo marcados apenas os picos de fase que não possível identificar.



Figura 30: Difratograma da amostra 2M sinterizada com os picos de uma fase desconhecida assinalados.

Fatores como intensidade e sobreposição de picos nas análises das amostras 2M e S2, não permitiram uma análise completa da amostra. Pode-se dizer que o LSM está majoritariamente presente e que não foi possível identificar alguns picos de intensidade mais baixa. A amostra 4P não reagiu do modo a formar o LSM puro,

pelo contrário, apresentou novos picos que também não puderam se identificados, mas que, no entanto, já são o suficiente para se afirmar que a amostra 4P não forma um material monofásico.

A Figura 31 mostra o padrão de difração da amostra 4M sinterizada.



Figura 31: Difratograma da amostra 4M sinterizada.

Dentre as amostras sinterizadas a única que se manteve monofásica foi a 4M (ICDD 01-089-0648), sendo que a fase presente é a mesma das amostras 2M e 2P quando calcinadas. Assim, a amostra 4M foi a que se manteve mais estável durante o processamento, sendo, portanto, a amostra em que se conseguiu obter de fato um material potencial para utilização como cátodo de uma célula a combustível de óxido sólido.

6. CONCLUSÕES

Através do método de síntese por combustão foi possível se obter a fase perovskita da manganita de lantânio dopada com estrôncio, com as características adequadas para a utilização como cátodos em células a combustível de óxido sólido. Variando-se os parâmetros da síntese, como o ambiente, quantidade e tipo de combustível, pode-se chegar a diferentes resultados, tanto na formação das fases, quanto na morfologia dos pós.

Uma alta porosidade, visível inclusive nos cristalitos, é fornecida ao material pelo método de síntese por combustão, sendo que um aumento no teor de combustível melhora esta propriedade devido ao aumento na saída de gases, porém tende a formar cristalitos maiores devido à maior geração de energia na reação. Com o calor da síntese, os pós iniciam o processo de sinterização, formando agregados maiores.

A calcinação dos pós obtidos mostrou-se uma etapa importante para a formação completa do LSM, principalmente quando já se obtém diretamente da síntese a perovskita, seja ela dopada ou não. Além disso, o tratamento térmico promove um aumento na cristalinidade dos pós, de acordo aparência dos picos de difração, sendo esta, benéfica para uma melhor condutividade elétrica dos materiais.

A morfologia dos aglomerados resultantes da síntese com diferentes combustíveis, influência diretamente os parâmetros de processamento e porosidade final obtida, além modificar a retração linear dos corpos sinterizados, conforme observado para as formulações obtidas na mufla com 200% de excesso de uréia e sacarose, respectivamente.

Após a sinterização, apenas a amostra sintetizada na mufla com proporção estequiométrica 1:4 do combustível uréia, manteve-se monofásica, sendo, portanto, o material mais adequado à aplicação quando processado por compactação uniaxial.

Não foi possível obter a cobaltita de estrôncio dopada com antimônio pelo método de síntese por combustão.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Efetuar caracterização elétrica e permeabilidade a gases das amostras obtidas e das amostras já com deposição de YSZ.

- Sintetizar materiais compatíveis com YSZ, para utilização como cátodos em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC).

- Estudo de métodos de processamento de filmes finos de perovskitas com características adequadas para utilização como cátodos em SOFC's.

- Estudo da obtenção de perovskitas na forma de filmes finos para aplicação em cátodos de IT-SOFC's.

8. REFERÊNCIAS

- 1. Stambouli, A. B.; Traversa, E.; Ren. and Sust. En. Rev. 2002, 6, 433.
- 2. Omer, A. M.; Ren. and Sust. En. Rev. 2008, 12, 1789.
- **3.** Paris, A. G.; Brasil H₂ Fuell CellExpo/Seminar, 2007.
- Disponível em: <u>http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/2001-</u> <u>crise_energetica-noticias.shtml</u>; Acessada em 16/11/2009 às 17:00 horas.
- Disponível em: <u>http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u65312</u>
 4.shtml; Acessada em 16/11/2009 às 17:00 horas.
- 6. Acres, G. J. K.; Jour. of Pow. Sour. 2001, 100, 60.
- de Florio, D. Z.; Fonseca, F. C.; Mucillo, E. N. S.; Mucillo, R.; Cer. 2004, 50, 275.
- 8. Andújar, J. M.; Segura, F.; Ren. and Sust. En. Rev.; 2009, 13, 2309.
- da Conceição, L.; Ribeiro, N. F. P.; Furtado, J. G. M.; Souza, M. M. V. M.; Cer. Int. 2008, 8, 16.
- Hoogers, G (Editor); Fuel Cell Handbook; Cap. 1; Ed. CRC Press LCC, 2^a edição, 2003.
- Chen, E.; Hoogers, G (Editor); Fuel Cell Handbook; Cap. 3; Ed. CRC Press LCC, 2^a edição, 2003.
- 12. Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R. K.; Ren. and Sust. En. Rev.; 2009, 13, 2430.
- 13. Burani, G. F.; Maruyama, F. M.; Galvão, L. C. R.; Udaeta, M. E. M.; Introdução da Produção Energética Através de Células a Combustível no Planejamento Energético; In: Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission, 5. 2003, São Pedro.

- "Fuel Cell Handbook", 6ª Edição, by EG&G Techincal Services, Inc.; Science Applications International Corporation, 2002.
- **15.**van der Does, T.; Journ. of Pow. Sour. 1996, 61, 49.
- Chen, E.; Hoogers, G (Editor); Fuel Cell Handbook; Cap. 2; Ed. CRC Press LCC, 2ª edição, 2003.
- Garcia, R. H. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, IPEN, 2007.
- Patil, D. S.; Prabhakaran, K.; Durgasprasad, C.; Sharma, S. C.; Cer. Int. 2009, 35, 515.
- 19. Chinarro, E.; Frade, J. R.; Jour. of Euro. Cer. Soc. 2007, 27, 4233.
- 20. Macek, J.; Novosel, B.; Marinsek, M.; Jour. of Euro. Cer. Soc. 2007, 27, 487.
- **21.** Duran, P.; Tartaj, J.; Capel, F.; Moure, C.; Jour. of Euro. Cer. Soc. 2003, 23, 2125.
- 22. Razpotnik, T.; Macek, J.; Jour. of Euro. Cer. Soc. 2007, 27,1405.
- **23.**Rieu, M.; Lonrmand, P.; Panteix, P. J.; Ansart, F.; Surf. and Coat. Tech. 2008, 203, 893.
- 24. Disponível em: <u>http://www.fuelcell.no/applications_stationary_eng.htm</u>;
 Acessada em 19/11/2009 às 22:20 horas.
- 25. Disponível em: <u>http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/2009021</u>
 <u>3/165589/;</u> Acessada em 19/11/2009 às 22:30 horas.
- **26.**Sahu, A. K.; Ghosh, A.; Suri, A. K.; Cer. Int. 2009, 35, 2493.
- 27. Rodrigues, R. A.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, IPEN, 2007.
- 28. Sahu, A. K.; Ghosh, A.; Suri, A. K.; Cer. Int. 2008, 11, 12.

- 29. Richter, J.; Holtappels, P.; Graule, T.; Nakamura, T.; Gauckler, L.; Sprin. Ver. 2009, 140, 985.
- Gharbage, B.; Mandier, F.; Lauret, H.; Roux, C.; Pagnier, T.; Sol. St. Ion.
 1995, 82, 85.
- 31. Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; Fabregat, F.; Khozukharov, V.; Carda, J.B.; Sol. St. Ion. 1998, 107, 203.
- **32.** Steele, B. C. H.; Sol. St. Ion. 1997, 94, 239.
- **33.** Liou, Y. C.; Chen, Y. R.; Cer. Int. 2008, 34, 273.
- 34. Manoharan, S. S.; Patil, K. C.; Jour. of Sol. St. Chem. 1993, 102, 267.
- 35. Bebelis, S.; Kotsionopoulos, N.; Mai, A.; Tietz, F.; Jour. of Appl. Elect. 2007, 37, 15.
- **36.** Lin, B.; Wang, S.; Liu, H.; Xie, K.; Ding, H.; Liu, M.; Meng, G.; Jour. of All. and Comp. 2009, 472, 556.
- **37.** Li, Z. C.; Zhang, H.; Bergman, B.; Cer. Int. 2008, 34, 1949.
- **38.** Lee, K. T.; Manthiram, A.; Jour. of Pow, Sour. 2006, 158, 1202.
- **39.** Disponível em: <u>http://www.galleries.com/minerals/oxides/perovski/pero</u> <u>vski.htm;</u> Acessada em 21/11/2009 às 13:30 horas.
- 40. Kingery, W. D. (Editor); In Physical Ceramics; Ed. John Wiley & Sons, Inc; Boston, 1997, p 38.
- 41.Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R.; Mat. Res. Inn. 2000, 4, 3.
- 42. Benvenutti, E. V.; In Química Inorgânica; Ed. UFRGS; Porto Alegre, 2003, p174.
- **43.** Disponível em: <u>http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/intrin. html;</u> Acessada em 21/11/2009 às 16:15 horas.

- 44. Hwang, C. C.; Tsai, J. S.; Huang, T. H.; Peng, C. H.; Chen, S. Y.; Jour. of Sol.St. Ion. 2005, 178, 382.
- **45.** Fumo, D. A.; Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 1997.
- 46. Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani, T.; Cur. Op. in Sol. St. and Mat. Scien.2002, 6, 507.
- 47. Sousa, V. C. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- 48. Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, V. R. P.; Comb. and Fla. 1981, 40, 71.
- 49. Rose, J. W.; Cooper, J. R.; In Technical Data os Fuels; Ed. British National Committee, Londo, 1977, Cap 5.
- Guillemet-Fritsch, S.; Alphonse, P.; Calmet, C.; Coradin, H.; Tailhades, P.; Rousset, A.; C. R. Chim. 2005, 8, 219.
- 51. Kumar, A.; Devi, P. S.; Maiti, H. S.; Jour. of Pow. Sour. 2006, 161, 79.
- 52. Prabhakaran, K.; Joseph, J.; Gokhale, N. M.; Sharma, S. C.; Lal, R.; Cer. Int. 2005, 31, 327.
- **53.** Deganello, F.; Marcì, G.; Deganello, G.; Jour. of Euro. Cer. Soc. 2009, 29, 439.
- 54. Bell, R. J.; Millar, G. J.; Drennan, J.; Sol. St. Ion. 2000, 131, 211.
- Gaudon, M.; Laberty-Robert, C.; Ansart, F.; Stevens, P.; Rousset, A.; Sol. St. Scien. 2002, 4, 125.
- 56. Ghosh, A.; Sahu, A. K.; Gulnar, A. K.; Suri, A. K.; Scrip. Mater. 2005, 52, 1305.
- 57. Mohebbi, H.; Ebadzadeh, T.; Hesari, F. A.; Powd. Tech. 2009, 188, 183.
- **58.** Zhu, J.; Gui, Z.; Ding, Y.; Mater. Lett. 2008, 62, 2373.
- **59.** Nieminen, M.; Putkonen, M.; Niinistö, L.; Appl. Surf. Scie. 2001, 174, 155.

60. Callister, W. D.; Materials Science and Engineering: An Introduction; Ed. JonhWiley & Sons, Inc. USA, 2000.