

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

KETHLINN RAMOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO COMO
CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA
2014

KETHLINN RAMOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO COMO
CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia e Ciência
de Materiais na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de Concentração:
Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Co-orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara

Agência Financiadora: CAPES

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

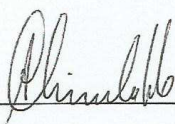
R175	Ramos, Kethlinn Síntese e caracterização de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ para utilização como cátodo em células a combustível / Kethlinn Ramos. Ponta Grossa, 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto. Coorientador: prof. Dr. Alfredo José Zara. 1. CaCOS. 2. Cátodo. 3. Método Pechini. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Zara, Alfredo José. III. T. CDD: 621.312.429
------	---

KETHLINN RAMOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO COMO
CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

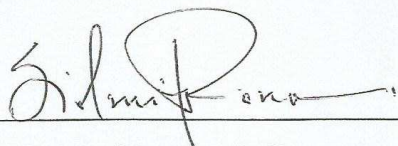
Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 30 de janeiro de 2014.



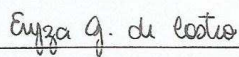
Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto – Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

Departamento de Química – UNICENTRO/PR

Aos meus pais, por todo amor e por quem sou.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À família, principalmente meus pais, Nelson e Berenice Ramos, e meus irmãos, Kelson e Karolynne, pela motivação e apoio incondicional.

Ao Prof. Dr. Adilson L. Chinelatto pela orientação, dedicação, apoio, confiança e amizade, contribuindo no crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Alfredo J. Zara pela co-orientação, colaboração e amizade.

À Prof. Dra. Adriana S. A. Chinelatto pelo apoio, incentivo e amizade.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, principalmente aos professores do programa que dedicam parte do conhecimento à formação de profissionais, e à Selma pelo seu profissionalismo.

Aos técnicos de laboratório pela realização das análises, suporte técnico e ajuda no laboratório.

Aos colegas de mestrado, pela convivência, auxílio e discussão.

Em especial, à Christiane Lago e ao Leonardo Wendler, pela amizade, colaboração, prontidão, contribuindo significativamente na realização desta etapa.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E à todos os amigos que acreditaram e contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.

(Platão)

RESUMO

As células a combustível são uma alternativa à produção de energia elétrica limpa e eficiente, pois convertem energia química em energia elétrica. Uma célula a combustível é composta basicamente por um eletrólito, um cátodo e um ânodo. O combustível alimenta o ânodo e o oxidante alimenta o cátodo. As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado. A célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) tem todos seus componentes no estado sólido e opera em altas temperaturas. O principal eletrólito utilizado para a fabricação de uma CaCOS é o $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ devido a alta condutividade iônica. Os materiais para a fabricação dos eletrodos devem possuir características de dilatação térmica próximas a do eletrólito e possuírem alta condutividade elétrica na temperatura de operação, além de estabilidade química e mecânica durante a operação e fabricação. Cátodos de alto desempenho vêm sendo estudados, chamando a atenção aqueles com condutividade mista, em sua maioria cerâmicos com estrutura perovisquita e com íons lantanídeo em sua composição. Entre esses óxidos, a perovisquita $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ tem atraído o interesse para a aplicação como cátodo nas CaCOSs, para operar em temperaturas intermediárias. Os métodos químicos de obtenção de pós cerâmicos são muito eficientes para a obtenção de pós com alta reatividade e homogeneidade química. Dentre os métodos de síntese química utilizados para a obtenção de pós, o método Pechini tem se destacado como um processo alternativo e promissor para a obtenção de pós nanométricos. Este trabalho teve como objetivo obter pós de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ por meio do método Pechini, estudando seu comportamento quando alteradas condições de processamento. As amostras foram sintetizadas, calcinadas e sinterizadas. As caracterizações realizadas foram análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, espectrometria no infravermelho, difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva, picnometria a hélio, medida de área superficial pelo método BET, medidas de densidade, porosidade e absorção de água pelo método de Arquimedes, espectroscopia de impedância e porosimetria de mercúrio. Com base nas caracterizações realizadas o $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ obtido pelo método baseado no método Pechini, mostrou-se viável para uma possível aplicação como cátodo de células a combustível de óxido sólido.

Palavras-chave: CaCOS, cátodo, método Pechini

ABSTRACT

The fuel cell are an alternative of production clean and efficient energy, because converts chemical energy in electrical energy. A fuel cell is formed basically by an electrolyte, a cathode and an anode. The fuel fed the anode and the oxidant fed the cathode. The fuel cells are classified according to the electrolyte used. The solid oxide fuel cell (SOFC) has all the components in solid state and work in high temperatures. The main electrolyte used for SOFC manufacturing is the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ owing your high ionic conductivity. The materials for electrode manufacturing must possess thermal expansion characteristics close to electrolyte and have high electrical conductivity in operating temperature, besides chemical and mechanical stability during operate and manufacture. High accomplishment cathodes have been studied, highlighting those with mixed conductivity, most ceramics with perovskite structure and lanthanide ions in your composition. Among these oxides, the perovskite $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ has attracted interest for application as cathode in SOFC's, to operate at intermediate temperatures. Chemical methods of production of ceramic powders are very efficient for obtaining powders with high reactivity and chemical homogeneity. Among the methods of chemical synthesis used to obtain powders, the Pechini method has pointed as a promising alternative process for obtaining nanometric powders. This work aimed to obtain $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ powders by Pechini method, studying their behavior when changed processing conditions. The samples were synthetized, calcined and sintered. The characterizations accomplished were thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, infrared spectroscopy, x-ray diffraction, scanning energy microscopy, spectroscopy dispersive energy, helium picnometry, surface area measured by BET method, density, porosity and water absorption by Arquimedes method, impedance spectropy and mercury porosimetry. Based on the characterizations performed, the $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ obtained by the method based on the Pechini method proved viable for a possible application as cathode fuel cell solid oxide.

Keywords: SOFC, cathode, Pechini method

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 - Demonstração de William Grove do funcionamento de uma célula a combustível	19
Figura 3. 2 - Representação de uma célula a combustível unitária.....	21
Figura 3. 3 - Célula a combustível de eletrólito ácido com suas reações.....	22
Figura 3. 4 - Esquema de uma típica célula unitária de óxido sólido.....	33
Figura 3. 5 - Célula a combustível de óxido sólido de configuração tubular.....	35
Figura 3. 6 - Célula a combustível de óxido sólido de configuração planar.....	36
Figura 3. 7 - Ilustração da estrutura perovisquita	39
Figura 4. 1 - Sequência 1 de preparo da resina para posterior obtenção dos pós cerâmicos.....	48
Figura 5. 1 - Resina preparada por meio do método Pechini após 24h de estufa.....	54
Figura 5. 2 - Curvas de DTA e de TG dos pós de LNF preparados através do procedimento 1	55
Figura 5. 3 - Curvas de DTA e de TG dos pós de LNF preparados através do procedimento 2	55
Figura 5. 4 - Espectro no infravermelho da resina preparada por meio do método Pechini	57
Figura 5. 5 - Espectros no infravermelho para resinas calcinadas nas temperaturas de 300°C, 400°C, 600°C e 700°C por 2 horas	58
Figura 5. 6 - Difrátogramas de raios x das amostras: LNF3002, LNF4002, LNF6006, LNF7002, LNF8506 e LNF10002	59
Figura 5. 7 - Difrátograma de raios x da amostra calcinada a 600°C variando o tempo de calcinação	60
Figura 5. 8 - Difrátograma de raios x da amostra calcinada a 700°C variando o tempo de calcinação	60
Figura 5. 9 - Difrátograma de raios x das amostras calcinadas identificando os picos de NiO.....	61
Figura 5. 10 - Difrátogramas das amostras calcinadas destacando a relação entre o pico de NiO e o da fase perovisquita	62
Figura 5. 11 - Micrografia dos pós calcinados: (a) LNF3002 e (b) LNF4002.....	63
Figura 5. 12 - Micrografia dos pós calcinados: (a) LNF7002 e (b) LNF8502.....	63

Figura 5. 13 - Aglomerados dos pós calcinados em (a) 700°C por 2 horas e (b) 850°C por 6 horas	65
Figura 5. 14 - Difractogramas das pastilhas sinterizadas nas três condições para pós calcinados em 850°C por 6 horas	66
Figura 5. 15 - Difractogramas das pastilhas sinterizadas nas três condições para pós calcinados em 1000°C por 2 horas	67
Figura 5. 16 - Micrografias das amostras sinterizadas	68
Figura 5. 17 - Orientação preferencial dos planos.....	69
Figura 5. 18 - Micrografia da amostra LNF10002/15002 feita com elétrons retroespalhados	69
Figura 5. 19 - Região da amostra LNF7006/2step de mapeamento EDS	71
Figura 5. 20 - Mapas composicionais da amostra LNF7006/2step.....	71
Figura 5. 21 - Densidades aparente das amostras LNF8506 e LNF10002 quando sinterizadas nas três condições	73
Figura 5. 22 - Micrografias das amostras (a) LNF10002/13002 e (b) LNF10002/15002	75
Figura 5. 23 - Porosidade versus resistividade elétrica das amostras.....	77
Figura 5. 24 - Temperatura versus condutividade - Amostra calcinada a 1000°C por 2 horas e sinterizada a 1300°C por 2 horas	78
Figura 5. 25 - Temperatura versus condutividade - Amostra calcinada a 850°C por 6 horas e sinterizada a 1500°C por 2 horas	79
Figura 5. 26 - Gráfico de tamanho de poro versus diferencial de intrusão para as amostras LNF10002/13002, LNF10002/2step e LNF10002/15002.....	80
Figura 5. 27 - Micrografias das Amostras analisadas na Porosimetria.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 - Reagentes utilizados na síntese dos pós cerâmicos.....	47
Tabela 4. 2 - Condições de Calcinação das Amostras.....	49
Tabela 4. 3 - Condições de Calcinação e Sinterização das Amostras	50
Tabela 5. 1 - Densidades dos pós medidas através de picnometria a hélio.....	64
Tabela 5. 2 - Valores de área superficial específica para as amostras calcinadas a 600°C e 700°C.....	65
Tabela 5. 3 - Microanálises das amostras.....	70
Tabela 5. 4 - Valores de densidade para pastilhas sinterizadas 2 <i>step</i>	72
Tabela 5. 5 - Valores de porosidade aparente das amostras.....	73
Tabela 5. 6 - Valores de absorção de água para as amostras.....	74
Tabela 5. 7 - Valores de Condutividade das Amostras	76

LISTA DE SIGLAS

CaCOS	Célula a Combustível de Óxido Sólido
CCA	Célula a Combustível Alcalina
CCAF	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
CCCF	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
CCMP	Célula a Combustível de Membrana Polimérica
CFT	Contorno de Fase Tripla
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
LCFC	Ferrita de Lantânio dopada com Cálcio e Cobalto
LSC	Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio
LSFC	Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio e Cobalto
LSM	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ni/YSZ	Compósito de matriz cerâmica de YSZ com partículas de Ni
PROINFA	Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
YSZ	Zircônia estabilizada com Ítria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	19
3.1.1. Breve Histórico	19
3.1.2. Princípio de Funcionamento	20
3.1.3. Tipos de Células a Combustível	23
3.1.3.1. Células a Combustível Alcalinas	24
3.1.3.2. Células a Combustível de Membrana Polimérica	25
3.1.3.3. Células a Combustível de Ácido Fosfórico	26
3.1.3.4. Células a Combustível de Carbonatos Fundidos.....	27
3.1.3.5. Células a Combustível de Óxidos Sólidos	27
3.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	27
3.2.1. Componentes de uma CaCOS	29
3.2.1.1. Cátodo	29
3.2.1.2. Eletrólito.....	30
3.2.1.3. Ânodo	31
3.2.1.4. Interconectores.....	32
3.2.1.5. Selantes.....	33
3.2.2. Reações de uma CaCOS	33
3.2.3. Configurações de uma CaCOS	34
3.2.3.1. Célula Tubular	34
3.2.3.2. Célula Planar	35
3.3. CÁTODO PARA UTILIZAÇÃO EM CACOS	36
3.3.1. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	38
3.4. ESTRUTURA PEROVISQUITA.....	38
3.5. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	39
3.5.1. Condutividade Iônica	40
3.5.2. Condutividade Eletrônica	40
3.5.3. Condutividade Mista	40
3.6. MÉTODO PECHINI	40

3.7. TRATAMENTOS TÉRMICOS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CUJOS PÓS SÃO OBTIDOS POR PECHINI.	41
3.7.1. Calcinação	41
3.7.2. Sinterização	42
3.8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	43
3.8.1. Análises térmicas.....	43
3.8.1.1. Análise Termogravimétrica	43
3.8.1.2. Análise Térmica Diferencial	43
3.8.2. Espectrometria no Infravermelho.....	43
3.8.3. Difração de raios x.....	44
3.8.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.8.5. Espectrometria de Energia Dispersiva.....	45
3.8.6. Picnometria a hélio	45
3.8.7. Medida de área superficial pelo método BET	45
3.8.8. Medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água pelo método baseado no princípio de Arquimedes	45
3.8.9. Espectroscopia de Impedância.....	46
3.8.10. Porosimetria de Mercúrio	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. SÍNTESE DOS PÓS BASEADO NO MÉTODO PECHINI	47
4.1.1. Procedimento 1.....	47
4.1.2. Procedimento 2.....	48
4.2. CALCINAÇÃO DOS PÓS	48
4.3. COMPACTAÇÃO DOS PÓS	49
4.4. SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS	49
4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	50
4.5.1. Análises térmicas.....	50
4.5.2. Espectrometria no Infravermelho.....	51
4.5.3. Difração de raios x.....	51
4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	51
4.5.5. Espectrometria de Energia Dispersiva.....	52
4.5.6. Picnometria a hélio	52
4.5.7. Medida de área superficial pelo método BET	52

4.5.8. Medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água pelo método baseado no princípio de Arquimedes	52
4.5.9. Espectroscopia de Impedância.....	53
4.5.10. Porosimetria de Mercúrio	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1. SÍNTESE DOS PÓS	54
5.1.1. Análises Térmicas	55
5.1.2. Espectrometria no Infravermelho.....	56
5.2. CALCINAÇÃO DOS PÓS.....	57
5.2.1. Espectrometria no Infravermelho.....	57
5.2.2. Difração de raios x.....	58
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
5.2.4. Picnometria a Hélio.....	63
5.2.5. BET.....	64
5.3. COMPACTAÇÃO DOS PÓS	65
5.4. SINTERIZAÇÃO DOS PÓS	66
5.4.1. Difração de raios x.....	66
5.4.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	67
5.4.3. Espectrometria de Energia Dispersiva.....	69
5.4.4. Propriedades Físicas	72
5.4.5. Espectroscopia de Impedância.....	75
5.4.6. Porosimetria de Mercúrio.....	79
6. CONCLUSÕES.....	81
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8. BIBLIOGRAFIA	83

1. INTRODUÇÃO

Muito se fala a respeito das ameaças dos efeitos do aquecimento global, assim como dos benefícios da utilização de fontes de energia renováveis. O esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente estão entre os principais problemas que afetam o futuro da sociedade. Eles estão relacionados porque uma das fontes de poluição ambiental é o uso indiscriminado de combustíveis fósseis para produzir energia.

As atuais taxas de crescimento do país mostram um consequente aumento da demanda por energia elétrica. Mas o que se pode notar é que a demanda cresce, e a oferta não acompanha esse crescimento. A maior parte da energia elétrica no Brasil provém de usinas hidrelétricas,¹ e foram elas que impulsionaram o país rumo à industrialização. A substituição, ainda que parcial, de matrizes tradicionais pelas renováveis trazem ganhos consideráveis.

Com o objetivo de aumentar a segurança no abastecimento de energia busca-se o uso de fontes alternativas, diversificando a matriz energética. De uma forma geral, o Ministério de Minas e Energia e a Agência Nacional de Energia Elétrica estimulam a utilização das fontes alternativas de energia elétrica, através de isenções e subsídios, e ainda a criação do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA).²

Uma alternativa de diversificação da matriz energética é a geração de energia elétrica distribuída, que prevê a disponibilização de pequenas usinas de geração de eletricidade, integradas ou individuais, localizadas próximas ou juntas ao usuário final. A utilização de células a combustível para a geração de energia distribuída pode ser a base de uma grande mudança não apenas energética, mas também socioambiental, contribuindo para o desenvolvimento sustentável do país.

As células a combustível são sistemas que produzem energia confiável, independente, de alta qualidade, renovável e não poluente. Trata-se de um dispositivo eletroquímico que converte energia química de uma reação diretamente em energia elétrica. As reações ocorrem nos eletrodos que são separados por um eletrólito, a oxidação do combustível ocorre no ânodo, e a redução do oxidante no cátodo. Teoricamente, possuem a capacidade de produzir eletricidade constantemente desde que os eletrodos sejam alimentados, sua eficiência é muito maior do que em um gerador de energia à combustão.

Existem vários tipos de células a combustível, que são classificadas segundo o eletrólito utilizado e, consequentemente sua temperatura de operação: células alcalinas, células de membrana polimérica, de ácido fosfórico, de carbonato fundido e células de óxido sólido. As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são células que utilizam componentes cerâmicos como eletrodo e eletrólito, operam em altas temperaturas (entre 600°C e 1000°C) e tem flexibilidade quanto ao tipo de combustível a ser usado, sendo adequado para aplicação estacionária residencial e industrial com cogeração.

Diversos grupos de pesquisa e desenvolvimento vêm atuando com sucesso no desenvolvimento de células a combustível de óxido sólido. Uma das frentes visa reduzir a temperatura de operação, evitando-se assim, problemas inerentes associados a materiais que trabalham a elevadas temperaturas. Sendo assim, eletrólitos com alta condutividade iônica e eletrodos eletroativos e compatíveis a temperaturas de operação vêm sendo investigados.

O desempenho das CaCOSs está relacionado às características do eletrólito e dos eletrodos. Para tanto, busca-se boa condutividade (eletrônica e/ou iônica), estabilidade e características de expansão térmica adequada.

Neste trabalho, busca-se estudar a obtenção e caracterização da perovisquita $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ para uma possível utilização como cátodo de células a combustível de óxido sólido. Este material exhibe uma condutividade elétrica que pode chegar a ser três vezes maior que o material mais utilizado para este fim, o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, e um coeficiente de expansão térmica próximo a do eletrólito.³

A síntese é o primeiro passo na fabricação do material. O método utilizado influencia no custo de manufatura, na propriedade do material e na performance da célula. Foi utilizado um método baseado no método Pechini para obtenção dos pós de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ por ser um método químico o qual permite a obtenção de pós nanométricos com alto grau de homogeneidade.

Além da síntese, estudou-se também a influência da calcinação e da sinterização nas propriedades físicas e elétricas.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção e a caracterização física e elétrica do material $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ para uma possível utilização como cátodo em células a combustível de óxido sólido.

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar pós de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ produzidos por meio do método Pechini.
- Analisar parâmetros de tempo e temperatura de calcinação necessários para se obter os pós de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.
- Examinar as condições de sinterização dos pós de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.
- Determinar as propriedades elétricas do $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

3. REVISÃO DA LITERATURA

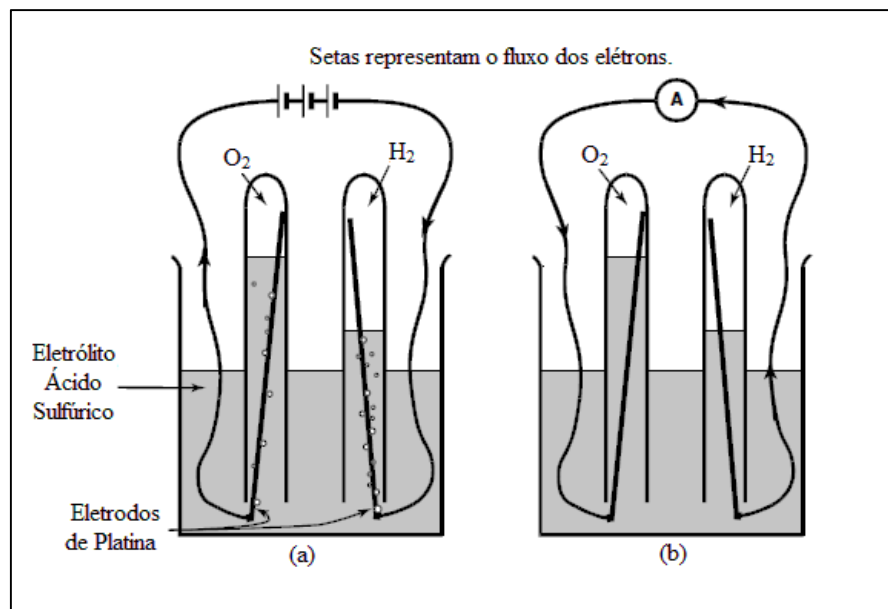
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.1.1. Breve Histórico

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica com alta eficiência e baixo impacto ambiental.⁴ O princípio de operação de célula a combustível foi atribuído ao Sir William R. Grove em 1839, embora Christian F. Shöenbein tenha descoberto independentemente o mesmo efeito ao mesmo tempo.^{5, 6}

William Grove descobriu através da eletrólise reversa da água a geração de eletricidade a partir do hidrogênio e do oxigênio. O experimento mostrado na Figura 3. 1 utilizado por Grove demonstra o funcionamento de uma célula a combustível, a qual foi chamada de “bateria voltaica a gás”. Em (a), a eletrólise da água, a qual separa-se em hidrogênio e oxigênio através de corrente elétrica, e em (b), a eletrólise reversa da água, onde hidrogênio e oxigênio são recombinados gerando uma pequena corrente.^{5, 7}

Figura 3. 1 - Demonstração de William Grove do funcionamento de uma célula a combustível



FONTE: LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained** Second Edition, John Wiley & Sons Ltda, England, 2003.⁷

Ludwig Mond e Carl Langer descreveram em 1889 uma “nova forma de bateria a gás”, solucionando o problema de água no eletrodo causado pelo eletrólito

líquido.⁵ Friedrich Ostwald, em 1893, descreveu as reações químicas relacionadas a células a combustível, determinando experimentalmente a interconexão de seus componentes, tornando seu trabalho a base para futuras pesquisas.⁸

Com a descoberta de eletrólitos sólidos feitas por Nernst,⁷ em 1899 iniciaram os estudos de células a combustível cerâmicas. A primeira célula a combustível com eletrólito sólido operou a 1000°C em 1937, por Baur e Preis.^{9, 10}

Em 1939, com abordagens de engenharia, Francis T. Bacon desenvolveu a primeira célula a combustível operacional, utilizando como eletrólito o hidróxido de potássio (27%) e eletrodos de tela metálica de níquel. A célula convertia através de processos eletroquímicos o ar e o hidrogênio em eletricidade com desempenho de 0,89V a 13mA/cm², por 48 minutos.⁵

A primeira aplicação prática de uma célula a combustível foi no Programa Espacial dos Estados Unidos. O Programa Gemini, no início dos anos 1960 usou a primeira célula a combustível de membrana polimérica desenvolvida pela *General Electric*. Seguido pelo Programa Espacial Apollo que utilizou células a combustível na geração de eletricidade. Estas células foram construídas por Pratt e Whitney baseadas na patente de Bacon.⁶

As células a combustível se tornaram uma opção confiável para substituir outras tecnologias na produção de eletricidade. Hoje existem fabricantes que trabalham com células a combustível de diferentes naturezas abrangendo as aplicações estacionárias, para transporte e portáteis.⁸ A inserção no mercado e seu estabelecimento dependem da capacidade de reduzir o custo destes dispositivos assegurando estabilidade a longo prazo.¹¹

3.1.2. Princípio de Funcionamento

Células a combustível convertem a energia livre da reação química em energia elétrica.¹² Embora uma célula a combustível se assemelhe a uma bateria, elas se diferem principalmente na forma como a energia é gerada. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia, enquanto uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia. Ou seja, na bateria toda a energia disponível é armazenada dentro da própria bateria, quando seus reagentes forem consumidos a bateria deixará de fornecer energia, já na célula a combustível enquanto combustível

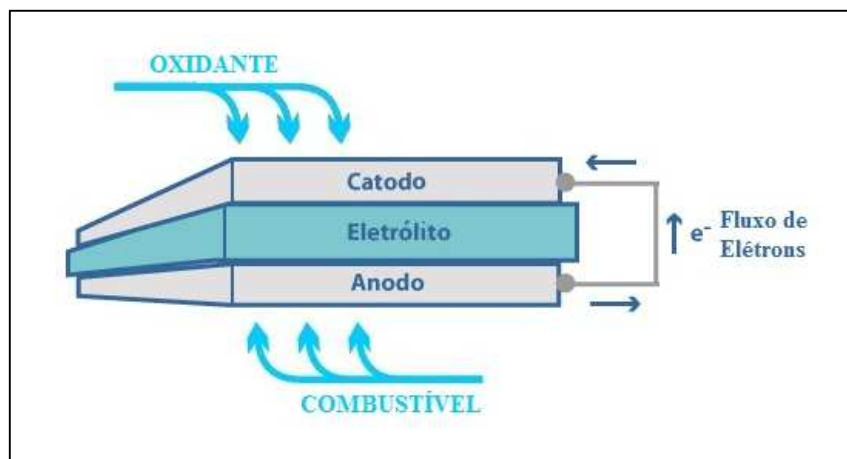
e oxidantes foram fornecidos a energia química da reação destes se converterá em energia elétrica.⁴

Em princípio, as células a combustível podem processar uma diversidade de combustíveis e oxidantes. Qualquer substância capaz de oxidar quimicamente pode ser utilizada como combustível no anodo, desde que seja continuamente fornecida como um fluido. Da mesma forma, o oxidante pode ser qualquer fluido que possa ser reduzido. Hoje o maior interesse é em combustíveis comuns (ou seus derivados) ou hidrogênio como redutor e no ar ambiente como oxidante.⁴ O desenvolvimento das células visa a não dependência de gases puros.¹³

Células a combustível não operam como unidades individuais. Um sistema de célula a combustível é constituído de várias células unitárias (pilha), onde vão ocorrer as reações eletroquímicas, essas células são conectadas de maneira que seus componentes forneçam condições de gerenciamento dos gases e de fornecimento de energia elétrica a um circuito externo. A célula unitária é a essência da célula a combustível.⁴

A estrutura física básica de uma célula a combustível consiste em um eletrólito em contato com um ânodo (eletrodo negativo) de um lado e um cátodo (eletrodo positivo) do outro lado. O combustível alimenta o ânodo, e o oxidante alimenta o cátodo. As reações ocorrem nos eletrodos, o eletrólito deve ser impermeável aos elétrons forçando-os a fluir por um circuito externo gerando corrente elétrica.⁴ Uma representação de uma célula unitária é mostrada na Figura 3. 2.

Figura 3. 2 - Representação de uma célula a combustível unitária



Fonte: http://www.nfcrc.uci.edu/2/FUEL_CELL_INFORMATION/FCexplained/FC_howItWorks.aspx - Adaptado (acesso em 23/10/2013).¹⁴

São as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos as responsáveis por produzir uma corrente elétrica através do eletrólito. Os eletrodos devem ser condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes. A escolha do eletrólito e do combustível determinam as reações nos eletrodos e os íons transportados no eletrólito.^{4, 13} Em uma célula baseada em um eletrólito ácido, como a que Grove demonstrou, tendo hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, as reações que ocorrem nos eletrodos são:

- No ânodo de um eletrólito ácido de uma célula a combustível, o hidrogênio é ionizado, liberando elétrons para o material do ânodo e fornecendo íons H^+ (prótons) segundo a reação (1). Esta reação libera energia.⁷

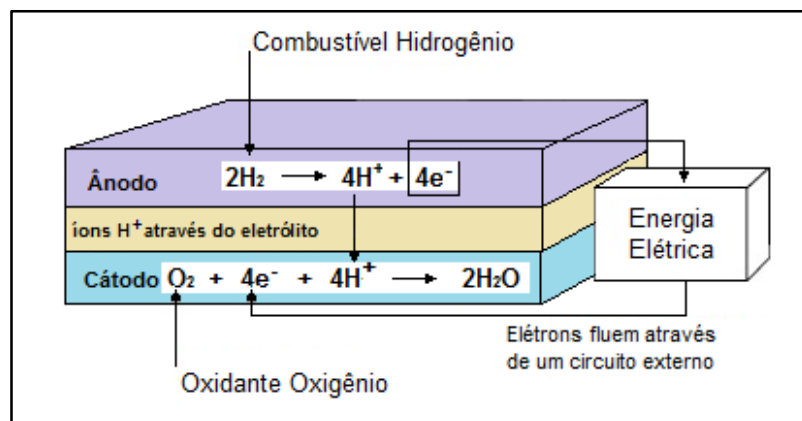


- No cátodo o oxigênio reage com os elétrons, fornecidos pelo material do ânodo e com os íons H^+ provenientes do ânodo para formar água, como mostra a reação (2).⁷



Na Figura 3. 3 temos a representação de uma célula a combustível de eletrólito ácido com as respectivas reações.

Figura 3. 3 - Célula a combustível de eletrólito ácido com suas reações



De uma maneira geral, as reações que ocorrem no ânodo representam a ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio, e as reações do cátodo entre dois átomos de oxigênio. A ruptura das moléculas H_2 e O_2 requerem uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza da sua formação quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Entretanto, em células a combustível, as reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo.¹³

Para células de baixa temperatura de operação, a platina é usada como catalisador tanto para reação anódica como para a reação catódica. Em células com temperatura de operação alta não há necessidade de utilização de metais nobres como catalisadores, o próprio metal do eletrodo torna-se ativo, geralmente o níquel.¹³

A principal característica de uma célula a combustível é sua eficiência na conversão de energia. Ostwald e Nernst demonstraram a vantagem da combustão elétrica a frio. Enquanto os motores, termodinamicamente, são limitados pelo Ciclo de Carnot, as células a combustível não são.^{4, 9, 13}

As células a combustível oferecem vantagens quando comparadas com os sistemas convencionais de conversão. Alta eficiência, hibridização com turbinas a gás, combinação de calor com produção de energia, construção modular, flexibilidade de combustível, e operação silenciosa. A ausência de processos de combustão também elimina a formação de poluentes prejudiciais.¹⁰ Os combustíveis utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como hidrocarbonetos, gás natural, álcoois, metanol e biogás.¹¹

3.1.3. Tipos de Células a Combustível

Uma variedade de células a combustível estão em desenvolvimento. As células a combustível são geralmente classificadas pelas características do eletrólito usado. Em termos gerais, a escolha do eletrólito dita a faixa de temperatura de operação e a temperatura de operação dita as propriedades físico-químicas dos materiais usados nos componentes da célula.^{4, 13}

A classificação mais comum compreende:

- 1) Célula a combustível Alcalina (CCA);
- 2) Célula a combustível de Membrana Polimérica (CCMP);

- 3) Célula a combustível de Ácido Fosfórico (CCAF);
- 4) Célula a combustível de Carbonato Fundido (CCCF);
- 5) Célula a combustível de Óxido Sólido (CaCOS).

A Tabela 3. 1 fornece uma visão geral das características das células a combustível apresentadas.

Tabela 3. 1 - Tipos de células a combustível e suas principais características

Tipo	Eletrólito	Espécie transportada no Eletrólito	Faixa de Temperatura	Eficiência Elétrica (Sistema)	Aplicações
CCA	KOH	OH^-	$<100^\circ\text{C}$	35 - 55%	- Transporte - Espacial - Sistemas de Armazenamento de Energia
CCMP	Polímero: Nafion	H_3O^+	60 - 120°C	35 - 45%	- Transporte - Espacial - Sistemas de Armazenamento de Energia
CCAF	H_3PO_4	H_3O^+	160 - 220°C	40%	- Produção combinada de calor e energia para sistemas estacionários de energia
CCCF	Carbonatos Fundidos	CO_3^{2-}	600 - 800°C	$>50\%$	- Produção combinada de calor e energia para sistemas estacionários de energia - Transportes (trens e barcos)
CaCOS	Óxidos	O^{2-}	600 - 1000°C	$>50\%$	- Produção combinada de calor e energia para sistemas estacionários de energia - Transportes (trens e barcos)

Fonte: Adaptado de LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível** Artliber Editora, São Paulo, 2010;¹⁵ CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications **Fuel Cell** 1, No 1, 2001, 5 – 39;¹² HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. USA: CRC Press LLC, 2003.⁵

3.1.3.1. Células a Combustível Alcalinas

As células a combustível alcalinas são células de baixa temperatura de operação. Nestas células o eletrólito utilizado é uma solução aquosa de hidróxido de potássio 30%. Possui a vantagem de exibir alta eficiência elétrica, porém os gases

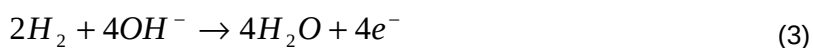
reagentes utilizados devem possuir elevada pureza, o que restringe o uso da célula em muitas aplicações.^{12,16}

As células alcalinas foram uma das primeiras a serem usadas. A CCA desenvolvida para aplicação espacial foi baseada no trabalho de Bacon, sendo empregada na missão Apollo e no programa espacial Shuttle como única fonte de geração de eletricidade e água.^{7, 12, 16}

CCAs apresentam vantagens como maiores densidades de corrente e eficiência eletroquímica. A cinética das reações no eletrodo são superiores, não havendo necessidade de usar catalisadores nobres, reduzindo o custo da pilha.^{17, 18}

Gerenciamento de água e calor são simplificadas pelo uso de eletrólito circulante, dessa forma também reduzindo a contaminação e aumentando o tempo de vida.^{17, 19}

A reação (3) ocorre no ânodo e a reação (4) ocorre no cátodo:⁷



3.1.3.2. Células a Combustível de Membrana Polimérica

Células de membrana polimérica são células de baixa temperatura de operação, que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito, e hidrogênio como combustível.

Esta célula foi desenvolvida pela General Electric, nos Estados Unidos em 1960. A primeira célula foi utilizada no programa espacial Gemini, e com o seu desenvolvimento um novo polímero passou a ser utilizado em 1967, o Nafion, da DuPont, sendo utilizado até os dias de hoje.⁷

O eletrólito consiste de um polímero em que cada lado seu tem um eletrodo poroso. Este polímero é impermeável a gases, mas conduz prótons. Na interface eletrodo/eletrólito existe uma camada de partículas de catalisador, geralmente platina.^{6, 7}

Por suas características, alta densidade de energia, construção simples, viabilidade, e rápido acionamento até mesmo em baixas temperaturas, fazem as

CCMPs promissoras candidatas para aplicações de transporte, energia estacionária e portátil. Primariamente, o foco está nos transportes devido ao impacto ambiental. Entretanto, o alto custo e a durabilidade dessas células tornam-se a maior barreira.^{16, 20, 21}

As reações que ocorrem nesta célula são: no ânodo reação (5), e no cátodo reação (6).⁷



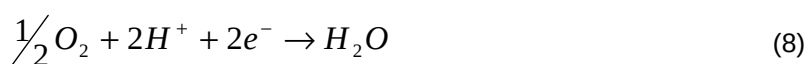
3.1.3.3. Células a Combustível de Ácido Fosfórico

As células a combustível de ácido fosfórico são as mais desenvolvidas. Sistemas destas células já estão instaladas em hospitais, bases militares, escritórios, indústrias e até mesmo prisões.⁷ Estas células são tipicamente usadas em aplicações estacionárias.²²

Uma célula de ácido fosfórico utiliza H_3PO_4 (ácido fosfórico líquido) como eletrólito e eletrodos de carbono. A espécie transportada são prótons. A condutividade iônica do ácido fosfórico é baixa em baixas temperaturas, por isso a temperatura de operação desta célula está entre 160 e 200°C, sendo necessário também o uso de metais nobres, usualmente a platina, como catalisador em ambos eletrodos. O catalisador de platina é menos sensível a contaminação por CO nesta faixa de temperatura.^{4, 7, 22, 23}

O hidrogênio utilizado para alimentação dessas células é produzido “in situ”.¹⁶ Uma pilha CCAF contém células conectadas em série para se obter a voltagem desejada.⁴

No ânodo ocorre a reação (7) e no cátodo a reação (8).⁴



3.1.3.4. Células a Combustível de Carbonatos Fundidos

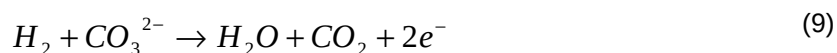
As células a combustível de carbonato fundido pertencem à classe de células que operam em altas temperaturas, em torno de 650°C. Devido a essa temperatura de operação atinge-se condutividade iônica do eletrólito. Íons CO_3^{2-} são transportados do cátodo para o ânodo através do eletrólito.^{4, 7}

O eletrólito é uma mistura de sais de carbonato suspensos em uma matriz cerâmica inerte, e os eletrodos são à base de Ni. CCCFs podem ser abastecidas diretamente com hidrogênio, monóxido de carbono, gás natural e propano.²²

Destaca-se em aplicações estacionárias, sendo promissoras em cogeração, sistema combinado de calor e energia.⁷

Como desvantagem, a estabilidade química dos materiais empregados, como a degradação dos componentes durante longos períodos.^{7, 16} Por isso, os maiores avanços na performance de CCCF têm sido em relação a durabilidade da célula.²⁴

Quando alimentadas por hidrogênio, as reações no ânodo e no cátodo são respectivamente (9) e (10).⁴



3.1.3.5. Células a Combustível de Óxidos Sólidos

As células a combustível de óxido sólido são caracterizadas por seu eletrólito cerâmico denso exibindo boa condutividade iônica e por sua temperatura de operação que abrange de 600 a 1000°C.

3.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível de óxido sólido têm sido objetivo de pesquisa por muitos anos. Seu desenvolvimento teve início em 1899 com Nernst.⁷ A elevada eficiência elétrica em comparação com sistemas convencionais de geração de energia impulsionam o desenvolvimento das CaCOSS.²⁵

As principais características que diferem uma célula de óxido sólido das demais células a combustível são a alta temperatura de operação e seus componentes no estado sólido.²⁶ As vantagens quando comparadas a sistemas tradicionais vão além da eficiência elétrica, incluindo a capacidade de hibridizar com turbinas a gás, produção combinada de energia e calor, flexibilidade de combustível e operação silenciosa.¹⁰

Os combustíveis podem variar do hidrogênio ao metano, do diesel ao carvão. Devido à ampla disponibilidade de gás natural, alguns sistemas tem preferido esse combustível. Hidrocarbonetos líquidos como propano e butano podem ser facilmente utilizados na forma líquida. Álcoois incluindo metanol e etanol são considerados para o uso, estando prontamente disponíveis a partir de processos industriais. Existe uma diversidade de combustíveis que podem ser usados, nas CaCOSs existe a possibilidade de utilizá-los sem pré-processamento ou até mesmo com um pré-processamento parcial. Para isso, a seleção do ânodo deve ser adequada.¹¹

CaCOSs produzem eletricidade eletroquimicamente combinando combustível e oxidante através de um eletrólito sólido condutor de íons. Estas células operam entre temperaturas de 600 a 1000°C. A operação em altas temperaturas permite a reforma de combustíveis de hidrocarbonetos no interior da célula, ou oxidação eletroquímica direta, não havendo necessidade de um sistema com reformador externo.^{9, 27} Diz-se reforma de combustível a obtenção de hidrogênio a partir de gás natural, metanol, etanol, ou outros hidrocarbonetos, podendo ser feita por reforma a vapor, por oxidação parcial, ou autotérmica.^{28, 29}

A tecnologia CaCOS também oferece algumas vantagens únicas: facilidade no gerenciamento do eletrólito e não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores.^{9, 10, 13}

Sistemas energéticos baseados em células a combustível de óxido sólido são de operação simples, construção modular, flexibilidade de combustível com baixos níveis de emissão de gases de NO_x e SO_x, e sobretudo são confiáveis no que diz respeito a durabilidade, necessidade de manutenção diminuída e segurança.^{13, 22, 27}

A aplicação de células a combustível de óxido sólido é promissora em sistemas de geração de energia distribuída, porém seu uso vai desde plantas de

energia em grande escala até pequenas plantas residenciais e geradores portáteis.³⁰ As eficiências elétricas obtidas por essas células estão em torno de 45 a 60%. A energia térmica gerada pode ser aproveitada fazendo com que a eficiência teórica total (elétrica e térmica) possa chegar a 85%.³¹

Os maiores avanços até o momento foram relacionados ao eletrólito de zircônia estabilizada com ítria.³² As altas temperaturas utilizadas favorecem processos de corrosão, tensões térmicas, e fadiga, por isso o desenvolvimento de células de óxido sólido tem tido como objetivo o melhoramento do desempenho elétrico com a diminuição da temperatura de operação. Para isso cátodos de alto desempenho, ânodos tolerantes a carbono e enxofre, conectores metálicos de baixo custo tem sido desenvolvidos.¹⁰

3.2.1. Componentes de uma CaCOS

Os principais componentes das células unitárias que formam um CaCOS são: cátodo, eletrólito, ânodo, interconectores e selantes.

De uma maneira geral, as propriedades desejáveis para os componentes da célula são alta resistência e tenacidade, fabricabilidade (todos os componentes são sólidos podendo-se utilizar processos de fabricação em camadas finas e compactas)¹³ e baixo custo.⁹ O desejo de manter o desempenho elétrico estável e vida longa da célula requerem características específicas de cada componente,¹⁰ que serão discutidas a seguir.

3.2.1.1. Cátodo

O cátodo é o eletrodo onde ocorrem as reações de redução do oxigênio.

Para que o eletrodo possa apresentar bom desempenho algumas exigências são necessárias:²⁷

- alta condutividade eletrônica;
- estabilidade química e dimensional durante operação e fabricação da célula com interconector, eletrólito e anodo;
- expansão térmica compatível com os outros componentes;
- compatibilidade e mínima reatividade com o eletrólito e o interconector que está em contato;

- porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio molecular da fase gasosa do ar até a interface eletrodo/eletrólito.

Os critérios para preparação de cátodos de alto desempenho devem considerar a natureza do material do eletrodo (composição, estabilidade em relação ao eletrólito, coeficiente de expansão térmica), sua microestrutura e valores de condutividade elétrica.³³

As perovisquitas do tipo ABO_3 mais utilizadas como cátodos em CaCOSS são cerâmicas à base de lantânio.³³ A LSM (manganita de lantânio dopada com estrôncio) é a mais utilizada em células que operam a altas temperaturas. Isso ocorre devido a compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica do eletrólito (geralmente composto por YSZ). Além disso, a LSM possui alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800°C.³¹

3.2.1.2. Eletrólito

O eletrólito sólido pode ser um condutor de íons oxigênio, condutor de prótons ou condutor misto, mas não devem possuir condutividade eletrônica e devem ser impermeáveis a gases, porém os sistemas mais estudados são os condutores de íons oxigênio.³⁴

Alguns requisitos são necessários a um eletrólito:³⁵

- transporte iônico rápido;
- condução eletrônica insignificante;
- estabilidade termodinâmica em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio;
- expansão térmica compatível com os eletrodos e outros materiais;
- volatilização de componentes insignificante;
- propriedades mecânicas adequadas;
- insignificante interação com materiais do eletrodo em condições de operação e fabricação.

Materiais baseados em zircônia, céria e em galato de lantânio tem sido aplicados como eletrólito.¹⁰

Um dos materiais que tem mostrado melhores resultados é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), isso ocorre devido sua estabilidade química em relação aos demais componentes da célula. A ítria (Y_2O_3) tem dois papéis principais: estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio. A alta condutividade iônica é atribuída à existência dessas vacâncias. A adição de ítria a zircônia gera uma microestrutura com grãos extremamente finos e com excelentes propriedades mecânicas.^{27, 31}

3.2.1.3. Ânodo

O ânodo é o eletrodo onde ocorrem as reações de oxidação do combustível. Ao ânodo é requerido:³⁵

- boa estabilidade química e térmica durante a fabricação e operação da célula;
- alta condutividade eletrônica sob condições de operação;
- excelente atividade catalítica para oxidação de combustíveis;
- compatibilidade no coeficiente de expansão térmica com os componentes adjacentes;
- flexibilidade e resistência mecânica suficiente;
- facilidade de fabricação na microestrutura desejada;
- baixo custo.

Alguns fatores determinam a seleção do material para o ânodo. Como é um local onde ocorre a oxidação eletroquímica do combustível, associado ainda à transferência de carga (elétrons) para o circuito externo, deve-se adequar uma função a essas características. O ambiente em que opera, estando em altas temperaturas em contato com o combustível, incluindo possíveis impurezas e produtos de oxidação, e também com o eletrólito e outros componentes da célula. E ainda, a processabilidade do ânodo, devendo estar bem conectada a estrutura da célula a combustível.¹¹

O ânodo NiO/YSZ é o mais usado devido ao seu baixo custo, sua estabilidade em atmosfera redutora mesmo em altas temperaturas, além de seu coeficiente de expansão térmica ser bastante próximo dos demais componentes da célula. No cermeto de Ni/YSZ (compósito metal-cerâmico), o níquel atua como um

excelente catalisador nas reações de reforma e eletrocatalisador nas reações de oxidação eletroquímica de combustível.³¹

Pesquisas buscam aperfeiçoar esses materiais em termos de maximizar a condutividade eletrônica sem sacrificar a estabilidade química.¹¹ Alguns ânodos cerâmicos como ceria dopada com gadolina e titanatos buscam minimizar a deposição de carbono e aumentar a tolerância ao enxofre.¹⁰

3.2.1.4. Interconectores

Interconectores têm como função transferir os elétrons entre as células unitárias, fazer a separação entre gases, além de dar estabilidade mecânica à célula. Em modelos planos os interconectores são responsáveis pelo fluxo de gás.³¹

Os requisitos do interconector são os mais severos de todos os componentes da célula e incluem:²⁷

- condutividade eletrônica perto de 100%;
- estabilidade em ambas atmosferas de oxidação e redução na temperatura de operação, pois está exposta ao ar de um lado e ao combustível no outro;
- baixa permeabilidade de oxigênio e hidrogênio para minimizar a combinação direta de oxidante e combustível durante a operação;
- expansão térmica próxima ao eletrodo e ao eletrólito;
- não-reatividade com o eletrodo, eletrólito e o material de contato elétrico.

Cromitas de lantânio e ligas metálicas vêm sendo estudadas para uso como interconectores. As cromitas de lantânio apresentam estabilidade química e estrutural a longo prazo em ambiente oxidante e com combustível e possuem compatibilidade com os eletrodos. As ligas por sua vez, se tornam alternativa para uso em células de óxido sólido de temperatura intermediária (~750°C) apresentando vantagens como baixo custo, fácil fabricação, excelente condutividade e disponibilidade comercial.¹⁰

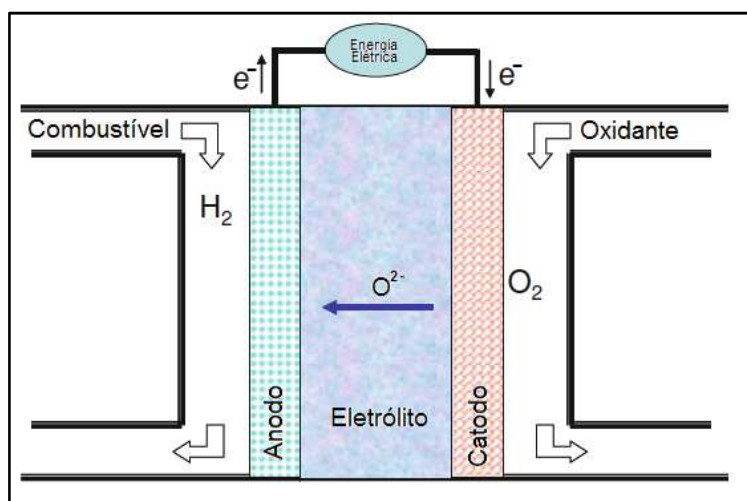
3.2.1.5. Selantes

Os selantes são responsáveis pela vedação das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os requisitos: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmico compatível com os demais componentes, estabilidade física e química a altas temperaturas. São empregados vidros e compósitos vitrocerâmicos.^{31, 33}

3.2.2. Reações de uma CaCOS

A Figura 3. 4 é um esquema de uma típica célula unitária de óxido sólido, onde o eletrólito é um condutor de íons oxigênio, utilizando hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante.³⁴

Figura 3. 4 - Esquema de uma típica célula unitária de óxido sólido



Fonte: ZUO, C. LIU, M.; LIU, M. **Solid Oxide Fuel Cells – Chapter 2** Springer, New York, 2012.³⁴

As moléculas de oxigênio são reduzidas na superfície do cátodo em espécies de íons oxigênio, que então se movem através do eletrólito até a superfície do ânodo, onde combinam-se com o combustível formando água. Do lado de fora da célula, os elétrons fluem do ânodo para o cátodo através do circuito externo. Dessa forma, converte-se energia química em energia elétrica.³⁴

As reações eletroquímicas associadas são expressas nas equações (11), (12), (13).

A reação (11) mostra que no cátodo o oxigênio é reduzido a íons O^{2-} .⁴



A reação (12) mostra que no ânodo o combustível é oxidado liberando elétrons.⁴



A reação global (13) é acompanhada por liberação de calor.⁴



Essas reações são observadas independentemente dos combustíveis e oxidantes utilizados, hidrogênio, hidrocarboneto, etanol ou metanol, oxigênio ou ar, devido a reforma interna.³¹ Se hidrocarbonetos forem usados o produto da reação global se torna água e monóxido/dióxido de carbono.³⁴

3.2.3. Configurações de uma CaCOS

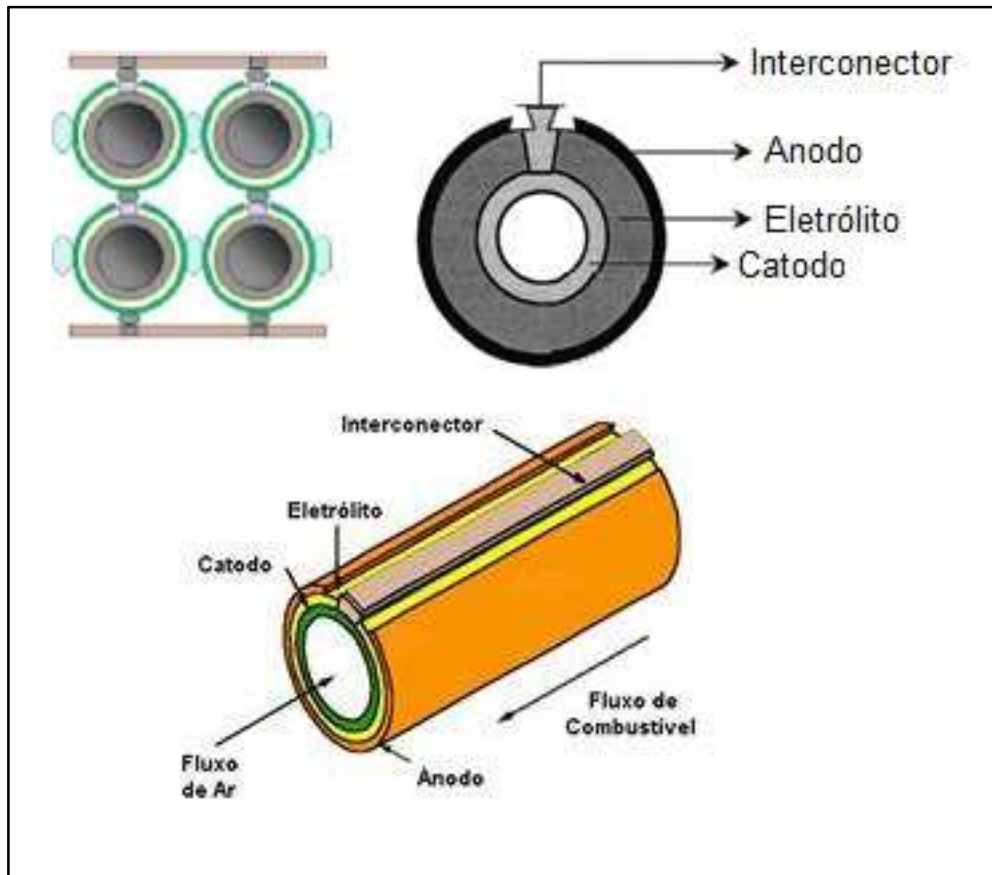
Células a combustível de óxido sólido são construídas no estado sólido, tornando possível vários tipos de desenhos.⁷ Cada forma resulta em diferentes circuitos de corrente, exigindo ou incorporando diferentes configurações.⁹

Entre as várias configurações estudadas, as células planar e tubular são as que têm atraído mais atenção.¹⁰

3.2.3.1. Célula Tubular

O formato tubular foi desenvolvido pela *Westinghouse Electric Corporation* em 1950 e é apresentado na Figura 3. 5. Esta configuração apresenta a vantagem de eliminação do uso de selantes e a estabilidade térmica em longos períodos.^{30, 33}

Figura 3. 5 - Célula a combustível de óxido sólido de configuração tubular



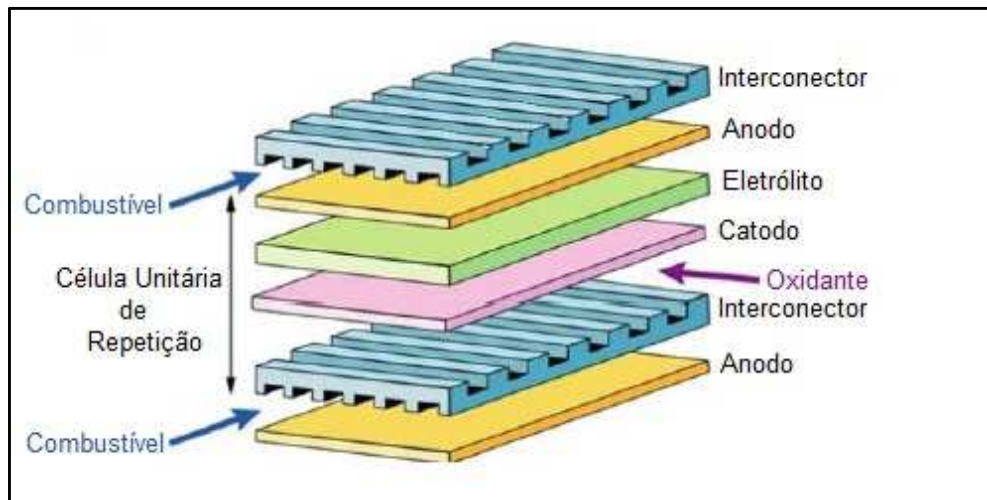
Fonte: Adaptado de ZUO, C. LIU, M.; LIU, M. **Solid Oxide Fuel Cells – Chapter 2** Springer, New York, 2012;³⁴ STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (CaCOSS): a review of na environmentally clean and eficiente source of energy **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 6, 2002, 433 – 455.³⁰

Neste formato (tubular) os componentes da célula são depositados na forma de finas camadas no tubo cerâmico do cátodo. Os tubos são fechados em uma extremidade. Para operação da célula, oxidante é introduzido através de um injetor dentro da célula, enquanto o combustível flui através da superfície externa. O interconector é depositado ao longo do comprimento do tubo ficando exposto ao ambiente combustível.^{10, 30, 33}

3.2.3.2. Célula Planar

Células a combustível de óxido sólido de configuração planar são mais recentes.³⁰ Células planas oferecem potencial para alta densidade de energia, sendo indicadas para operação de temperaturas mais baixas.¹⁰ A Figura 3. 6 apresenta a configuração planar.

Figura 3. 6 - Célula a combustível de óxido sólido de configuração planar



Fonte: ZUO, C. LIU, M.; LIU, M. **Solid Oxide Fuel Cells – Chapter 2** Springer, New York, 2012.³⁴

A configuração planar consiste em células unitárias de forma plana, conectadas em série e interconectadas por placas. Durante a operação o combustível e oxidante fluem pelos canais do interconector.^{9, 30, 33}

O desenvolvimento de camadas finas adjacentes, a selagem e a compatibilidade térmica dos materiais são os maiores desafios. As CaCOSs planares estão em desenvolvimento em muitas empresas, inclusive as líderes *Siemens* e *Fuji Electric*.^{30, 33}

3.3. CÁTODO PARA UTILIZAÇÃO EM CaCOS

A maioria dos materiais usados hoje como cátodo em células a combustível de óxido sólido são perovisquitas baseadas em lantânio. Mas no início do seu desenvolvimento, platina e metais nobres foram utilizados. Não houve continuidade devido à instabilidade química e física apresentada, incompatibilidade com a maioria dos eletrólitos e o custo. Em 1969, LaCoO_3 obteve bom desempenho mas grave degradação com o decorrer do tempo em operação.^{4, 36}

O cátodo de uma CaCOS deve possuir muitas propriedades, incluindo: alta condutividade elétrica, alta atividade catalítica para redução do oxigênio, e compatibilidade com outros componentes da célula.³⁶

A redução na temperatura de operação de 1000°C para uma faixa entre 600 e 800°C caracteriza um significativo progresso. Operações em elevadas temperaturas inserem problemas de interdifusão, crescimento de grão de eletrocatalisadores e restrições termomecânicas devido à fragilidade inerente dos

componentes cerâmicos. Com a redução na temperatura, a estabilidade ao longo do tempo dos materiais é aumentada e o custo do sistema reduzido, porém a polarização do cátodo aumenta significativamente, podendo ocasionar uma perda de voltagem de até 65%. Para tanto, novos materiais com boa performance em baixas temperaturas têm sido desenvolvidos. As perovisquitas que exibem condutividade mista são particularmente atrativas.^{7, 35, 37}

Em temperaturas mais baixas, a atividade catalítica dos cátodos para redução do oxigênio diminui e a seleção dos cátodos torna-se crítica na obtenção de alto desempenho.³⁶ O cátodo deve ter uma estrutura porosa para permitir o transporte de gases reagente e produto.⁷ Para a reação de redução do oxigênio, acontece uma série de processos que envolvem a superfície e o volume do cátodo, bem como o contorno de fase tripla (CFT), que envolve o eletrodo, o eletrólito e o gás. O contorno de fase tripla CFT é de fundamental importância nas reações catódicas quando o cátodo possui baixa solubilidade e taxa de difusão para o oxigênio. Já para cátodos com altos valores de condutividade de íons oxigênio e cinética de superfícies rápidas, a área de contato pode ser melhorada utilizando eletrodos relativamente densos. Os parâmetros de área específica superficial, tamanho e distribuição de poros, assim como, adesão a superfície do eletrólito são importantes para se obter boas taxas de redução de oxigênio, de fato o controle da microestrutura torna-se essencial.³³

Materiais cerâmicos com estrutura perovisquita e íons lantanídeos são confeccionados para uso como cátodo, pois esses materiais exibem alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio. Manganitas, cobaltitas e ferritas de lantânio dopadas se sobressaem. A dopagem nesses materiais tem objetivo de aperfeiçoar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica.³⁸

As manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM) são as mais utilizadas, mas nenhuma destas preenche todos os requisitos de condutividade iônica e eletrônica, compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica do cátodo e do eletrólito, e estabilidade química nas condições de trabalho de uma CaCOS. Por exemplo, o aumento de Sr aumenta a condutividade eletrônica, porém aumenta também o coeficiente de expansão térmica incompatibilizando o seu uso.³³

Cada classe de material tem características particulares, as LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) favorável condutividade eletrônica,³⁹ as LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) boa condutividade iônica,³⁹ as LCFC ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$) favorável densidade de corrente e coeficiente de troca na superfície,³⁹ e as LSFC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$) boa condutividade elétrica em temperaturas entre 600 e 800°C,³² sendo esta a opção de diversas empresas.⁴⁰

Entre os óxidos, perovisquitas baseadas em lantânio, $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ foi identificada por Chiba, Yoshimura e Sakurai³ atendendo aos principais requisitos de cátodo de célula a combustível de óxido sólido.

3.3.1. $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

Perovisquitas $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ são consideradas promissoras em aplicações como eletrodo em células de óxido sólido com temperatura intermediária devido a sua condutividade eletrônica e seu coeficiente de expansão térmica.³

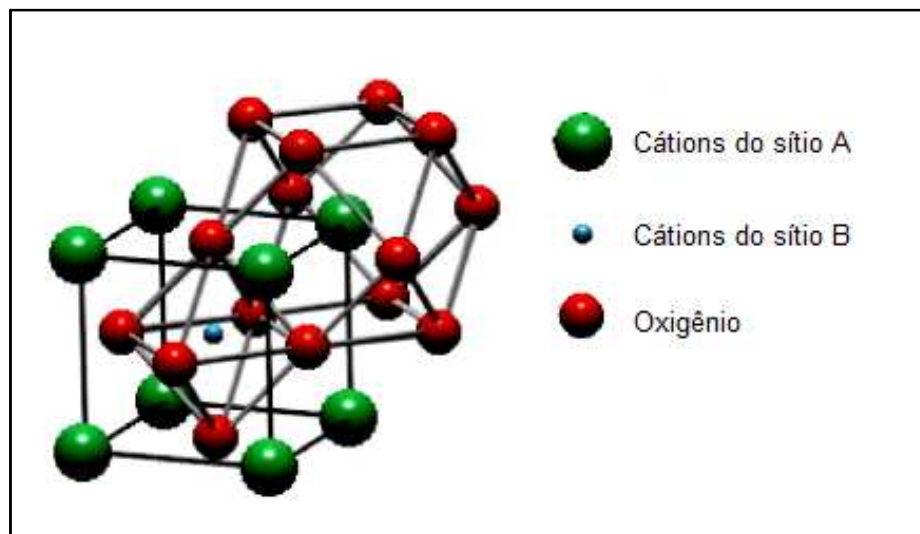
O $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, reportado pela primeira vez por Chiba e seus colaboradores, exibiu uma alta condutividade eletrônica, três vezes maior que o cátodo convencional de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, 580 S/cm a 800°C. Seu coeficiente de expansão térmica é relativamente baixo, de 30 a 1000°C, $11,4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, muito próximo ao do eletrólito YSZ ($10,0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$).³

Essas características o tornaram um excelente candidato a cátodo de CaCOs e objeto de estudo de muitos autores. Métodos de síntese são investigados por vários grupos,^{41 - 44} bem como suas características e propriedades.

3.4. ESTRUTURA PEROVISQUITA

A estrutura perovisquita é descrita pela fórmula ABO_3 em que os cátions A e B se diferem consideravelmente em tamanho. Essa estrutura pode ser considerada derivada da estrutura cúbica de face centrada em que o cátion maior (A) e o oxigênio formam a estrutura e o cátion menor (B) ocupa os sítios octaédrais.⁴⁵ Esta estrutura é ilustrada na Figura 3.7.

Figura 3. 7 - Ilustração da estrutura perovisquita



Fonte: BEVILACQUA, Manuela. Celle a Combustibile ad Ossidi Solidi – Progettazione e Sviluppo di Materiali per Catodi (Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche) Università degli Studi de Trieste.³

Perovisquitas podem ser $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$. As composições também podem ser modificadas pela substituição parcial dos sítios A e/ou B passando a adquirir nova configuração.^{45, 47} Embora alguns compostos apresentem a estrutura cúbica, a maioria das perovisquitas apresenta distorções com perda de simetria, usualmente, a distorção surge pela combinação dos cátions A e B. Devido a variedade de estruturas e composições químicas, as perovisquitas exibem uma vasta variedade de propriedades.⁴⁸

Um grande número de óxidos formado com estrutura perovisquita apresentam propriedades de transporte podendo ser predominantemente por condução iônica até predominantemente por condução eletrônica. A flexibilidade de dopantes nos cátions permite controlar as propriedades de transporte.⁴⁹ Para cátodos de CaCOS as perovisquitas com condutividade mista são escolhidas.

Nas aplicações em altas temperaturas as perovisquitas são atrativas, pois além de possuírem alto ponto de fusão, podem fornecer estabilidade microestrutural e morfológica, melhorando o desempenho a longo prazo de diferentes dispositivos.⁴⁹

3.5. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Condutividade elétrica é definida como o fluxo de carga por unidade de campo elétrico.⁴⁵ Condutividade elétrica é o movimento ordenado das cargas elétricas. A carga deve ser carregada por portadores de cargas, como os íons ou

elétrons.⁵⁰ A condução em cerâmicas deve considerar tanto a contribuição iônica como a contribuição eletrônica para a condutividade global.⁵¹

3.5.1. Condutividade Iônica

Na condutividade iônica os portadores de carga são íons, podendo ser cátions ou ânions.⁵⁰

O movimento de espécies iônicas é proporcional a difusidade.⁴⁵ A condutividade iônica aumenta em temperaturas mais elevadas, pois a mobilidade dos íons aumenta com o acréscimo das velocidades de difusão.⁵⁰

3.5.2. Condutividade Eletrônica

Na condutividade eletrônica os portadores de carga são elétrons ou buracos eletrônicos.⁵⁰

3.5.3. Condutividade Mista

Condução mista refere-se às circunstâncias em que frações significativas de condutividade são de ambos portadores, eletrônicos e iônicos.⁴⁵

3.6. MÉTODO PECHINI

Métodos adequados de produção de pós cerâmicos são de grande importância. O critério de seleção do método de obtenção de materiais depende das propriedades desejadas ao produto final. O grau de pureza, tamanho de partícula e reatividade, e formas polimórficas afetam as propriedades finais devendo ser considerados.⁵²

Muitas das cerâmicas avançadas são desenvolvidas a partir de sínteses químicas, ou ainda a partir de materiais que sejam naturalmente refinados.⁵³ Os métodos químicos oferecem um maior controle nas características do pó. As características físicas, químicas e de superfície do pó são exigências para o controle de microestrutura e propriedades, dependem do método escolhido para síntese, e ainda influenciam o processamento.⁵⁴

Tradicionalmente, os pós comerciais são preparados através de reação no estado sólido. A desvantagem desse método inclui partículas grosseiras, baixa homogeneização e morfologia irregular.⁵⁵ No entanto, vários outros métodos de

síntese química vêm sendo reportados na síntese de perovisquitos para CaCO_3 s.⁵⁶ Entre eles: técnica dos citratos,⁵⁷ método dos precursores poliméricos,⁵⁵ pirólise por nebulização,⁵⁸ sol-gel,⁴⁴ co-precipitação,⁴² e processos de combustão.⁵⁹ A vantagem das sínteses químicas é a dispersão dos componentes constituintes obtendo-se um produto homogêneo.⁶⁰

Dentre os métodos de síntese química, o método Pechini se destaca como um processo alternativo e promissor, devido sua simplicidade. Dentre as vantagens desse método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade e controle estequiométrico.⁶¹

Em 1967, Pechini demonstrou em sua patente⁶² a capacidade de certos ácidos em formar quelatos com vários cátions. O processo original foi desenvolvido na preparação de titanatos e niobatos para indústria de capacitores. Íons metálicos a partir de materiais como carbonatos, nitratos, alcóxidos são complexados em uma solução com ácido α -carboxílico como ácido cítrico. Quando aquecido com um álcool polihidróxi, como o etileno glicol, ocorre poliesterificação, e na remoção do excesso de líquido, a resina é formada. A resina é então aquecida para decomposição de constituintes orgânicos, e calcinada para produzir o pó.^{54, 62}

3.7. TRATAMENTOS TÉRMICOS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS CUJOS PÓS SÃO OBTIDOS POR PECHINI.

Após a produção das resinas, as etapas críticas na produção das cerâmicas são os tratamentos térmicos aos quais estas resinas devem ser submetidas. Destacam-se a Calcinação e a Sinterização.

3.7.1. Calcinação

A calcinação tem por objetivo eliminar a fase orgânica e promover reações químicas para se obter a estrutura cristalina através de um tratamento térmico.

O processo de calcinação envolve reações de decomposição e/ou reações químicas entre os sólidos. Nas reações de decomposição, o sólido reagente é aquecido e produz um novo sólido mais um gás. Ocorrem na produção de óxidos simples, como carbonatos, nitratos, sulfatos. As reações químicas envolvem sólidos iniciais misturados a fim de produzir óxidos complexos, como titanatos, ferritas e silicatos. Os reagentes destas reações são normalmente óxidos simples.⁵⁴

A calcinação é uma etapa crítica do processamento cerâmico, pois a temperatura e o tempo de calcinação influenciam nas características do pó resultante. A temperatura e o tempo devem ser suficientes para que ocorra a formação do óxido, porém altas temperaturas e longos tempos podem levar a coalescência das partículas, formação de agregados, prejudicando as propriedades do pó e afetando a etapa de sinterização.⁶³

3.7.2. Sinterização

A sinterização é um processo em que ocorre a formação da microestrutura para a maioria dos corpos cerâmicos. Na prática, um material com um conjunto específico de propriedades é solicitado, e então as condições do processo que vão produzir a microestrutura específica são traçadas.⁵⁴

No processamento cerâmico os pós são compactados e submetidos a tratamento térmico para o desenvolvimento de suas propriedades. Durante esse processo mudanças podem ocorrer devido à decomposição, ou transformação de fase. Em muitas cerâmicas reações no estado sólido formam novas fases, ou sofrem transformações polimórficas.⁴⁵

Este tratamento térmico está associado à união de partículas, redução de volume, diminuição na porosidade e aumento do tamanho de grão.⁵³

A força motriz para sinterização é a redução da energia livre do sistema associada com uma diminuição da área de superfície.^{53, 54}

O processo de sinterização via estado sólido é preferível na obtenção de boas propriedades mecânicas, elétricas ou óticas. A temperatura em que ocorre o processo é abaixo da temperatura de fusão.

A sinterização via estado sólido pode ser dividida em três estágios: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final. O estágio inicial se caracteriza pelo rearranjo das partículas, criando uma área de contato entre elas e iniciando a formação de pescoços. O estágio intermediário pela coalescência das partículas e formação de poros. No estágio final há um crescimento de grão e mudança no tamanho e na forma do poro.⁵¹

O transporte de matéria que ocorre na sinterização via fase sólida em cerâmicas cristalinas ocorre predominantemente por difusão de átomos, íons, ou outras espécies carregadas. Difusão do estado sólido pode ocorrer por vários

caminhos que definem o mecanismo de difusão e, por isso, o mecanismo de sinterização.⁵⁴

3.8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.8.1. Análises térmicas

Análise térmica é um termo usado para descrever técnicas experimentais que investigam o comportamento da amostra em função da temperatura ou do tempo, sob atmosfera específica, enquanto a temperatura da mesma é submetida à programação controlada.^{64, 65}

3.8.1.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a mudança na massa de uma amostra é medida em função da temperatura. Nesta técnica a amostra é submetida a uma variação de temperatura constante, em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa. A TG é utilizada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica dos materiais, e para examinar a cinética de processos físico-químicos que ocorrem na amostra.^{64, 65, 66}

3.8.1.2. Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma amostra e uma referência, quando ambos sofrem resfriamento ou aquecimento controlado. Se a amostra sofre uma mudança de fase, energia é absorvida ou emitida, e uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência é detectada. Esta técnica é usada para determinar a temperatura inicial dos processos térmicos, caracterizá-los através das variações de entalpia como endotérmico ou exotérmico.^{64, 65}

3.8.2. Espectrometria no Infravermelho

A espectrometria no infravermelho é uma técnica baseada na determinação da vibração dos átomos das moléculas. As bandas de vibrações características fornecem informações sobre a decomposição ou formação de cadeias orgânicas ou compostos inorgânicos. Um espectro é obtido incidindo um raio de luz infravermelha através da amostra e determina-se qual fração da radiação incidente é absorvida

para determinada energia. A energia refere-se à vibração da molécula contida na amostra.^{67, 68}

3.8.3. Difração de raios x

A difração de raios x é uma técnica de caracterização muito usada devido a sua grande efetividade na identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. Descoberta em 1912 por von Laue, esta técnica permite a identificação da estrutura dos cristais. Com os atuais desenvolvimentos, esta técnica, pode ser usada hoje não só na determinação da estrutura, mas também, em análises de quantidades de fases, tensões na rede, no estudo de equilíbrio de fases, tamanho de partícula e na determinação de orientação do cristal.⁶⁹

A maneira como os cristais difratam os raios x revela as características do cristal.⁶⁹ A difração de raios x para cristais foi tratada por Bragg que estabeleceu a condição para interferência construtiva, conhecida como Lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde d é o espaçamento entre os planos do cristal, θ é o ângulo de incidência (ou reflexão), n é um número inteiro, e λ é o comprimento de onda do raio x. Quando a reflexão do ângulo θ não é satisfeita ocorre interferência destrutiva.⁵⁴

A análise de composição é baseada no fato que uma difração de raios x é única para cada material cristalino.⁵⁴ Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidas e atualizadas pelo ICDD, *International Center for Diffraction Data*.⁷⁰

3.8.4. Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons incide sobre a amostra. Esta técnica consiste na interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Os sinais produzidos incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios x característicos, e fótons de várias energias. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados na formação das imagens são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.^{71, 72}

O microscópio eletrônico de varredura é muito utilizado na observação e análise de características microestruturais devido a características de alta resolução e imagens tridimensionais.⁷¹

3.8.5. Espectrometria de Energia Dispersiva

O EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) é uma técnica que permite realizar a microanálise química durante a observação no MEV. Na espectroscopia por dispersão de energia um detector acoplado ao MEV identifica os raios x característicos emitidos quando o feixe eletrônico interage com a amostra. A metodologia do EDS é baseada na medida de energia dos raios x emitidos pela amostra e tem como vantagem a rapidez na avaliação dos elementos químicos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons.^{71, 72}

3.8.6. Picnometria a hélio

O picnômetro a hélio é um instrumento que permite medir o volume e a densidade real de sólidos. O princípio do método consiste em colocar a amostra de massa conhecida em uma célula de volume conhecido. Introduce gás hélio na célula que estava sob ação do vácuo, então o hélio ocupa o volume que não está ocupado pela amostra. Com a medida do volume real e com uma massa conhecida calcula-se a densidade real da amostra.^{73, 74} O gás utilizado é o hélio por ser inerte e penetrar facilmente nos poros devido ao tamanho de sua molécula.^{54, 75, 76}

3.8.7. Medida de área superficial pelo método BET

As técnicas para medida de área superficial são baseadas no fenômeno de adsorção de gás. Uma quantidade de gás adsorvida por uma massa de sólido em uma temperatura é medida em diferentes pressões de gás. O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, e conhecido pelo nome de BET, utiliza dados referentes à adsorção de um gás, no caso nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção.⁵⁴

3.8.8. Medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água pelo método baseado no princípio de Arquimedes

Porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente foram as propriedades determinadas utilizando-se o Princípio de Arquimedes. A porosidade

aparente refere-se à porosidade aberta existente na amostra. A absorção de água ao ganho de massa quando a amostra absorve o máximo de água. E densidade aparente corresponde ao volume ocupado por uma massa incluindo os poros.

Esta técnica permite medir diretamente as propriedades citadas utilizando-se dos cálculos das equações (14), (15), e (16).

PA – porosidade aparente:

$$\%PA = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100 \quad (14)$$

AA – absorção de água:

$$\%AA = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \quad (15)$$

DA – densidade aparente:

$$DA = \frac{Ps}{Pu - Pi} \cdot \rho_{H_2O} \quad (16)$$

Onde Pu é o peso úmido, Ps é o peso seco, e Pi o peso imerso da amostra.

3.8.9. Espectroscopia de Impedância

Espectroscopia de Impedância é um método utilizado na caracterização de muitas propriedades elétricas dos materiais, na investigação do comportamento elétrico (iônico, semicondutor, dielétrico) e dispositivos eletrônicos. A técnica consiste basicamente em aplicar um estímulo elétrico alternado de baixa intensidade e observar a resposta elétrica da amostra.^{77, 78}

3.8.10. Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica que fornece informações sobre a distribuição e a quantidade de porosidade existente na amostra. A técnica consiste em forçar o mercúrio a penetrar nos poros. A amostra é colocada em um recipiente, o qual é preenchido de mercúrio. Quando o mercúrio entra em contato com amostras porosas não consegue penetrar em seus poros, uma pressão é então aplicada. Para cada valor de pressão é registrado o volume de mercúrio intrudido.⁵²

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foi escolhida a perovisquita $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) com composição $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$.

4.1. SÍNTESE DOS PÓS BASEADO NO MÉTODO PECHINI

Para a obtenção dos pós foram utilizadas duas rotas baseadas no método Pechini. Após essa etapa de síntese, os pós foram submetidos a diferentes condições de calcinação.

4.1.1. Procedimento 1

Os reagentes utilizados para a obtenção dos pós cerâmicos de $\text{LaFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ neste primeiro procedimento estão apresentados na Tabela 4.1, bem como suas características:

Tabela 4. 1 - Reagentes utilizados na síntese dos pós cerâmicos

Reagente	Fórmula Química	Pureza	Marca
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	VETEC
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	VETEC
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0 - 101,0%	VETEC
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100%	BIOTEC
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	100%	BIOTEC

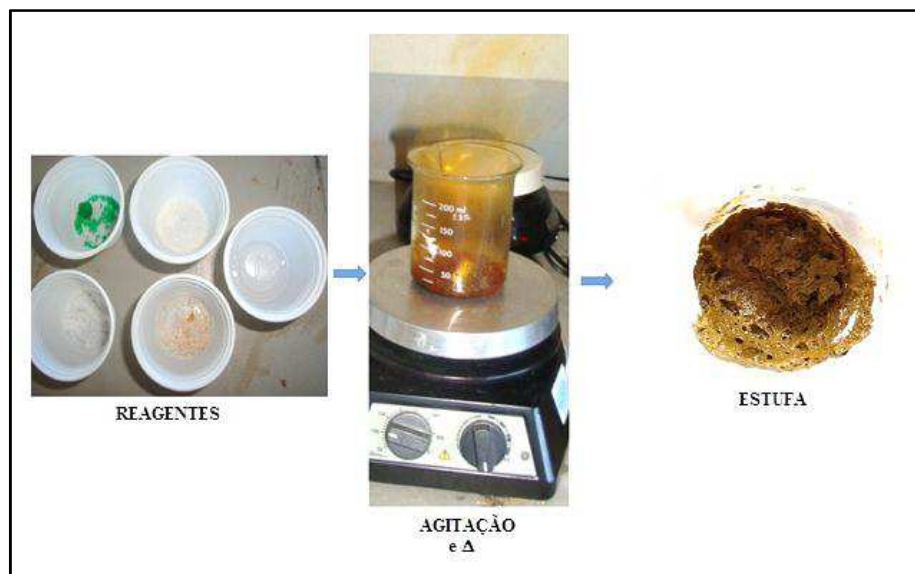
FONTE: A autora.

Esse processo de síntese foi realizado utilizando uma razão molar 1:5 entre o ácido cítrico e o etileno glicol.

Os reagentes foram dissolvidos em etileno glicol. Manteve-se a mistura sob agitação durante 30 minutos com aquecimento entre 80 e 100°C. Este procedimento foi realizado na capela devido à liberação de gases. Após a liberação dos nitratos a

resina foi mantida em estufa durante 24 h a 100°C. A Figura 4. 1 apresenta esta sequência.

Figura 4. 1 - Sequência 1 de preparo da resina para posterior obtenção dos pós cerâmicos



FONTE: A autora.

4.1.2. Procedimento 2

No procedimento 2 foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 4.1 e a inclusão de água destilada. A razão molar utilizada nesse procedimento também foi de 1:5 entre o ácido cítrico e o etileno glicol.

Neste procedimento, os reagentes: nitrato de lantânio, nitrato de níquel, nitrato de ferro e ácido cítrico foram dissolvidos em aproximadamente 20 mL de água destilada. Esta solução foi aquecida até 80°C onde adicionou-se o etileno glicol, mantendo-se a agitação em todo o processo. Após 30 minutos sob estas condições em capela, a resina foi então mantida em estufa por 24h a 100°C.

4.2. CALCINAÇÃO DOS PÓS

Os pós obtidos através do procedimento 1 foram calcinados em um forno tipo mufla EDG 3P-S. As condições de calcinação variaram segundo a temperatura e o tempo. A Tabela 4.2 apresenta as condições em que as amostras foram submetidas. A taxa de aquecimento foi de 2°C/minuto. E resfriamento natural ao ar para todas as amostras.

Tabela 4. 2 - Condições de Calcinação das Amostras

Amostra	Temperatura	Tempo
LNF3002	300°C	2h
LNF4002	400°C	2h
LNF6002	600°C	2h
LNF6004	600°C	4h
LNF6006	600°C	6h
LNF7002	700°C	2h
LNF7004	700°C	4h
LNF7006	700°C	6h
LNF8506	850°C	6h
LNF10002	1000°C	2h

Fonte: A autora.

4.3. COMPACTAÇÃO DOS PÓS

A compactação dos pós foi feita por prensagem uniaxial com a pressão de 500 MPa e 300MPa com velocidade de 1mm/min, 500MPa para as amostras calcinadas a 600°C e 700°C, e 300 MPa para as amostras calcinadas a 850°C e 1000°C. A máquina de compressão utilizada foi Shimadzu AG-I 300KN. Para a confecção de corpos de prova compactados utilizou-se um molde de aço com diâmetro interno de 13mm e a espessura das amostras compactadas foi de ~1,9mm. Para a prensagem o molde de aço recebeu uma fina camada de lubrificante (ácido oleico).

4.4. SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS

A sinterização dos pós compactados (em forma de pastilhas) foi feita em um forno box LINDBERG BLUE M. Foram utilizadas três condições de sinterização:

- 1300°C com patamar de 2h
- 1500°C com patamar de 2h

- 1500°C com patamar de 5min e 1300°C com patamar de 2h

As taxas de aquecimento e de resfriamento foram de 5°C/minuto.

A Tabela 4.3 apresenta as amostras de acordo com o tratamento ao qual foram submetidas.

Tabela 4. 3 - Condições de Calcinação e Sinterização das Amostras

Amostra	Calcinação	Sinterização
LNF6002/2step	600°C - 2 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF6004/2step	600°C - 4 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF6006/2step	600°C - 6 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF7002/2step	700°C - 2 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF7004/2step	700°C - 4 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF7006/2step	700°C - 6 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF8506/13002	850°C - 6 horas	1300°C - 2 horas
LNF8506/15002	850°C - 6 horas	1500°C - 2 horas
LNF8506/2step	850°C - 6 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas
LNF10002/13002	1000°C - 2 horas	1300°C - 2 horas
LNF10002/15002	1000°C - 2 horas	1500°C - 2 horas
LNF10002/2step	1000°C - 2 horas	1500°C - 5 min e 1300°C - 2 horas

Fonte: A autora.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para este estudo foram caracterizadas as resinas obtidas, os pós após calcinação e as amostras sinterizadas.

4.5.1. Análises térmicas

As análises térmicas apresentaram o comportamento térmico da amostra. A resina preparada através do método Pechini foi submetida à análise

termogravimétrica e à análise térmica diferencial. O equipamento utilizado foi TA Instruments SDT-2960 DSC/TGA Simultâneo, com aquecimento de 10°C/minuto de 25° a 1000°C com atmosfera de ar sintético para ambas caracterizações.

4.5.2. Espectrometria no Infravermelho

Esta técnica é utilizada principalmente na identificação de compostos orgânicos, por isso, neste trabalho foi empregada em pós calcinados para verificação da eliminação da cadeia polimérica. As medidas de espectrometria de infravermelho foram realizadas utilizando-se o equipamento da marca Thermo Electro Corporation, modelo Nicolet 4700 Ft-IR no intervalo de frequência de 225 – 4000 resolução 2cm^{-1} e número de 32 varreduras. Os corpos de prova foram preparados de acordo com a técnica de disco prensado com 98% de KBr.

4.5.3. Difração de raios x

Para caracterização das fases cerâmicas formadas, os difratogramas de raios x foram feitos nas amostras calcinadas e sinterizadas. As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,54060\text{\AA}$, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90°, e velocidade de varredura 2°/minuto. O programa XRD-6000 V4.1 instalado no equipamento foi utilizado para a identificação das fases.

4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura

O objetivo da caracterização por MEV neste trabalho foi o de avaliar a morfologia dos pós, desde o tamanho das partículas, a homogeneidade da forma, estado de aglomeração; e nas pastilhas sinterizadas foi utilizado para caracterizar os aspectos da microestrutura, analisando grãos, contornos e poros.

Para análise do pó calcinado, o mesmo foi devidamente colocado na fita dupla-face de carbono que estava fixada no porta-amostra, em seguida foi feito o recobrimento da superfície através da deposição de íons metálicos de ouro através do equipamento Shimadzu IC-50 com a finalidade de evitar efeitos de carregamento da amostra.

Para análise das pastilhas sinterizadas, a preparação das amostras partiu do corte da pastilha, seguido do embutimento em resina poliéster para facilitar nas

etapas de lixamento e polimento. Na etapa de lixamento utilizaram-se as lixas d'água 80, 320, 400, 600 e 1200. Na etapa de polimento, o polimento mecânico foi feito com suspensão aquosa de alumina 0,4 μ m. A amostra foi limpa através de banho em ultrassom e então desembutida para posterior ataque térmico. O ataque térmico foi realizado utilizando uma temperatura 50°C abaixo da temperatura de sinterização, com taxas de 5°C/minuto para aquecimento e resfriamento, utilizando o forno box Lindberg Blue M. Após o ataque, as amostras são fixadas no porta-amostra com fita dupla-face de carbono e recobertas com ouro da mesma forma feita com os pós.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Shimadzu modelo SSX-550 para todas as micrografias.

4.5.5. Espectrometria de Energia Dispersiva

Essa técnica de caracterização foi usada para complementar a avaliação dos pós e das pastilhas durante a observação no MEV através das microanálises químicas.

4.5.6. Picnometria a hélio

Neste trabalho as análises de densidade real foram feitas em um Ultrapycnometer 1000, Quantachrome para os pós calcinados.

4.5.7. Medida de área superficial pelo método BET

O equipamento utilizado foi Quantachrome Corporation NOVA 1200 e o software Quantachrome Corporation NOVA Enhanced Reduction Software 2.13.

4.5.8. Medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água pelo método baseado no princípio de Arquimedes

Para os cálculos de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água foram efetuadas medidas de P_u , P_s , e P_i . As medidas Peso Seco (P_s) foram realizadas após as amostras permanecerem 24h em estufa. As medidas Peso Imerso (P_i) foram realizadas após as amostras permanecerem 24h imersas em água, sendo a medida realizada através de um aparato adequado para medidas de amostras imersas em líquido. Nas medidas Peso Úmido (P_u) as amostras foram

levemente secas com papel umedecido após estarem imersas e ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura do ensaio.

4.5.9. Espectroscopia de Impedância

Para se medir as propriedades elétricas, as superfícies das amostras foram lixadas, depois pintadas com tinta de prata marca Cerdec, e então aquecidas a 900°C com taxa de aquecimento de 5°C/minuto em um forno EDG F1800.

As medidas foram feitas colocando a amostra preparada entre dois eletrodos utilizando uma tensão de 300mV, medindo as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência entre 1MHz e 1Hz. O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, utilizando o programa *Frequency Response Analysis* (FRA) versão 4.9.004.

4.5.10. Porosimetria de Mercúrio

O equipamento Micromeritics AutoPore IV 9500 foi utilizado para realização das medidas de porosidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados deste trabalho são apresentados, sendo divididos em tópicos referentes ao estudo do processo de síntese, calcinação, compactação e sinterização de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

5.1. SÍNTESE DOS PÓS

Os pós $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ com composição $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ foram preparados por meio do método Pechini. No procedimento 1 os reagentes foram dissolvidos em etileno glicol, enquanto no procedimento 2 os nitratos e o ácido cítrico foram dissolvidos em água, adicionando-se o etileno glicol somente quando a mistura atingisse 80°C .

Comparando os dois procedimentos quanto ao tempo de preparo, o procedimento 2 leva um tempo maior de síntese. Apesar de ser mais fácil dissolver os reagentes em água, o aquecimento torna-se mais lento, e ainda durante o processo é preciso eliminar essa água. Quanto às propriedades e características visíveis, os dois procedimentos deram os mesmos resultados, ou seja, ao retirar as resinas da estufa, ambas apresentaram cor ocre, de aspecto esponjoso e quebradiço. A Figura 5.2 mostra a resina nestas condições.

Figura 5. 1 - Resina preparada por meio do método Pechini após 24h de estufa



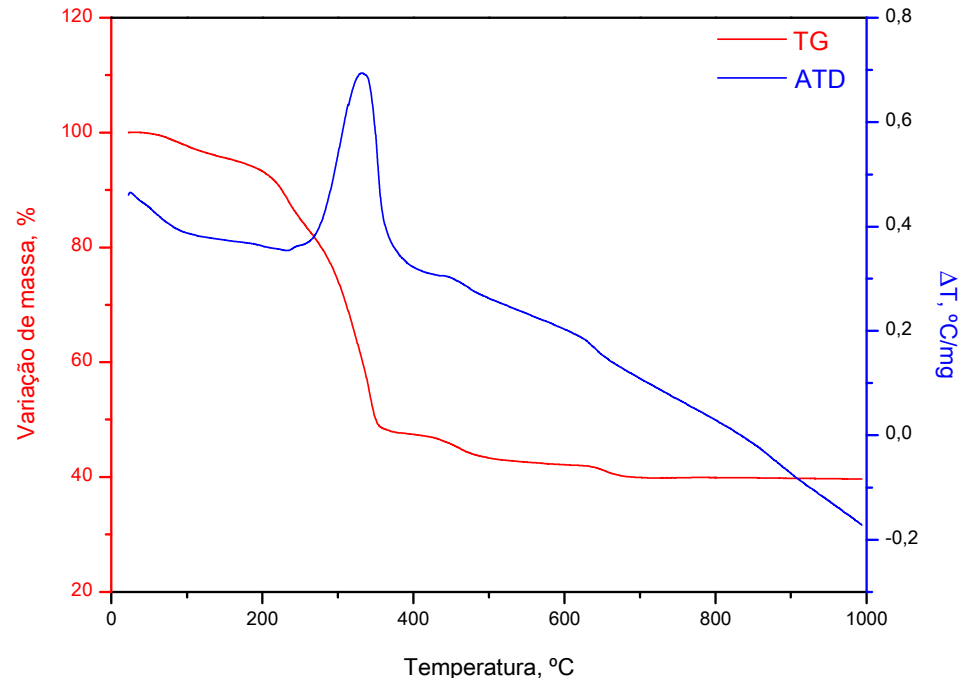
Fonte: A autora.

Dessa forma, as análises térmicas foram realizadas tanto na resina preparada pelo procedimento 1 quanto na resina preparada pelo procedimento 2.

5.1.1. Análises Térmicas

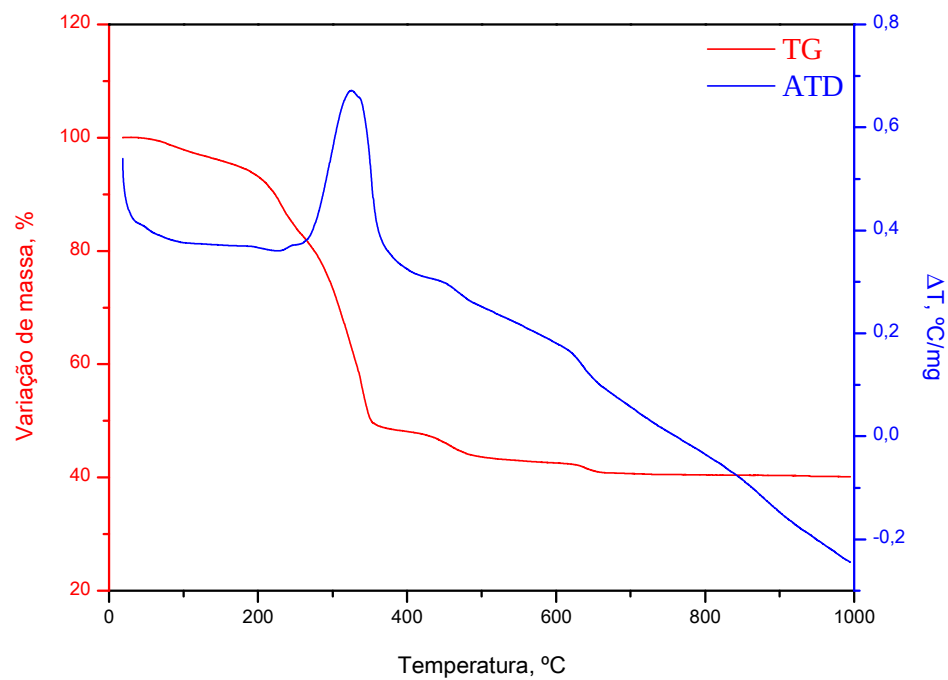
As curvas de DTA e da TG para o procedimento 1 são mostradas na Figura 5.2 e para o procedimento 2 na Figura 5.3.

Figura 5. 2 - Curvas de DTA e de TG dos pós de LNF preparados através do procedimento 1



Fonte: A autora.

Figura 5. 3 - Curvas de DTA e de TG dos pós de LNF preparados através do procedimento 2



Fonte: A autora.

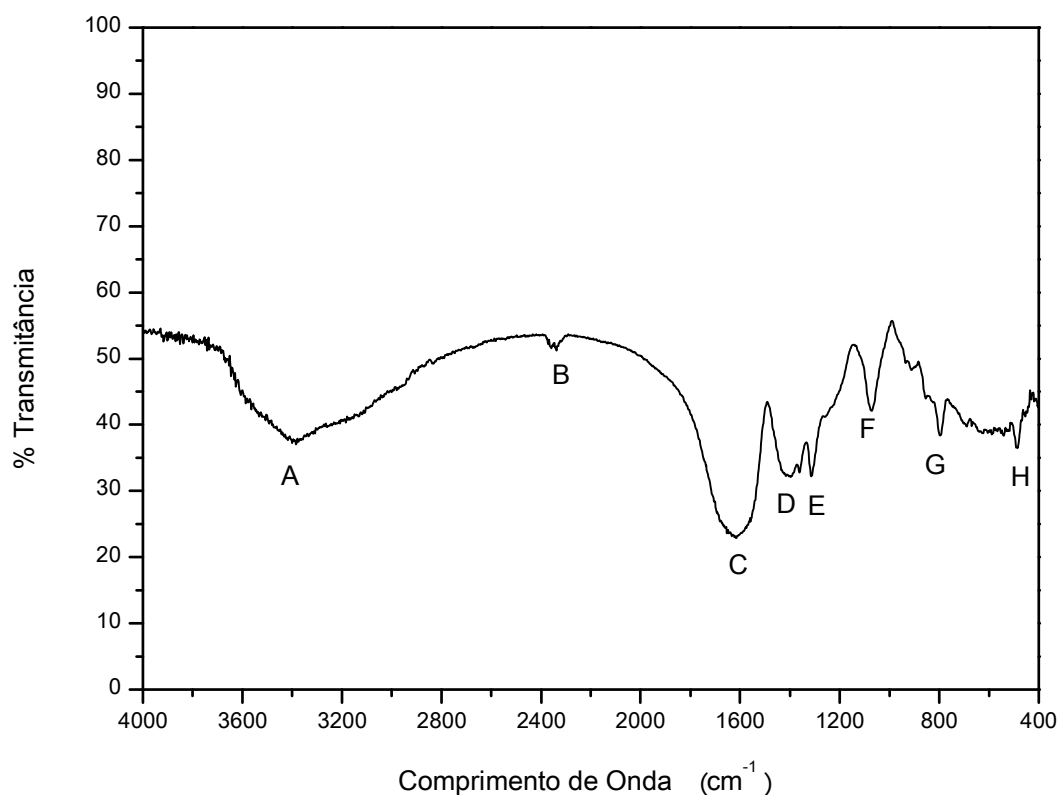
O comportamento dos procedimentos de preparo se assemelham tanto na análise DTA como na análise TG. A curva TG apresenta uma queda acentuada entre 200° e 400°C referente à eliminação da resina polimérica com correspondente pico na curva DTA caracterizando a reação exotérmica. A curva DTA não apresenta mais nenhum pico definido, mas apresenta uma última mudança de inclinação a 628°C para o procedimento 1 e 618°C para o procedimento 2. Acredita-se que esta indica a formação da fase desejada. O material continua perdendo massa até aproximadamente 687°C, de forma mais amena, havendo uma redução de 60% em relação à massa inicial, conforme mostra a TG dos dois gráficos.

Comparando os resultados, do procedimento 1 com o procedimento 2, percebe-se que não há influências significativas em relação a adição de água. Dessa forma, optou-se por continuar o trabalho apenas utilizando o procedimento 1 para síntese dos pós de LNF.

5.1.2. Espectrometria no Infravermelho

O espectro no infravermelho da resina (Figura 5.4) preparada pelo procedimento 1 apresenta a característica orgânica que a mesma apresenta. A larga banda apresentada em A (3390cm^{-1}) refere-se ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação O-H. Em B, um pequeno pico, que pode ser relacionado a influências externas no momento de análise, sendo característico de CO_2 . Uma banda de extrema importância situada em C (1620cm^{-1}) compreende, segundo Silverstein⁶⁸, ao íon metálico ligado a carboxila, demonstrando a reação ocorrida, que seriam os íons metálicos constituídos na cadeia polimérica. Os picos abaixo de 600cm^{-1} representam organometálicos, referentes a íons, como em H (485cm^{-1}). Em D (1400cm^{-1}), acredita-se que deve ser relacionado a N residual. E (1310cm^{-1}), F (1080cm^{-1}) e G (800cm^{-1}) são referentes as vibrações da ligação C-O.

Figura 5. 4 - Espectro no infravermelho da resina preparada por meio do método Pechini



Fonte: A autora.

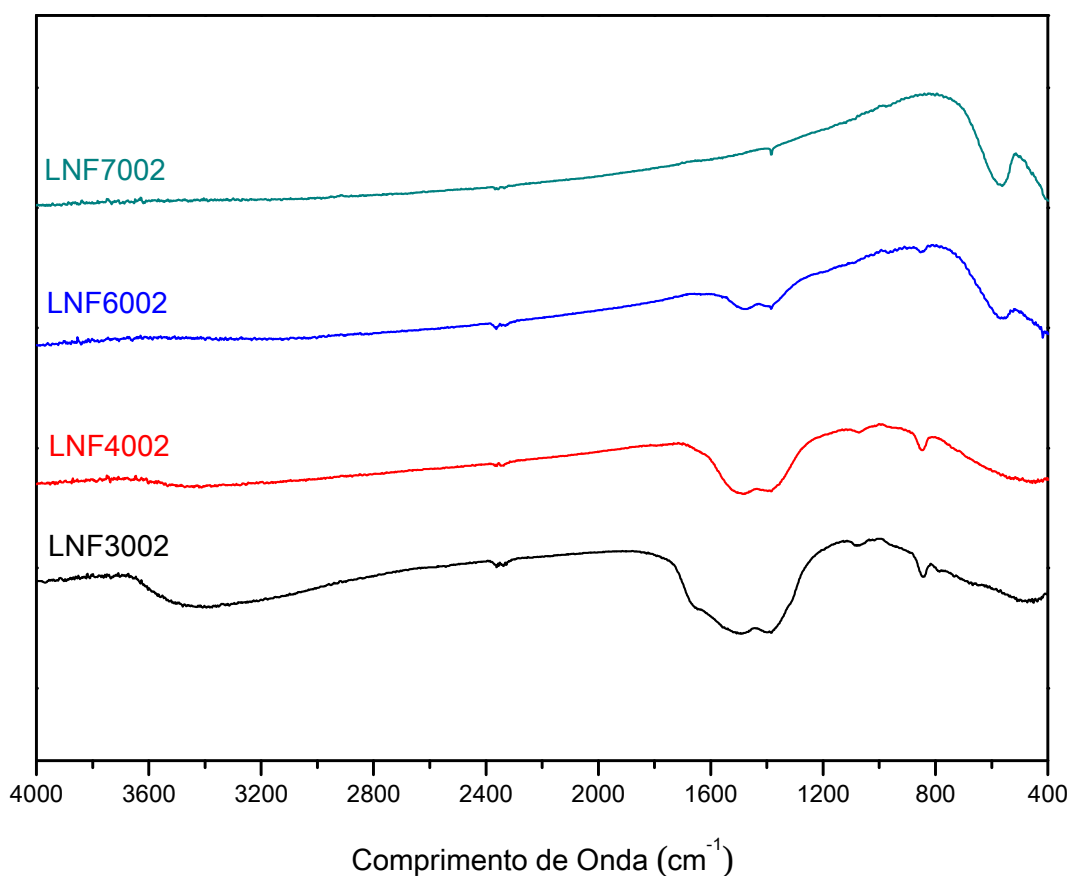
5.2. CALCINAÇÃO DOS PÓS

Definida a etapa de síntese dos pós, os mesmos foram submetidos às condições de calcinação descritas na Seção 4.2.

5.2.1. Espectrometria no Infravermelho

Os pós calcinados em 300°C/2h, 400°C/2h, 600°C/2h e 700°C/2h foram submetidos a espectrometria no infravermelho. Os espectros (Figura 5. 5) mostram que com o aumento da temperatura de calcinação, a parte orgânica vai sendo eliminada, permanecendo apenas picos referentes a compostos inorgânicos (abaixo de 600cm⁻¹).

Figura 5. 5 - Espectros no infravermelho para resinas calcinadas nas temperaturas de 300°C, 400°C, 600°C e 700°C por 2 horas

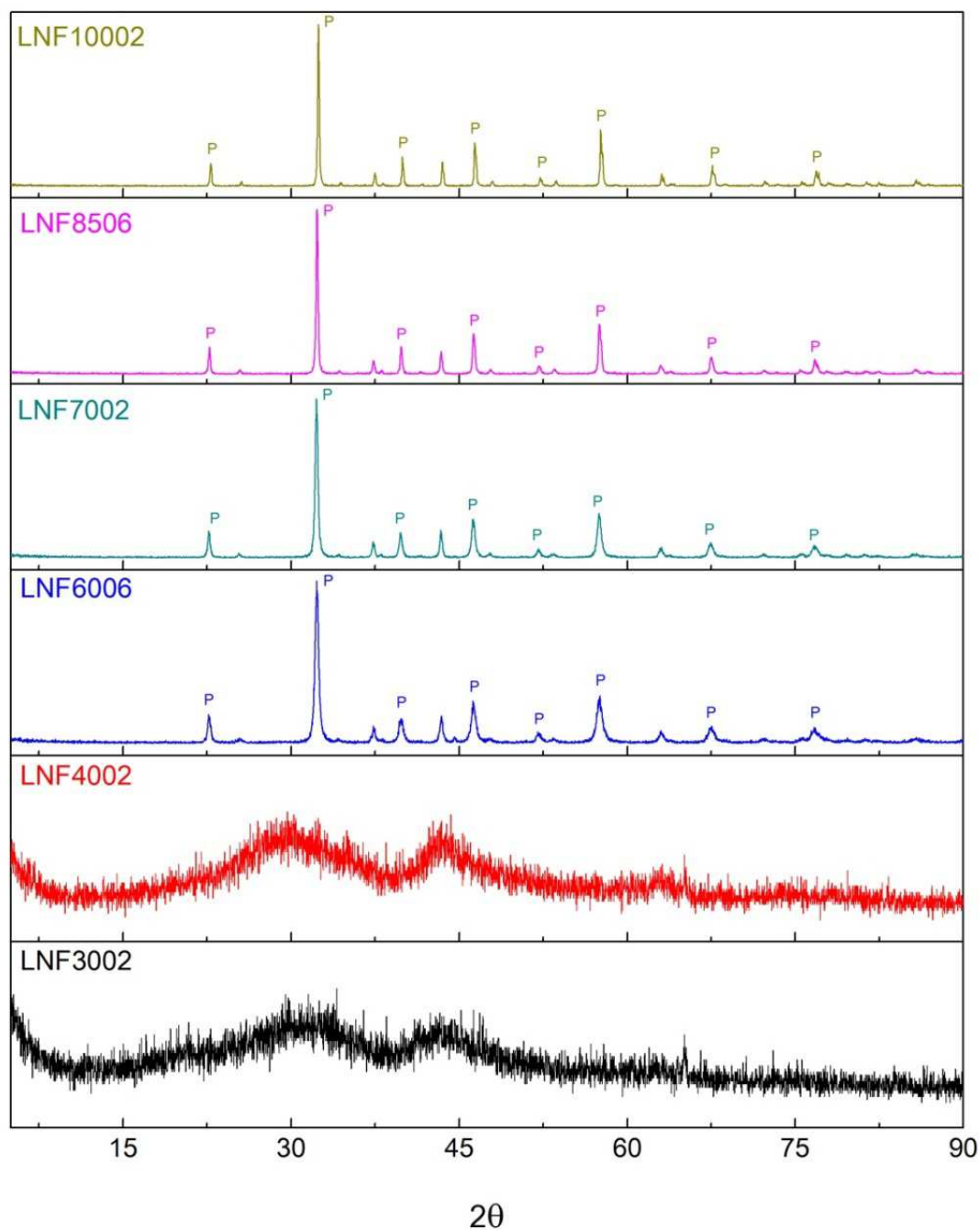


Fonte: A autora.

5.2.2. Difração de raios x

Os difratogramas de raios x (Figura 5.6) dos pós calcinados indicam o início da formação da fase perovisquita, a qual ocorre a 600°C. Nas temperaturas de 300°C e 400°C, nenhum pico é formado, caracterizando essas amostras como sólidos amorfos, ou seja, nenhuma estrutura cristalina foi formada. A 600°C os picos já se formam e com o aumento da temperatura de calcinação esse picos tendem a se tornar mais intensos e mais bem definidos. Também é possível observar a presença de fases residuais.

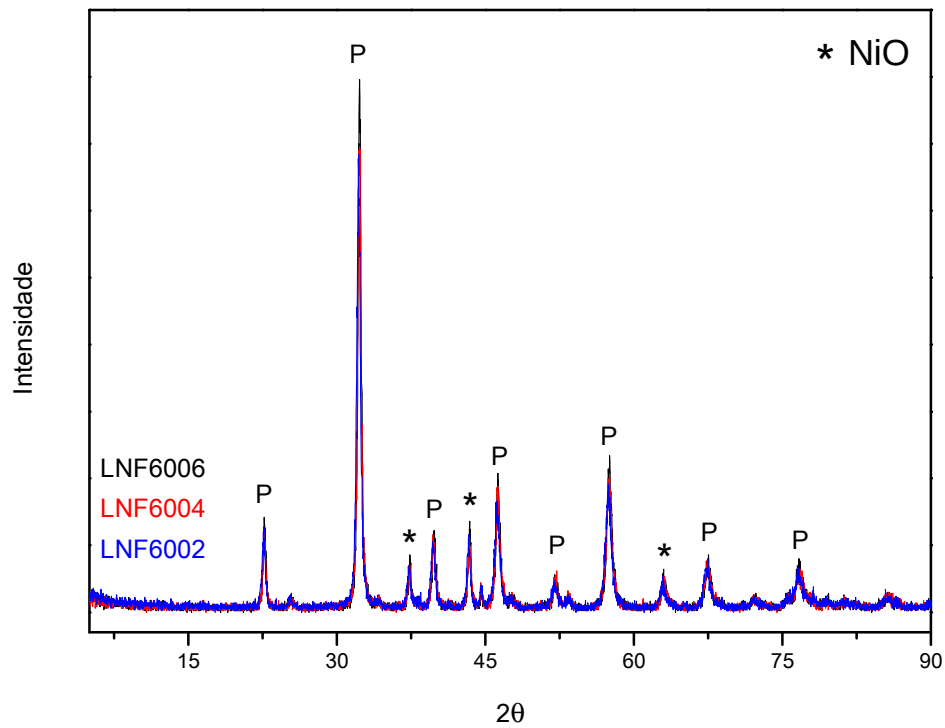
Figura 5. 6 - Difratogramas de raios x das amostras: LNF3002, LNF4002, LNF6006, LNF7002, LNF8506 e LNF10002



Fonte: A autora.

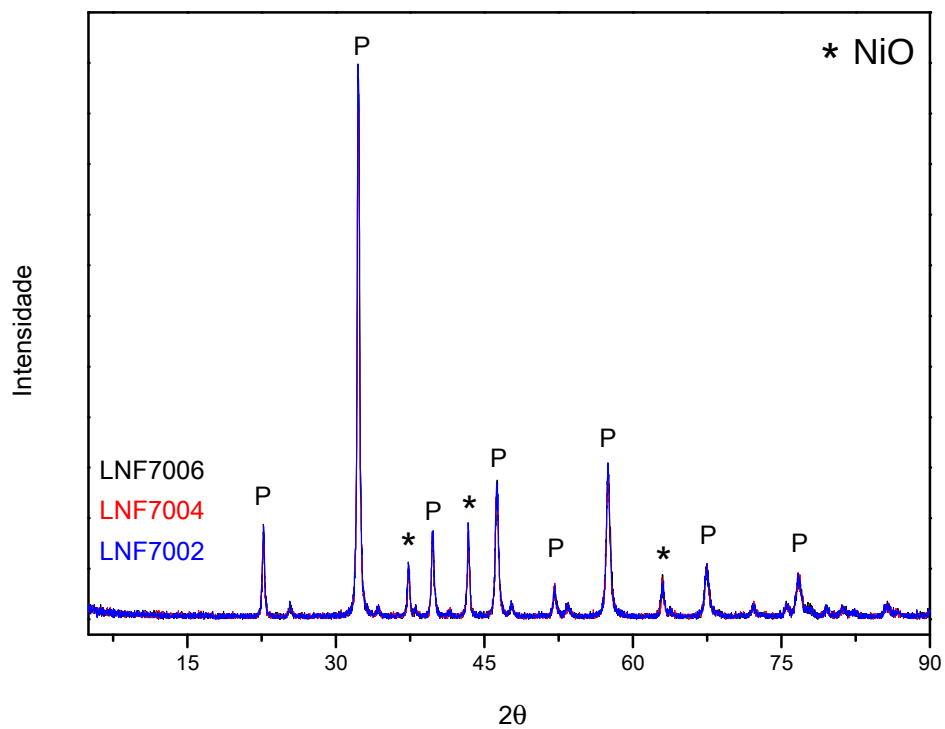
Em relação ao tempo de permanência na temperatura de calcinação, as amostras calcinadas a 600°C e 700°C foram submetidas a tempos de 2 horas, 4 horas e 6 horas. Essa variação no tempo não apresentou influência significativa na formação dos picos da fase perovisquita conforme mostram as Figura 5.7 e Figura 5.8.

Figura 5. 7 - Difratoograma de raios x da amostra calcinada a 600°C variando o tempo de calcinação



Fonte: A autora.

Figura 5. 8 - Difratoograma de raios x da amostra calcinada a 700°C variando o tempo de calcinação

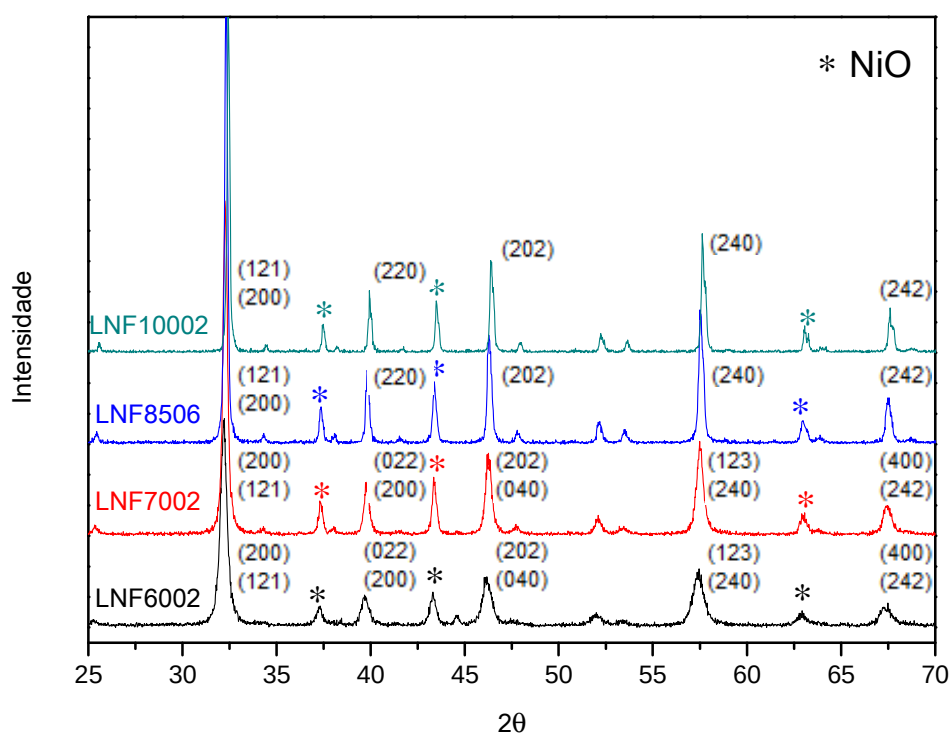


Fonte: A autora.

Na identificação de fases, além da fase perovisquita, observou-se também a formação de uma fase de NiO. Nas calcinações a 600°C e 700°C a fase perovisquita

formada foi identificada como sendo uma fase ortorrômbica da perovisquita LNF. Os picos de difração da fase LNF variam em função da composição, sendo que para as temperaturas de calcinação de 600°C e 700°C foi identificado a composição $\text{LaNi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ pela ficha ICDD: 88-0640 com estrutura ortorrômbica, e a fase NiO pela ficha ICDD: 73-1519. Com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma diminuição na quantidade formada de NiO, e a fase perovisquita formada foi identificada como $\text{LaNi}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_3$ pela ficha ICDD:88-0639. Os três picos mais intensos de NiO ocorrem em $2\theta = 43,381^\circ$, $37,335^\circ$ e $63,024^\circ$ respectivamente, por isso a Figura 5. 9 mostra o intervalo de 2θ de 25° a 70° , destacando os picos de NiO..Fases de NiO também foram identificadas por outros autores.^{42-44, 79-81} Na figura também estão indexados os índices de Miller para as fases perovisquita

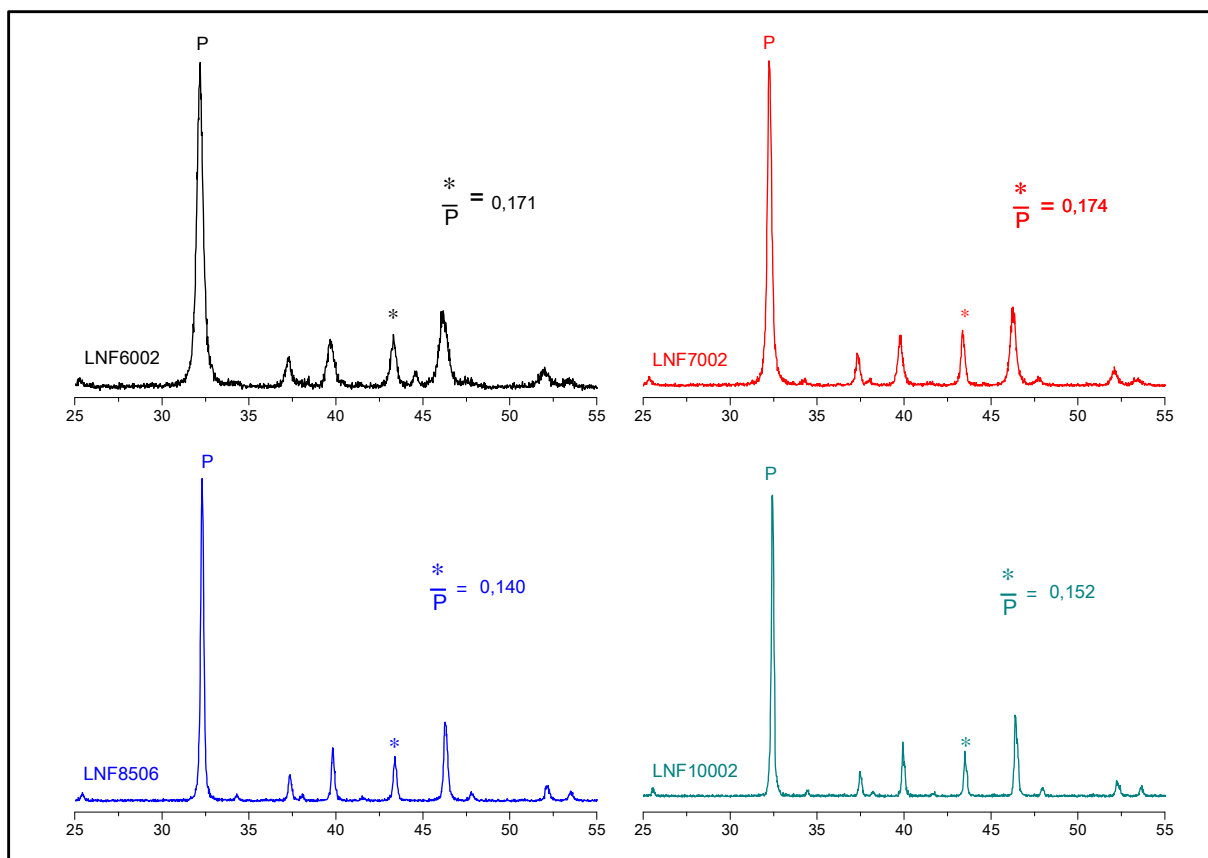
Figura 5. 9 - Difratoograma de raios x das amostras calcinadas identificando os picos de NiO



Fonte: A autora.

Essa redução nos picos de NiO também foi analisada calculando-se a relação entre os pico mais intensos de NiO e da fase perovisquita, como mostra a Figura 5. 10. A menor relação encontrada foi para amostra calcinada a 850°C por 6 horas.

Figura 5. 10 - Difratogramas das amostras calcinadas destacando a relação entre o pico de NiO e o da fase perovisquita



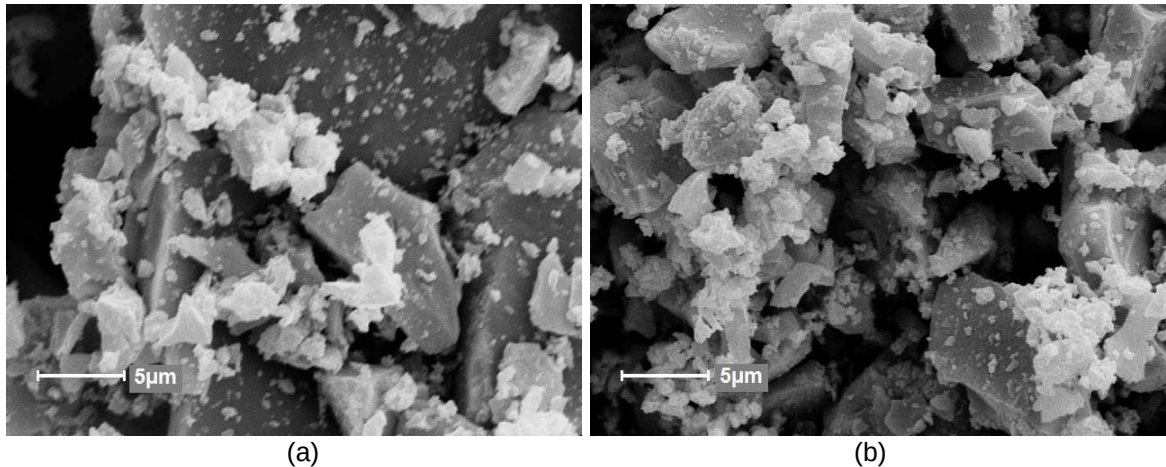
Fonte: A autora.

Do ponto de vista da termodinâmica, a preparação em baixas temperaturas de sinterização pode ser considerada efetiva para oxidação do Ni.⁸² Considerando $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, a estrutura perovisquita torna-se mais estável para maiores valores de x , ou seja, substituindo Ni com Fe aumenta-se a estabilidade deste material.³

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A característica principal dos pós calcinados a 300°C e 400°C (Figura 5. 11) é apresentar partículas com superfícies com pouca rugosidade. Esta baixa rugosidade é atribuída a resina polimérica, significando que não houve eliminação total da mesma nessas temperaturas, reafirmando os espectros no infravermelho (5.2.1) e os difratogramas de raios x (5.2.2).

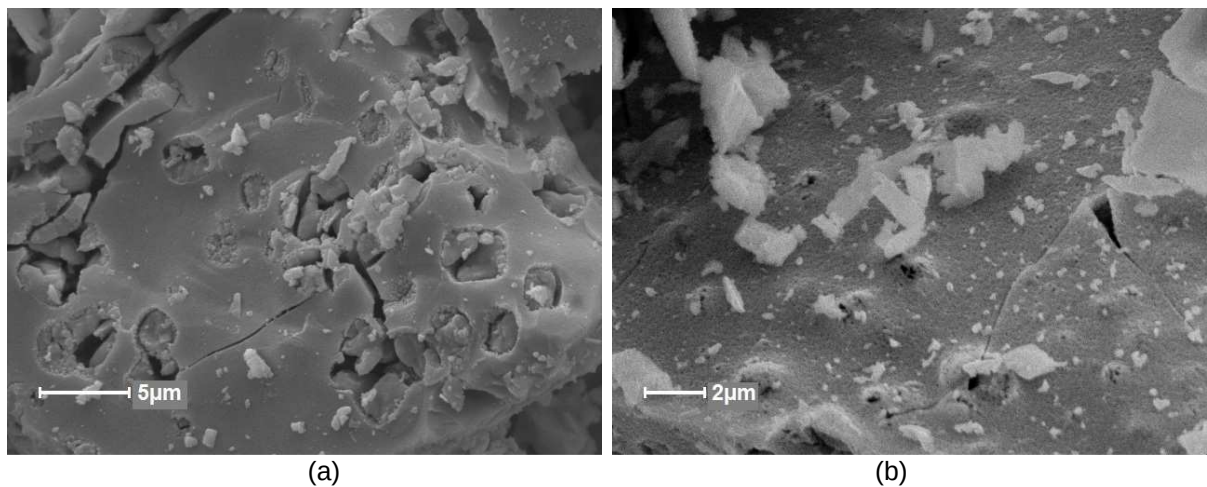
Figura 5. 11 - Micrografia dos pós calcinados: (a) LNF3002 e (b) LNF4002



Fonte: A autora.

As micrografias dos pós calcinados a 700°C e 850°C (Figura 5. 12) apresenta aglomerados de partículas, o que significa que o aumento da temperatura favoreceu a formação dos aglomerados.

Figura 5. 12 - Micrografia dos pós calcinados: (a) LNF7002 e (b) LNF8502



Fonte: A autora.

5.2.4. Picnometria a Hélio

A Tabela 5. 1 correlaciona os valores de densidade obtidos por picnometria a hélio, temperatura de calcinação e tempo de calcinação.

Tabela 5. 1 - Densidades dos pós medidas através de picnometria a hélio

Amostra	Temperatura	Tempo	Densidade (g/cm ³)
LNF3002	300°C	2h	3,5722
LNF4002	400°C	2h	4,2712
LNF6002	600°C	2h	6,4304
LNF6004	600°C	4h	6,4384
LNF6006	600°C	6h	6,4685
LNF7002	700°C	2h	6,3567
LNF7004	700°C	4h	6,3920
LNF7006	700°C	6h	6,4492
LNF8502	850°C	6h	6,7169
LNF10002	1000°C	2h	6,6800

Fonte: A autora.

Verifica-se que para LNF3002 e LNF4002 as densidades são mais baixas que as demais devido à presença de polímero, como visto no gráfico de TG/DTA (Figura 5.2) a reação de eliminação da resina termina em torno de 400°C. A densidade aumenta a partir de 600°C, havendo um aumento menos significativo em relação ao aumento do tempo. Apresenta uma mínima variação para as maiores temperaturas, de 850°C e 1000°C. A densidade teórica é de 6,76 g/cm³, valor muito próximo ao medido. Essa diferença entre o teórico e o medido também deve ser relacionado com a presença de NiO na composição.

5.2.5. BET

A área superficial determinada pelo método BET das amostras calcinadas a 600 e 700°C estão apresentadas na Tabela 5. 2. A redução da área indica o aumento do tamanho das partículas. O aumento da temperatura de calcinação, bem como o tempo utilizado nesta etapa, favorece o crescimento das partículas.

Tabela 5. 2 - Valores de área superficial específica para as amostras calcinadas a 600°C e 700°C

Condição de Calцинаção	Área Superficial Específica (m ² /g)
LNF6002	10,14
LNF6004	9,02
LNF6006	8,25
LNF7002	4,76
LNF7004	4,46
LNF7006	4,13

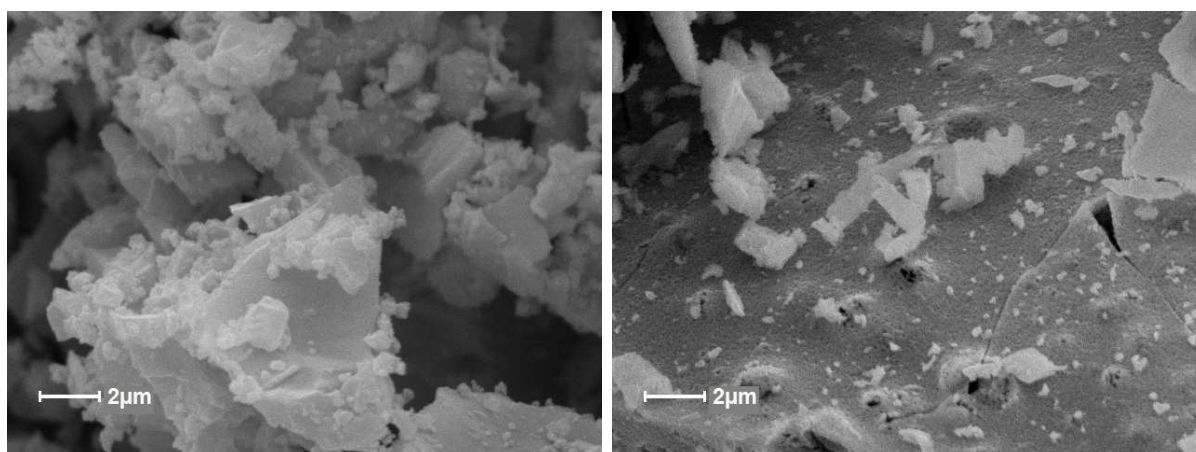
Fonte: A Autora.

5.3. COMPACTAÇÃO DOS PÓS

A compactação dos pós foi realizada com dois valores de pressão, 500MPa e 300MPa. A pressão de compactação foi reduzida para pós calcinados em temperaturas mais elevadas (850 e 1000°C) pois a formação de fortes aglomerados na etapa de calcinação prejudicou esta etapa, levando a laminação das pastilhas quando prensadas a 500MPa.

As micrografias da Figura 5. 13 comparam os aglomerados do pó calcinado a 700°C (esquerda) e do pó calcinado a 850°C (direita). As partículas do pó calcinado a 850°C formam agregados.

Figura 5. 13 - Aglomerados dos pós calcinados em (a) 700°C por 2 horas e (b) 850°C por 6 horas



(a)

(b)

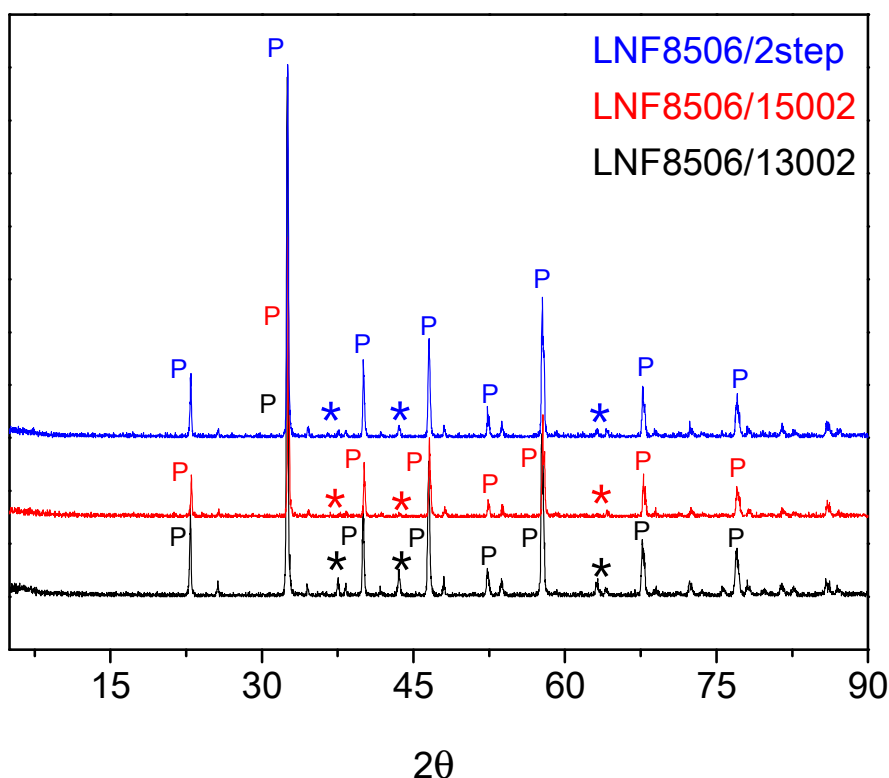
Fonte: A autora.

5.4. SINTERIZAÇÃO DOS PÓS

5.4.1. Difração de raios x

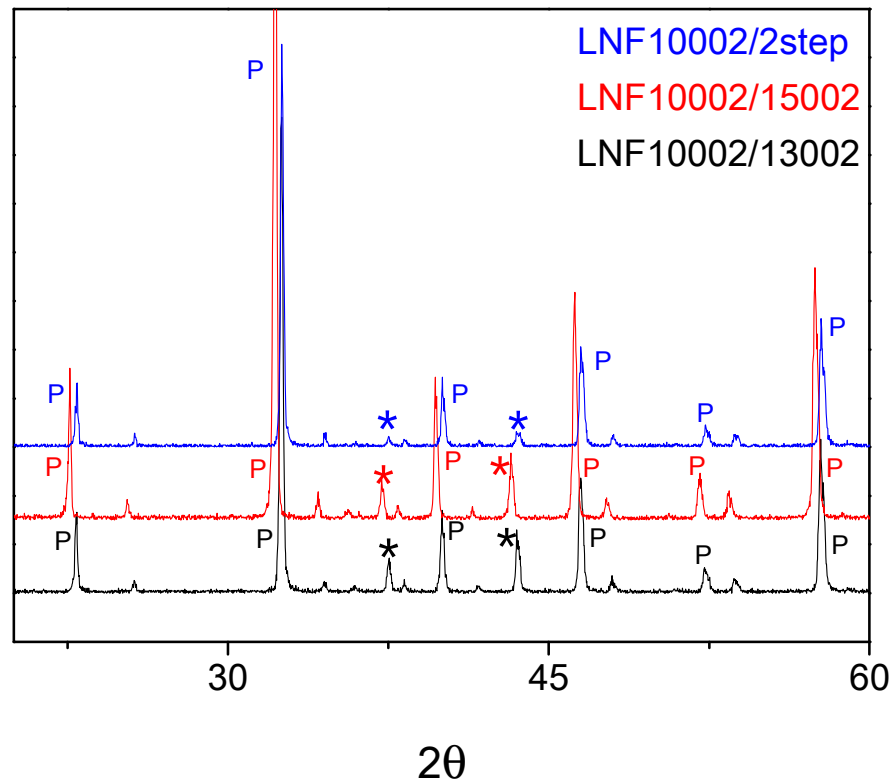
As amostras apresentam a mesma estrutura que foi encontrada quando calcinadas, ou seja, após a sinterização não ocorre transformação na estrutura cristalina. A Figura 5. 14 mostra os difratogramas das pastilhas sinterizadas nas três condições para os pós que foram calcinados a 850°C por 6 horas. E a Figura 5. 15 as pastilhas sinterizadas dos pós calcinados em 1000°C por 2 horas. Para as duas condições de calcinação, a sinterização a 1300°C por 2 horas se mostrou menos efetiva. No entanto quando sinterizada em 2 steps a amostra calcinada a 1000°C por 2 horas teve picos mais definidos eliminando grande parte de NiO. Para as amostras sinterizadas foi identificada a composição $\text{LaFe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_3$ dada pela ficha ICDD: 88-0639. Os resultados de difração de raios x mostraram que a fase LNF possui uma fase ortorrômbica, indicando uma quantidade de Ni inferior a da fase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, a qual possui estrutura romboédrica.³

Figura 5. 14 - Difratogramas das pastilhas sinterizadas nas três condições para pós calcinados em 850°C por 6 horas



Fonte: A autora.

Figura 5. 15 - Difratomogramas das pastilhas sinterizadas nas três condições para pós calcinados em 1000°C por 2 horas

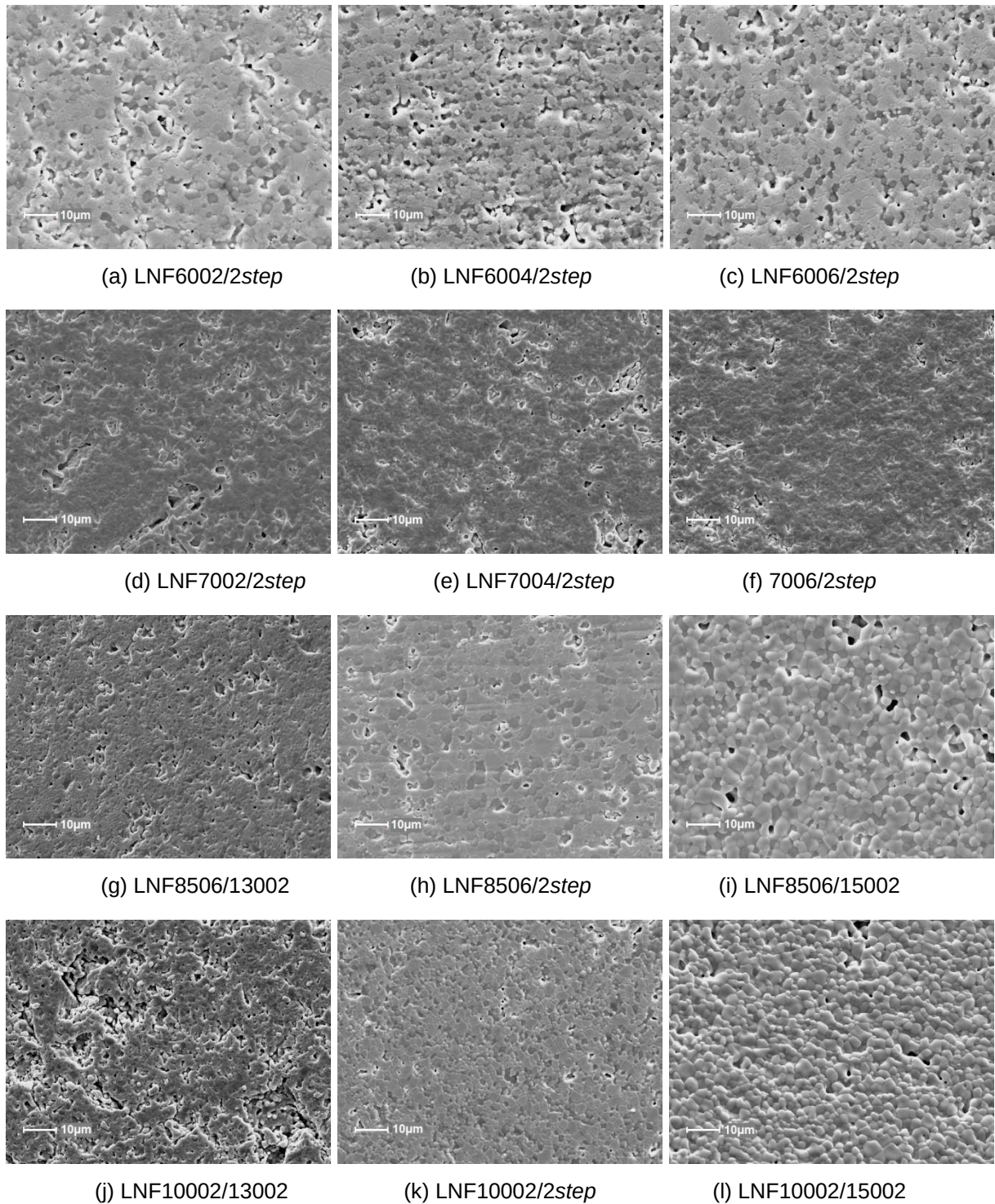


Fonte: A autora.

5.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

O tamanho e a forma dos grãos são importantes características do corpo cerâmico. A Figura 5. 16 mostra a microestrutura formada para as amostras sinterizadas. De uma maneira geral, as microestruturas formadas consistem de grãos de diferentes tamanhos, porém não foi observado crescimento anormal dos mesmos.

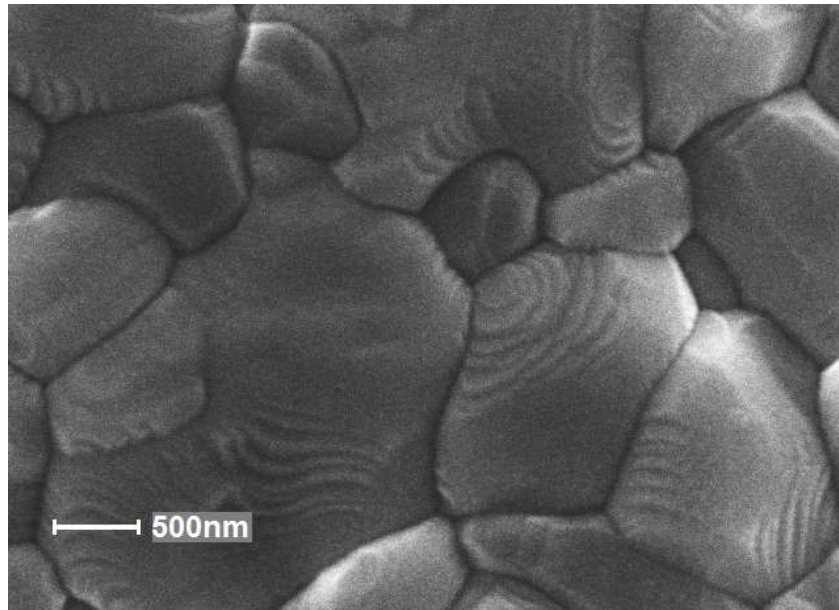
Figura 5. 16 - Micrografias das amostras sinterizadas



Fonte: A Autora.

A Figura 5. 17 mostra um relevo na superfície dos grãos que é atribuído a planos de escorregamento da estrutura. A amostra da micrografia é a LNF7006/2step, este efeito foi observado na maioria das micrografias das amostras calcinadas e sinterizadas em todas as condições.

Figura 5. 17 - Orientação preferencial dos planos

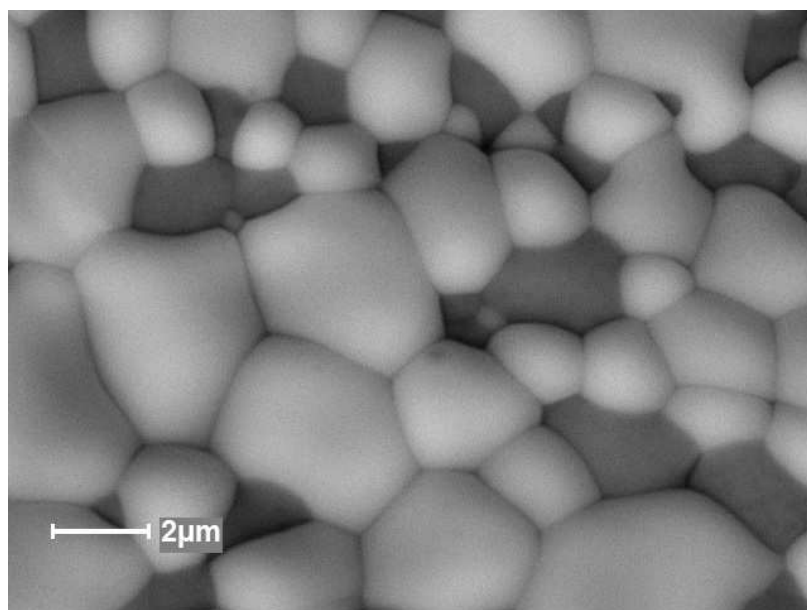


Fonte: A autora

5.4.3. Espectrometria de Energia Dispersiva

Também nas micrografias foram identificadas a presença da fase NiO (fase mais escura), anteriormente verificadas nos difratogramas. A Figura 5. 18 é uma micrografia feita com elétrons retroespalhados o qual fornece contraste por composição.

Figura 5. 18 - Micrografia da amostra LNF10002/15002 feita com elétrons retroespalhados



Fonte: A autora.

Para as microanálises foram escolhidas regiões com diferença de tonalidade, região escura e região clara. Como resultado, temos que a fase escura é rica em níquel e a fase clara pobre em níquel. Na Tabela 5. 3 as porcentagens em átomo dos elementos Lantânio (La), Níquel (Ni) e Ferro (Fe) nessas regiões são apresentadas para algumas amostras. As fases claras mostram uma variação de 6,2 a 14,6% na quantidade de Ni, o que está abaixo da relação teórica de 30% (valor calculado sem considerar o O) para o Ni na fase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$. Como as quantidades de elementos adicionados foi a necessária para formar a fase estequiométrica $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, e como foi detectado a presença de NiO por difração de raios x, estes resultados mostram que não foi formada a fase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, mas sim uma fase perovisquita $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ com uma quantidade de Fe maior que a de Ni. Como o tamanho da região de emissão dos raios x é de aproximadamente 1 μm e como os grão possuem tamanhos na ordem de alguns microns, a exata composição da fase perovisquita não pode ser determinada por EDS, pois sempre existe a possibilidade dos raios x terem sido emitidos por mais de um grão.

Tabela 5. 3 - Microanálises das amostras

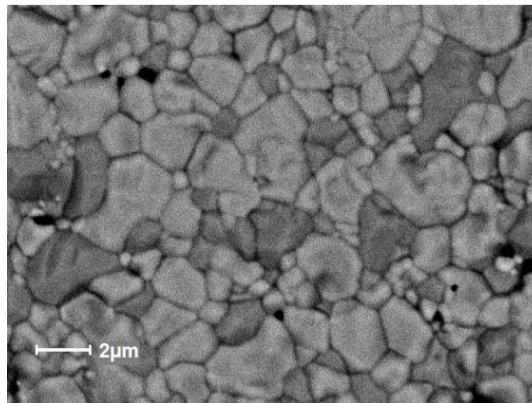
Amostra	Região	Elementos em % át.		
		La	Ni	Fe
LNF7002/2step	Clara	42,8%	6,2%	51,0%
	Escura	1,9%	90,4%	7,7%
LNF7004/2step	Clara	40,7%	11,8%	47,5%
	Escura	6,6%	86,7%	6,7%
LNF7006/2step	Clara	39,2%	14,6%	46,1%
	Escura	1,4%	93,4%	5,2%
LNF8506/2step	Clara	43,6%	9,0%	47,4%
	Escura	1,0%	94,0%	5,0%
LNF10002/2step	Clara	44,5%	7,2%	48,3%
	Escura	1,4%	91,8%	6,8%
LNF8506/13002	Clara	43,3%	7,8%	48,8%
	Escura	2,9%	85,3%	11,8%
LNF8506/15002	Clara	41,2%	9,6%	49,1%
	Escura	1,0%	92,3%	6,7%
LNF10002/15002	Clara	43,9%	6,5%	49,7%
	Escura	1,7%	85,1%	13,2%

Fonte: A autora.

O mapeamento da distribuição dos elementos da amostra LNF7006/2step foi realizado obtendo-se mapas composicionais. A Figura 5. 19 mostra a região em que

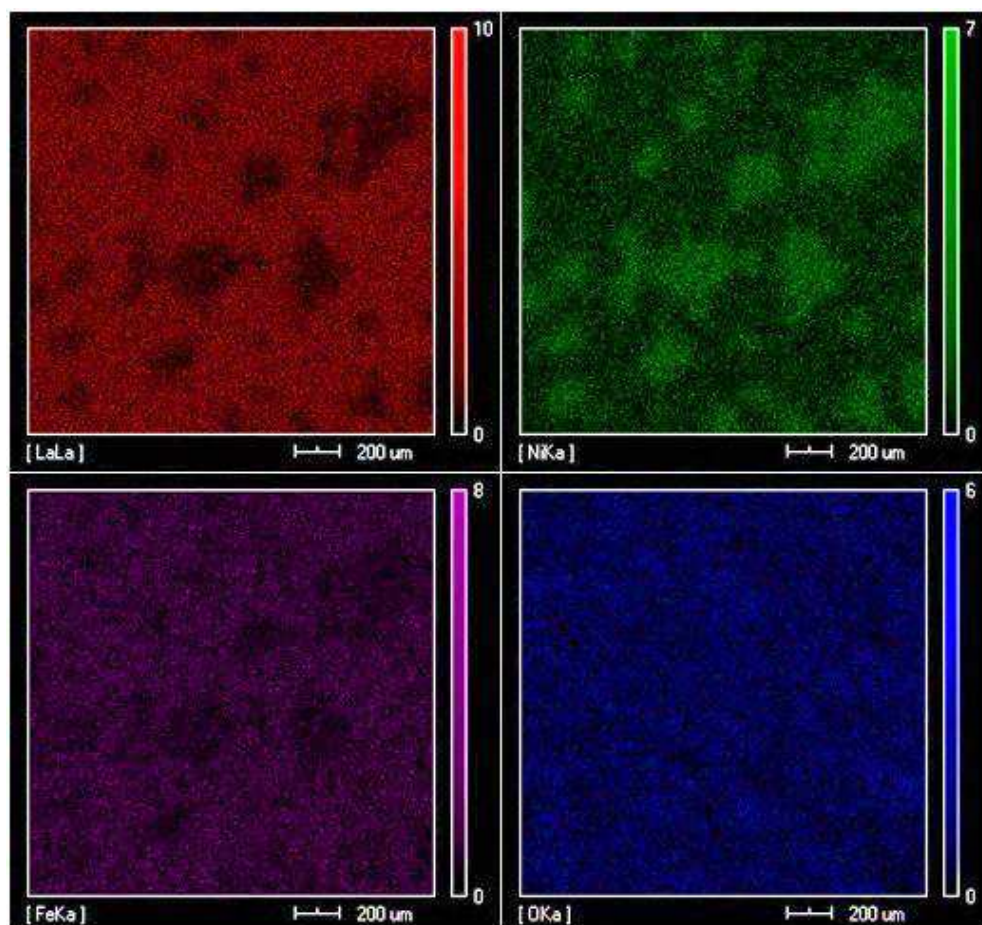
foi feito o mapeamento por EDS e a Figura 5. 20 mostra os mapas composicionais destas áreas. O vermelho representa o lantânio, o verde o níquel, o lilás o ferro, e o azul o oxigênio. É possível observar que as regiões escuras são ricas em Ni e são pobres em La e Fe.

Figura 5. 19 - Região da amostra LNF7006/2step de mapeamento EDS



Fonte: A autora.

Figura 5. 20 - Mapas composicionais da amostra LNF7006/2step



Fonte: A autora.

5.4.4. Propriedades Físicas

Os valores das densidades aparentes para as amostras sinterizadas por 2 steps podem ser vistos na Tabela 5.4:

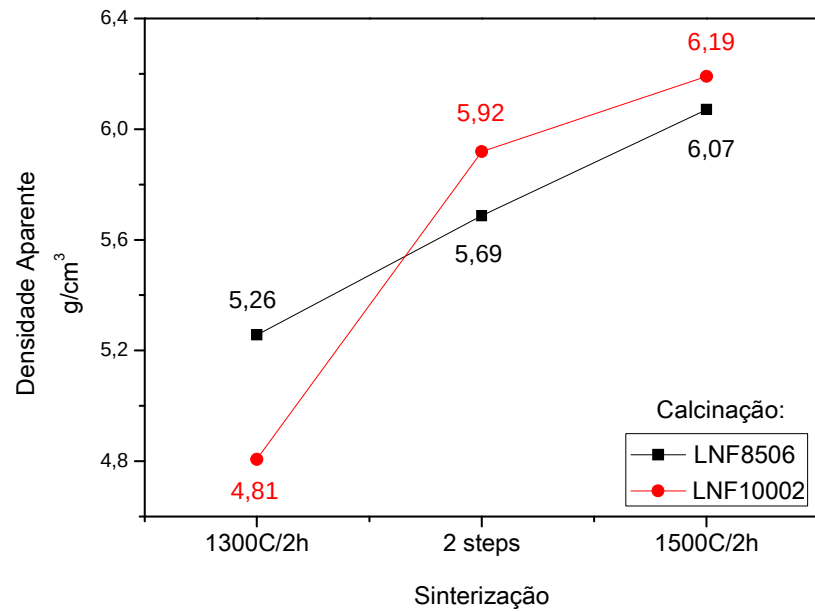
Tabela 5. 4 - Valores de densidade para pastilhas sinterizadas 2 step

Condição de Calcinação	Densidade Aparente (g/cm ³)
LNF6002	5,7
LNF6004	5,9
LNF6006	6,0
LNF7002	5,9
LNF7004	6,0
LNF7006	6,0
LNF8506	5,7
LNF10002	5,9

Fonte: A autora

De uma forma geral, não houve mudanças significativas quanto à densidade aparente do material para esta condição de sinterização. Um pequeno aumento da densidade com o acréscimo do tempo de calcinação para as temperaturas de 600 e 700°C, sendo estas compactadas com a mesma pressão, demonstra a influência da etapa de calcinação. As amostras LNF8506 e LNF10002 também são influenciadas pela etapa de calcinação, mas os valores de densidade não são maiores devido à pressão de compactação utilizada ter sido menor. No gráfico da Figura 5. 21, vemos densidades das amostras calcinadas em 850°C e 1000°C, compactadas da mesma maneira, quando sinterizadas nas três condições de sinterização. Para ambas, a sinterização de 1300°C resulta em uma densidade inferior e a sinterização de 1500°C em uma densidade superior.

Figura 5. 21 - Densidades aparente das amostras LNF8506 e LNF10002 quando sinterizadas nas três condições



Fonte: A autora.

As porosidades aparentes são apresentadas na Tabela 5. 5.

Tabela 5. 5 - Valores de porosidade aparente das amostras

Amostra	Porosidade Aparente (%)
LNF6002/2step	10,3
LNF6004/2step	7,2
LNF6006/2step	5,8
LNF7002/2step	8,1
LNF7004/2step	7,8
LNF7006/2step	6,6
LNF8506/13002	19,6
LNF8506/15002	5,2
LNF8506/2step	10,6
LNF10002/13002	26,4
LNF10002/15002	3,4
LNF10002/2step	7,5

Fonte: A autora.

Os valores de porosidade diminuem com o tempo de calcinação quando sinterizadas sob as mesmas condições. Já quando as condições de sinterização são modificadas mantendo-se a condição de calcinação, percebe-se que as amostras com sinterização de 1500°C por 2 horas apresentam uma menor porosidade, isto pode ser atribuído ao fato de uma maior temperatura de sinterização fornecer mais energia para a eliminação dos poros.

A absorção de água está relacionada com a porosidade, e estes valores estão apresentados na Tabela 5. 6. Porosidades baixas refletem baixa absorção de água.

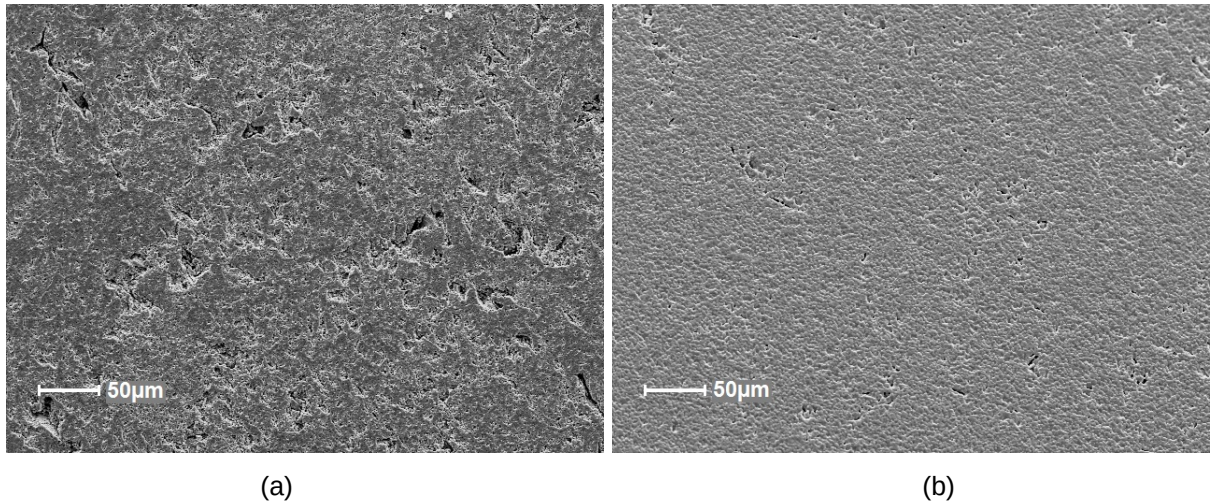
Tabela 5. 6 - Valores de absorção de água para as amostras

Amostra	Absorção de Água (%)
LNF6002/2step	1,8
LNF6004/2step	1,2
LNF6006/2step	1,0
LNF7002/2step	1,4
LNF7004/2step	1,3
LNF7006/2step	1,1
LNF8506/13002	3,7
LNF8506/15002	0,8
LNF8506/2step	1,9
LNF10002/13002	5,5
LNF10002/15002	0,5
LNF10002/2step	1,3

Fonte: A autora.

A Figura 5. 22 mostra a diferença na microestrutura para a amostra mais porosa (LNF10002/13002) e a menos porosa (LNF10002/15002).

Figura 5. 22 - Micrografias das amostras (a) LNF10002/13002 e (b) LNF10002/15002



Fonte: A autora.

5.4.5. Espectroscopia de Impedância

As medidas feitas em temperatura ambiente foram feitas para todas as amostras sinterizadas. Durante a análise um gráfico é obtido pelo programa *Frequency Response Analysis*, neste determina-se a resistência do material, e então calcula-se a resistividade e a condutividade pelas equações (17) e (18).

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (17)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (18)$$

Onde R é a resistência, ρ a resistividade, σ a condutividade, l a espessura e A a área de contato do eletrodo.

A Tabela 5. 7 mostra os valores de condutividade das amostras a temperatura ambiente. Os valores encontrados para a condutividade (ordem de $10^{-2} (\Omega m)^{-1}$) são compatíveis com a condutividade de semicondutores, os quais possuem condutividade eletrônica, uma vez que nesta temperatura a difusão é muito baixa e portanto não permite uma condutividade do tipo iônica.

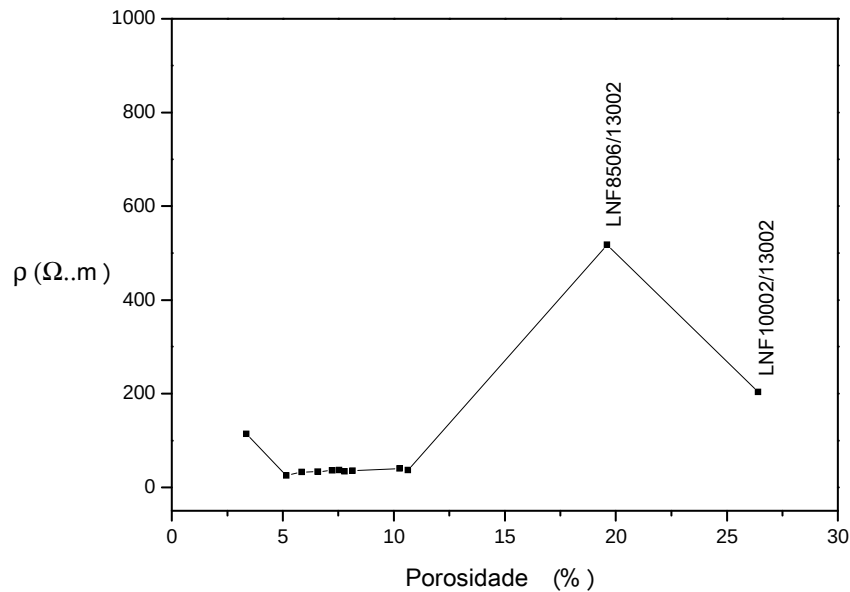
Tabela 5. 7 - Valores de Condutividade das Amostras

Amostra	Condutividade (Ωm) ⁻¹
LNF6002/2step	0,0248
LNF6004/2step	0,0275
LNF6006/2step	0,0303
LNF7002/2step	0,0280
LNF7004/2step	0,0295
LNF7006/2step	0,0297
LNF8506/13002	0,0019
LNF8506/15002	0,0388
LNF8506/2step	0,0271
LNF10002/13002	0,0049
LNF10002/15002	0,0087
LNF10002/2step	0,0274

Fonte: A autora.

Através dos valores de resistividade e com os valores calculados de porosidade aparente o gráfico da Figura 5. 23 foi construído, mostra a influência dos poros na resistividade do material. Como esperado os poros aumentam a resistividade do material, sendo os dois maiores picos relativos às duas amostras mais porosas. Mesmo para porosidades superiores a 25% o material mantém uma alta condutividade a temperatura ambiente.

Figura 5. 23 - Porosidade versus resistividade elétrica das amostras



Fonte: A autora.

Para as amostras LNF10002/13002 e LNF8506/15002 foi possível analisar o comportamento da condutividade em função da temperatura utilizando o gráfico $\ln(\sigma.T)$ contra $1000/T$. A dependência da condutividade com a temperatura pode ser descrita conforme a equação (19)³:

$$\sigma = \left(\frac{C_0}{T} \right) e^{-E_a / K_B \cdot T} \quad (19)$$

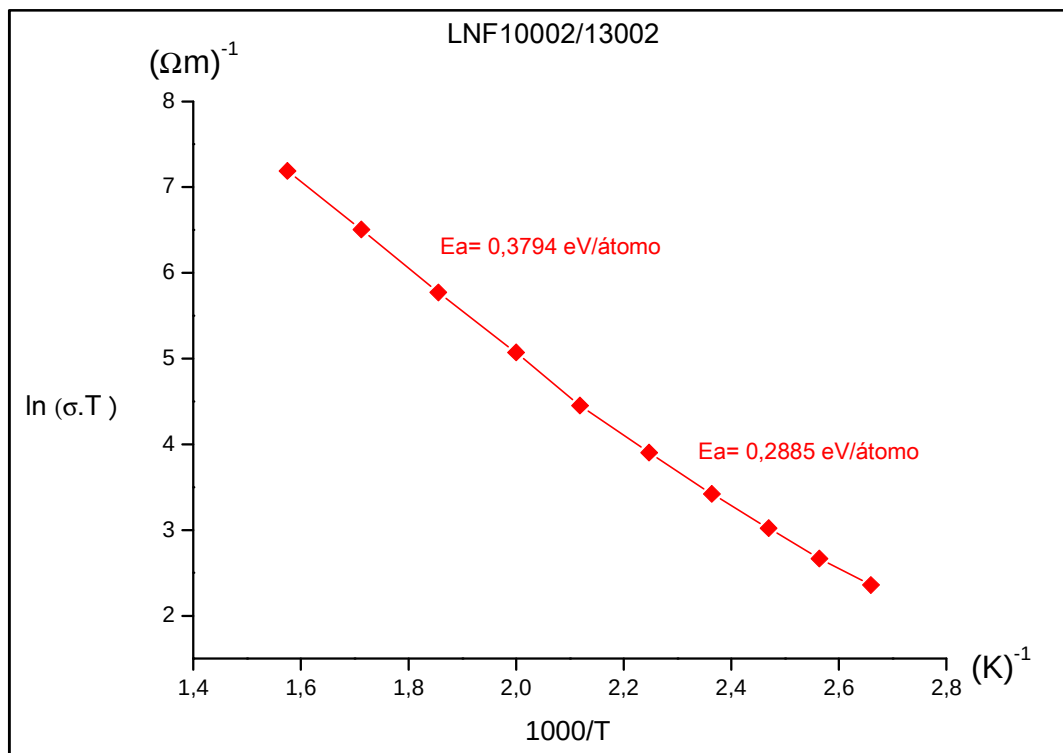
Onde σ refere-se à condutividade, C_0 a uma constante, T a temperatura, E_a a energia de ativação e K_B a constante de Boltzmann³.

Na Figura 5. 24 e Figura 5. 25 é possível observar a variação da condutividade em função da temperatura. Estas figuras mostram que a redução da temperatura leva a uma diminuição da condutividade do material. Este comportamento é característico de condutividade iônica ou mista (iônica e eletrônica). Como na temperatura ambiente foi detectada uma condutividade eletrônica, nas temperaturas próximas a 300°C a condutividade é do tipo mista.

Nas curvas foram calculados os valores de energia de ativação para condutividade conforme equação (19). Na amostra LNF10002/13002 (Figura 5. 24) percebe-se uma pequena mudança na inclinação, o que indica dois valores de energia de ativação, sendo que nas temperaturas maiores é de 0,3794 eV/átomo e nas inferiores 0,2885 eV/átomo. Esta mudança nos valores das energias de ativação

normalmente estão associadas a mudanças no mecanismo de condução. Como na temperatura ambiente observa-se uma condutividade eletrônica e em temperaturas mais elevadas uma condutividade mista, essa mudança na inclinação pode estar associada a uma menor contribuição da condutividade iônica nas temperaturas mais baixas.

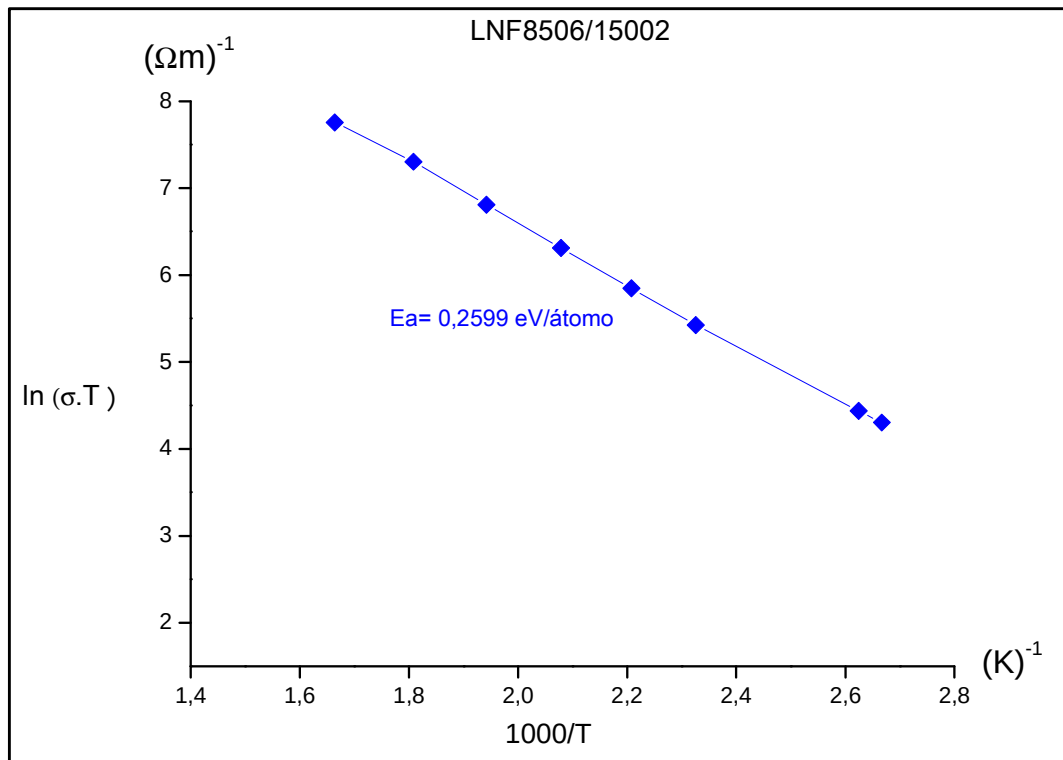
Figura 5. 24 - Temperatura versus condutividade - Amostra calcinada a 1000°C por 2 horas e sinterizada a 1300°C por 2 horas



Fonte: A autora.

Para a amostra LNF8506/15002 (Figura 5. 25) não ocorre essa mudança, sendo a energia de ativação 0,2599 eV/átomo.

Figura 5. 25 - Temperatura versus condutividade - Amostra calcinada a 850°C por 6 horas e sinterizada a 1500°C por 2 horas



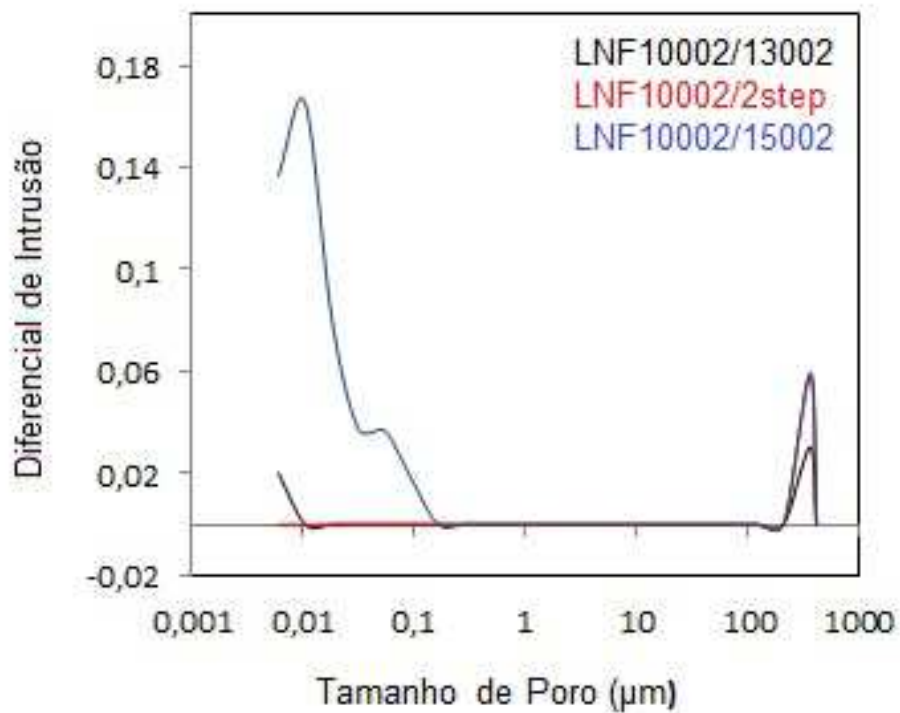
Fonte: A autora.

A condutividade da amostra LNF10002/13002 medida a 362°C foi de 2,088 $(\Omega\text{m})^{-1}$ e para a amostra LNF8506/15002 medida a 328°C foi de 3,895 $(\Omega\text{m})^{-1}$. Estes valores de condutividade são adequados para que o material atue como cátodo em uma CaCOS.

5.4.6. Porosimetria de Mercúrio

A Figura 5. 26 apresenta o gráfico com informações sobre a distribuição volumétrica dos poros. As curvas de intrusão são correspondentes ao volume cumulativo de mercúrio que entra nos poros, os dados são mais facilmente interpretados pela correspondente curva diferencial de pressão. As curvas das amostras LNF10002/13002, LNF10002/2step e LNF10002/15002 são apresentados no gráfico. Pode ser verificado que todas as amostras apresentam poros com tamanho acima de 100 μm , estando estes relacionados defeitos de processamento.

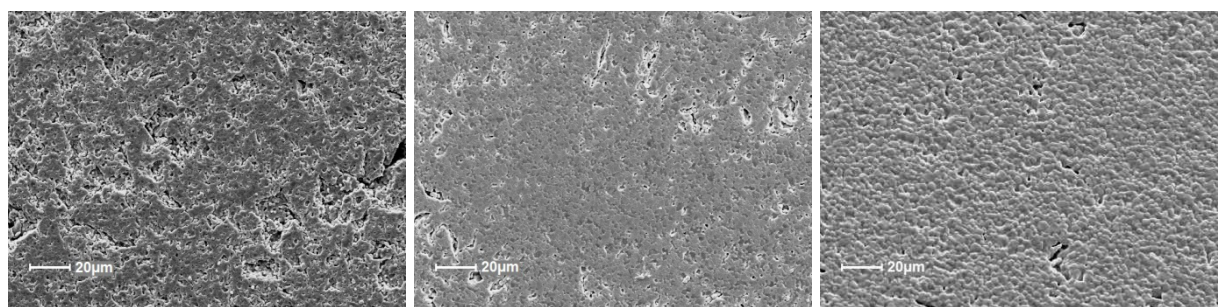
Figura 5. 26 - Gráfico de tamanho de poro versus diferencial de intrusão para as amostras LNF10002/13002, LNF10002/2step e LNF10002/15002



Fonte: A autora.

As micrografias das amostras analisadas na Figura 5. 26 são as imagens da Figura 5. 27.

Figura 5. 27 - Micrografias das Amostras analisadas na Porosimetria



(a) LNF10002/13002

(b) LNF10002/2step

(c) LNF10002/15002

Fonte: A autora.

Outro resultado importante é o diâmetro médio do poro. A amostra LNF10002/13002 apresentou um diâmetro médio de 18,1 nm, enquanto que a amostra LNF10002/15002 apresentou um diâmetro médio de 15,0 nm.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados da síntese dos pós, os dois procedimentos adotados demonstraram o mesmo comportamento, e optou-se pelo procedimento em que os nitratos são dissolvidos em etileno glicol considerando o tempo de preparo.

A partir da temperatura de calcinação de 600°C inicia-se a formação da fase perovisquita LNF. O tempo de calcinação não teve influência significativa na formação da fase. Além da fase perovisquita LNF, observou-se a formação de uma segunda fase de NiO. Maiores temperaturas de calcinação mostraram uma redução da quantidade de NiO sendo que menores quantidades de NiO foram encontradas para as temperaturas de calcinação de 850 e 1000°C.

Durante a etapa de sinterização não houve transformação na estrutura do material para temperaturas de sinterização de 1300 a 1500°C. Nas micrografias foi possível observar grãos de NiO dispersos sob matriz da fase perovisquita. As análises químicas por EDS realizadas mostram que a fase perovisquita possui uma quantidade de Ni inferior a da composição $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$. Os resultados de difração de raios x mostraram que a fase LNF possui uma fase ortorrômbica, indicando também, uma quantidade de Ni inferior a da fase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, a qual possui estrutura romboédrica.

O comportamento elétrico é influenciado diretamente pelos poros, de modo que, em geral, os valores de maior resistividade são para maiores porcentagens de porosidade, entretanto, mesmo para porosidades superiores a 25% o material mantém uma alta condutividade a temperatura ambiente. Para temperaturas próximas a 300°C foram encontrados indícios de condutividade mista, enquanto que em temperatura ambiente foram encontrados indícios de condutividade eletrônica.

Com base nas caracterizações realizadas o $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ obtido por método baseado no método Pechini, mostrou-se viável para uma possível aplicação como cátodo de células a combustível de óxido sólido.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar qual os números de transferência da condutividade iônica e eletrônica do $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.
- Estudar qual valor de porosidade é mais adequado para utilizar o material como cátodo e quais as condições de sinterização necessárias para se obter a porosidade adequada.
- Estudar o comportamento do material em condições que simulem a utilização como cátodo em CaCOS.
- Estudar a possibilidade de utilização deste material como ânodo.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1 Balanço Energético Nacional 2013. Ano Base 2012. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf>. Acesso em 01 out. 2013.
- 2 Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/>>. Acesso em: 01 out. 2013.
- 3 CHIBA, R.; YOSHIMURA, F.; SAKURAI, Y. An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.124, p. 281 – 288, 1999.
- 4 **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., November, 2004.
- 5 HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. USA: CRC Press LLC, 2003.
- 6 BARBIR, F. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. USA: Elsevier, 2005.
- 7 LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2.ed. England: John Wiley & Sons, 2003.
- 8 ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel Cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309 – 2322, 2009.
- 9 MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. **J.Am.Ceram. Soc.**, v. 76, n. 3, p. 563 – 88, 1993.
- 10 SINGH, P. MINH, N.Q. Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. **Int. J. Appl. Ceram. Technol**, v. 1, n. 1, p. 5 – 15, 2004.
- 11 ATKINSON, A. et al. Advanced Anodes for High Temperature Fuel Cells. **Nature Materials**, v. 3, n. 1, p. 17 – 27, 2004.
- 12 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cell**, v. 1, n. 1, p. 5 – 39, 2001.
- 13 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538 – 546, 2000.

14 Disponível em:

<http://www.nfcrc.uci.edu/2/FUEL_CELL_INFORMATION/FCexplained/FC_howItWorks.aspx>. Acesso em: 23 out. 2013.

15 LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.

16 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E.R. Células a combustível: Uma alternativa promissora para geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268 – 272, 1989.

17 LIN, B.Y.S.; KIRK, D.W.; THORPE, S.J. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system? **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 474 – 483, 2006.

18 TEWARI, A. et al. Quantification of carbono dioxide poisoning in air breathing alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 153, p. 1 – 10, 2006.

19 BURCHARDT, T. et al. Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitation. **Fuel Cell**, v. 81, p. 2151 – 2155, 2002.

20 WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981 – 1007, 2011.

21 BROKA, K.; EKDUNGE, P. Modelling the PEM fuel cell cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 281 – 289, 1997.

22 MEKHILEF, S.; SAIDUR, R. ; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 981 – 989, 2012.

23 CAMPARIN, R.H. et al. Avaliação da Eficiência de uma Célula a Combustível Estacionária de Ácido Fosfórico. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1523 – 1528, 2007.

24 SELMAN, J.R. Molten-salt fuel cells – Technical and economic challenges. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 852 – 857, 2006.

25 HUANG, K.; GOODENOUGH, J.B. **Solid Oxide Fuel Cell Technology – Principles, Performance and Operations**. CRC Press, 2009.

26 MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology – features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 271 – 277, 2004.

27 SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305 – 313, 2000.

28 SERRA, E.T. et al. **Células a Combustível: Uma alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro**. Rio de Janeiro: CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 2005.

29 ALDABÓ, R. **Célula Combustível a Hidrogênio - Fonte de Energia da Nova Era**. São Paulo: Artliber, 2004.

30 STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of na environmentally clean and eficiente source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 433 – 455, 2002.

31 NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais Usados na Constituição dos Principais Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46 – 52, 2009.

32 YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2423 – 2435, 2000.

33 FLORIO, D.Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275 – 290, 2004.

34 ZUO, C. LIU, M.; LIU, M. **Solid Oxide Fuel Cells – Chapter 2**. New York: Springer, 2012.

35 FERGUS, J.W. et al. **Solid oxide Fuel Cells – Materials, Properties and Performance**. United States of America: CRC Press, 2009.

36 SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. **High Temperature Oxide Fuel Cells – Fundamentals, Design and Applications**. Elsevier, 2003.

37 STELLE, B.C.H. Behaviour of porous cathodes in high temperatures fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 94, p. 239 – 248, 1997.

38 AMADO, R.S. et al. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189 – 197, 2007.

39 SKINNER, S.J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 113 – 121, 2001.

- 40 FLORIO, D.Z. et al. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339 – 1346, 2007.
- 41 SUKPIROM, N. et al. Synthesis and properties of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ as cathode materials in SOFC. **J. Mater. Sci.**, v. 46, p. 6500 – 6507.
- 42 BEVILACQUA, M. et al. Influence of synthesis route on morphology and electrical properties of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2957 – 2965, 2006.
- 43 OHZEKI, T. et al. Preparation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single phase and characterization of their phase transition behaviors. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1771 – 1782, 2010.
- 44 PROVENDIER, H. et al. Characterisation of the solid solution $\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$ prepared via a sol-gel related method using propionic acid. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4121 - 4127, 1999.
- 45 CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering**. United States of America: John Wiley & Sons, 1997.
- 46 BEVILACQUA, Manuela. **Celle a Combustibile ad Ossidi Solidi – Progettazione e Sviluppo di Materiali per Catodi** (Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche) Università degli Studi de Trieste.
- 47 BOROWSKI, M. **Perovskites – Structure, Properties and Uses**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010.
- 48 ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Springer, 2009.
- 49 FERGUS, J.W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 123, p.1169 – 1179, 2007.
- 50 VANVLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Brasil: Edgard Blücher, 2000.
- 51 BARSOU, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. London: Institute of Physics Publishing, 2003.
- 52 RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing and Use in Design**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.
- 53 SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. Great Britain: Cambridge University Press, 1989.

54 RAHAMAN, M.N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2.ed. New York: Marcel Lekker, Inc., 2003.

55 HSIEH, T.; YEN, S.; RAY, D. A study on the synthesis of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 38, p. 755 – 759, 2012.

56 BATES, J.L. et al. **Synthesis, processing and properties of materials for SOFCs** Presented at Materials Science Issues Related to High-Temperature Fuel Cells Conference, California, 1994.

57 CHEN, J.Y. et al. Thermal stability, oxygen non-stoichiometry and transport properties of LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃. **Solid State Ionics**, v. 192, p. 424 – 430, 2011.

58 KONY SHEVA, E.; IRVINE, J.T.S. Electronic conductivity of modified La_{0,95}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ} perovskites. **Journal of Power Sources**, v. 193, p. 175 – 179, 2009.

59 BASU, R.N. et al. Microstruture and electrical conductivity of LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ prepared by combustion synthesis routes. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 1335 – 1345, 2004.

60 LAZAREVIC, Z.Z. et al. The characterization of the barium titanate ceramic poder prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 623 – 628, 2010.

61 COSTA, A.C.F.M. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14 – 19, 2007.

62 PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor** U.S.Patent no 3.330.697, 1967.

63 RODRIGUEZ, J.A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

64 RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O.; WENDHAUSEN, P.A.P. (Prof.). **Análises Térmicas**. 47p. Caracterização de Materiais III – Universidade Federal de Santa Catarina.

65 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 2ed. England: John Wiley & Sons, 1999.

66 CAVALHEIRO, E.T.G. et al. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, n.3, p.305 – 308, 1995.

67 STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. England: John Wiley & Sons, 2004.

68 SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

69 CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

70 Disponível em: <<http://www.icdd.com>>. Acesso em: 04 ago. 2012.

71 GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists**. 2.ed. New York: Plenum Press, 1992.

72 DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007

73 Disponível em: <<http://heliumpycnometer.com/>>. Acesso em: 07 nov. 2013.

74 KENG, E.Y.H. Air and helium pycnometer. **Powder Technology**, v. 3, p. 179 – 180, 1969/70.

75 OLIVEIRA Jr., J.M. et al. Projeto e Construção de um Picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos. **Química Nova**, v.33, n. 6, p. 1384 – 1388, 2010.

76 MOURA, M.J.; FIGUEIREDO, M.M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207 – 216, 2002.

77 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2.ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2005.

78 CHINAGLIA, D.L. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504 – 4509, 2008.

79 NIWA, E. et al. Conductivity and sintering property of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Ceramics prepared by Pechini method. **Solid State Ionics**, v. 201, p. 87 – 93, 2011.

80 FALCÓN, H. et al. Crystal Structure Refinement and Stability of $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 133, p. 379 – 385, 1997.

81 BASU, R.N. et al. $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ as a cathode contact material for solid oxide fuel cells. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 416 – 420, 2003.

82 NIWA, E. et al. Low Temperature Preparation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as new cathode material for SOFC – Advantage of Liquid Phase Mixing Method. **ECS Transactions**, v. 35, n. 1, p. 1935 – 1943, 2011.