

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

LEONARDO PACHECO WENDLER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS COM
COMPOSIÇÃO $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ BASEADO NO MÉTODO PECHINI
PARA ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

PONTA GROSSA

2014

LEONARDO PACHECO WENDLER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS COM
COMPOSIÇÃO $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ BASEADO NO MÉTODO PECHINI
PARA ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração Materiais Cerâmicos

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

W836 Wenlder, Leonardo Pacheco
Síntese e caracterização de pós cerâmicos com composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ baseado no método pechini para ânodo de células a combustível de óxido sólido / Leonardo Pacheco Wendler, Ponta Grossa, 2014.
96 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – área de Concentração: Materiais Cerâmicos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.
Coorientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara.

1. CaCOS. 2. Ânodo. 3. Método Pechini. 4. Perovisquita. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Zara, Alfredo José. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais. IV. T.

CDD: 621.312.429

LEONARDO PACHECO WENDLER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS COM
COMPOSIÇÃO $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ BASEADO NO MÉTODO PECHINI
PARA ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais da 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



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
Departamento de Química, UNICENTRO/PR

Aos meus pais Myro e Liziane,
e meus irmãos Larissa, Luciano e Letícia

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao professor Adilson Luiz Chinelatto pela orientação e pelos conselhos valiosos durante a realização do trabalho, e ao professor Alfredo José Zara pela sua disposição em co-orientar a pesquisa e auxiliar com o que foi possível na ausência do professor Adilson. E a todos os demais professores do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial Adriana, Selauco e Raphael.

A todos os colegas de mestrado, de forma especial Kethlinn e Christiane, pelo companheirismo, auxílio e compreensão durante os estudos.

Aos funcionários dos laboratórios Dirceu, Douglas e Milton pela ajuda com as atividades práticas.

Às secretárias Selma e Josely pela sua disponibilidade em ajudar.

À CAPES pelo financiamento.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e a todos os seus funcionários, pela infraestrutura e pela oportunidade de poder realizar as atividades.

E principalmente a Deus, fonte de minha inspiração e refúgio nos momentos de incerteza e dificuldade.

"Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas.
Muito conhecimento, que se sintam humildes.
É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça
para o Céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe."
(Leonardo da Vinci)

RESUMO

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS, ou SOFCs, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*) tem sido consideradas como uma das mais promissoras fontes de energia do futuro, e por isso tem despertado o interesse dos governos e de grandes empresas. A utilização em larga escala desses dispositivos depende unicamente da redução de custos e do aumento do desempenho dos sistemas. O ânodo é um dos componentes mais solicitados de uma CaCOS, pois mantém contato direto com o combustível. O material do ânodo deve então apresentar estabilidade térmica, uma compatibilidade com o eletrólito, boa atividade catalítica e condutividade eletrônica. Muitos materiais já foram testados para utilização como ânodo em CaCOS, incluindo metais como platina e níquel. Porém foram encontrados muitos problemas, principalmente porque a platina não mantinha sua integridade nas condições de operação da célula, sofrendo descamação durante o processo; e o níquel sofria sinterização de suas partículas nas altas temperaturas de operação da célula, impedindo a chegada do combustível nos sítios de reação, causando a perda de desempenho do sistema. Uma das alternativas a estes metais é a utilização de materiais com estrutura perovisquita contendo lantânio. Para este trabalho está sendo proposta a utilização de uma perovisquita baseada em lantânio contendo cromo, o qual fornece boa estabilidade, e níquel, o qual fornece boas propriedades catalíticas. Desta forma o objetivo do presente trabalho é estudar a obtenção da estrutura perovisquita $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, e caracterizá-la para verificar se as suas propriedades a colocam como um possível material para utilização como ânodo em CaCOS. Foi investigada a obtenção desta composição através do método Pechini, e as amostras foram caracterizadas por difração de raios x, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, picnometria a He, área superficial específica pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva de raios x, espectroscopia de impedância e porosimetria de mercúrio. O material sintetizado apresentou alta condutividade elétrica à temperatura ambiente, e mostrou potencial para utilização como ânodo em CaCOS.

Palavras-chave: CaCOS; ânodo; perovisquita.

ABSTRACT

The solid oxide fuel cells (SOFCs) have been considered as one of the most promising power sources to the future, and because that have awakened the interest from the governments and large companies. The large scale utilization of these devices only depends on costs reduction and better systems performance. The anode is one of the most requested components of a SOFC, because maintains direct contact with the fuel. The anode material must presents thermal stability, compatibility with the electrolyte, good catalytic activity and electronic conductivity. A lot of materials have just tested for use as SOFCs anodes, including metals like platinum and nickel. However, many problems were found, mainly because platinum wasn't able to maintain its integrity in the cell operation conditions, suffering peeling during the process; and nickel particles suffered sintering in the high operation temperatures of the cell, blocking the fuel arrival to reaction sites, causing the loss of system performance. One of the alternatives to these metals are the lanthanum-containing materials with perovskite structure. To this study it has been proposed the utilization of a lanthanum-based perovskite containing chromium, which provides good stability, and nickel, which provides good catalytic activity. Thus, the aim of the present study is to obtain the perovskite structure $\text{LaCr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$, and characterize it to verify if its properties place it like a possible material to utilization as SOFC anode. It was investigated the obtaining of this composition by Pechini method, and the samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermo gravimetric analysis, differential thermal analysis, He picnometry, specific surface area by BET method, scanning electronic microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry, impedance spectroscopy and mercury porosimetry. The synthesized material showed high electrical conductivity at room temperature, and showed potential for use as anode in SOFCs.

Keywords: SOFC; anode; perovskite.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Matriz energética brasileira e mundial em 1973 e em 2011.	18
Figura 3.2. Matriz elétrica brasileira e mundial em 1973 e em 2011.	19
Figura 3.3. Esquema de funcionamento de uma CaCOS.	23
Figura 3.4. Regiões de reação para diferentes tipos de eletrodos: (a) condutor eletrônico, e (b) condutor misto iônico e eletrônico.	24
Figura 3.5. A configuração planar para uma célula a combustível de óxido sólido. ..	25
Figura 3.6. A configuração tubular para uma célula a combustível de óxido sólido. .	25
Figura 3.7. Estrutura básica da perovisquita.	34
Figura 5.1. Espectroscopia no infravermelho para as resinas sintetizadas pelos métodos 1 (sem água) e 2 (com água).	50
Figura 5.2. ATD e TG para a resina preparada pelo método 1.	52
Figura 5.3. ATD e TG para a resina preparada pelo método 2.	52
Figura 5.4. Espectroscopia no Infravermelho para os pós calcinados a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C, com tempo de calcinação de 2 horas.	53
Figura 5.5. Espectroscopia no Infravermelho para os pós calcinados a 850°C, com tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas.	54
Figura 5.6. Difrátogramas de raios x para as amostras calcinadas a 300°C, 400°C, 600°C, 700°C e 850°C. P = perovisquita; L = La_2CrO_6 ; N = NiO.	55
Figura 5.7. Difrátogramas de raios x para as amostras calcinadas em todas as temperaturas estudadas (300°C, 400°C, 600°C, 700°C, 850°C) além da variação no tempo de calcinação para a temperatura de 850°C (2 horas, 4 horas e 6 horas). P = perovisquita; L = La_2CrO_6 ; N = NiO.	56
Figura 5.8. Densidade e área superficial específica dos pós calcinados a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C, com tempo de calcinação de 2 horas.	57
Figura 5.9. Micrografias das amostras dos pós obtidos nas 4 temperaturas de calcinação estudadas: (a) 300°C, (b) 600°C, (c) 700°C, e (d) 850°C. Barra de aumento de 50µm.	58
Figura 5.10. Micrografias das amostras dos pós obtidos nas 4 temperaturas de calcinação estudadas: (a) 300°C, (b) 600°C, (c) 700°C, e (d) 850°C. Barra de aumento de 2µm.	59
Figura 5.11. Micrografia da amostra do pó obtido na temperatura de calcinação de 850°C. Barra de aumento de 500nm.	60

Figura 5.12. Micrografias das amostras dos pós obtidos na temperaturas de calcinação de 850°C, nos tempos de calcinação de: (a) 2 horas, (b) 4 horas, e (c) 6 horas. Barra de aumento de 50µm.....	61
Figura 5.13. Micrografia das amostras dos pós obtidos na temperaturas de calcinação de 850°C, nos tempos de calcinação de: (a) 2 horas, (b) 4 horas, e (c) 6 horas. Barra de aumento de 2µm.....	61
Figura 5.14. Micrografia das amostras dos pós obtidos na temperaturas de calcinação de 850°C, nos tempos de calcinação de: (a) 2 horas, (b) 4 horas, e (c) 6 horas. Barra de aumento de 500nm.....	62
Figura 5.15. Resultados obtidos por EDS para a amostra calcinada a 300°C.	63
Figura 5.16. Resultados de obtidos por EDS para as amostras dos pós calcinados a 850°C por 2, 4 e 6 horas.	64
Figura 5.17. Regiões analisadas na análise de EDS, para os pós calcinados a 850°C por (a) 2 horas, (b) 4 horas e (c) 6 horas. Barra de aumento de 50µm.....	65
Figura 5.18. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas 2 patamares, 50MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.....	66
Figura 5.19. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas 2 patamares, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.....	66
Figura 5.20. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1300°C, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.....	67
Figura 5.21. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1500°C, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.....	67
Figura 5.22. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas 3 patamares, 500MPa, para o tempo de calcinação de 6 horas, a 400°C.	68
Figura 5.23. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1550°C, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.....	68
Figura 5.24. Difrátogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1600°C, 500MPa, para o tempo de calcinação de 6 horas, a 850°C.	69
Figura 5.25. Evolução da densidade aparente e da porosidade aparente apresentadas pelas amostras sinterizadas em função da condição de sinterização.	72
Figura 5.26. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 50MPa, (b) 2 horas 500MPa, (c) 4 horas 50MPa, (d) 4 horas 500MPa, (e) 6 horas 50MPa, e (f) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 50µm.....	73

Figura 5.27. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 50MPa, (b) 2 horas 500MPa, (c) 4 horas 50MPa, (d) 4 horas 500MPa, (e) 6 horas 50MPa, e (f) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 20µm.....	74
Figura 5.28. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 50MPa, (b) 2 horas 500MPa, (c) 4 horas 50MPa, (d) 4 horas 500MPa, (e) 6 horas 50MPa, e (f) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 5µm.....	75
Figura 5.29. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 500MPa, (b) 4 horas 500MPa, e (c) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 1µm.	76
Figura 5.30. Micrografia das amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1300°C, (b) 2 horas 1500°C, (c) 4 horas 1300°C, (d) 4 horas 1500°C, (e) 6 horas 1300°C, e (f) 6 horas 1500°C. Barra de aumento de 50µm.....	77
Figura 5.31. Micrografia das amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1300°C, (b) 2 horas 1500°C, (c) 4 horas 1300°C, (d) 4 horas 1500°C, (e) 6 horas 1300°C, e (f) 6 horas 1500°C. Barra de aumento de 20µm.....	78
Figura 5.32. Micrografia das amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1300°C, (b) 2 horas 1500°C, (c) 4 horas 1300°C, (d) 4 horas 1500°C, (e) 6 horas 1300°C, e (f) 6 horas 1500°C. Barra de aumento de 1µm.....	79
Figura 5.33. Micrografia da amostra sinterizadas pelo processo 3 patamares, do pó obtido a 400°C, com tempo de calcinação de 6 horas: (a) barra de aumento 50µm, (b) barra de aumento 20µm, (c) barra de aumento 5µm, e (d) barra de aumento 1µm.	80
Figura 5.34. Micrografia das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1550°C, (b) 4 horas 1550°C, (c) 6 horas 1550°C, (d) 6 horas 1600°C, e (e) 6 horas 1600°C 600MPa. Barra de aumento de 50µm.....	81

Figura 5.35. Micrografia das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1550°C, (b) 4 horas 1550°C, (c) 6 horas 1550°C, (d) 6 horas 1600°C, e (e) 6 horas 1600°C 600MPa. Barra de aumento de 20µm.....	82
Figura 5.36. Micrografia das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1550°C, (b) 4 horas 1550°C, (c) 6 horas 1550°C, (d) 6 horas 1600°C, e (e) 6 horas 1600°C 600MPa. Barra de aumento de 1µm.....	83
Figura 5.37. Resultados obtidos pelo potenciostato para as amostras sinterizadas, em temperatura ambiente.	85
Figura 5.38. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas por todas as condições de calcinação e de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.	86
Figura 5.39. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 2 horas, de todas as condições de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.	87
Figura 5.40. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 4 horas, de todas as condições de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.	87
Figura 5.41. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 6 horas, de todas as condições de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.	88
Figura 5.42. Diâmetro médio de poros das amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 6h, compactadas com pressão de 500MPa, e sinterizadas nos processos 1300°C, 2 patamares e 1600°C.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Reagentes utilizados para síntese dos pós com composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	36
Tabela 5.1. Propriedades físicas das amostras sinterizadas.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 A MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E MUNDIAL	18
3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	20
3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	22
3.3.1 Histórico	22
3.3.2 Características Gerais das CaCOS	23
3.3.3 Eletrólito	26
3.3.4 Cátodo	27
3.3.5 Ânodo	27
3.3.6 Interconectores e Seladores	28
3.4 ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	29
3.5 MÉTODO PECHINI	33
3.6 ESTRUTURA PEROVISQUITA	34
3.7 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA MISTA IÔNICA E ELETRÔNICA	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MÉTODO 1	36
4.2 MÉTODO 2	37
4.3 SECAGEM E DESAGLOMERAÇÃO DAS RESINAS	37
4.4 CALCINAÇÃO DAS RESINAS	37
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS	38
4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho	38
4.5.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	39
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	40
4.6.1 Espectroscopia no Infravermelho	40
4.6.2 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x	40
4.6.3 Medidas de Densidade e Área Superficial Específica	41
4.6.4 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.6.5 Microanálise por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios x	43

4.7 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	43
4.7.1 Produção dos Corpos de Prova	43
4.7.2 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes	45
4.7.3 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x.....	46
4.7.4 Preparação de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.7.5 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.7.6 Determinação da Condutividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância .	47
4.7.7 Diâmetro Médio de Poros por Porosimetria de Mercúrio.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS	50
5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho	50
5.1.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria.....	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	53
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho	53
5.2.2 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x.....	54
5.2.3 Medidas de Densidade e Área Superficial Específica	57
5.2.4 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
5.2.5 Microanálise por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios x	63
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	65
5.3.1 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x.....	65
5.3.2 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes	69
5.3.3 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
5.3.4 Determinação da Condutividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância .	84
5.3.5 Diâmetro Médio de Poros por Porosimetria de Mercúrio.....	88
CONCLUSÃO	90
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível são dispositivos capazes de converter combustíveis em energia elétrica, através de processos eletroquímicos. São formadas por dois eletrodos posicionados um a cada lado de um eletrólito, sendo que um destes eletrodos mantém contato com um oxidante (cátodo) e outro mantém contato com um combustível (ânodo). Estas células podem ser produzidas a partir de vários tipos de materiais, sendo os tipos mais comuns as células de membrana polimérica, as células de ácido fosfórico, as de carbonatos fundidos, as alcalinas e as células de óxido sólido.

Diferentemente das baterias comuns, a corrente elétrica fornecida por uma célula a combustível não se esgota, pois em seu processo de conversão eletroquímica, enquanto houver disponibilidade de combustível haverá corrente elétrica. Na célula a combustível, às reações de redução (no cátodo) consomem elétrons, e as reações de oxidação (no ânodo) liberam elétrons, gerando uma corrente elétrica que é captada pelo circuito externo. Além disso, o funcionamento das células a combustível não é limitado pelo ciclo de Carnot.

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS, ou *SOFCS*, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*) são compostas por um eletrólito sólido, geralmente de zircônia estabilizada com ítria (do inglês *yttria stabilized zirconia-YSZ*), e dois eletrodos sólidos, posicionados um de cada lado do eletrólito. O eletrodo que mantém contato com o combustível é chamado ânodo, e o que está mantendo contato com o oxidante (ar, oxigênio) é chamado cátodo. Essa configuração simples permite a combinação de várias dessas células, que acopladas, formam sistemas de geração de energia capazes de fornecer grandes valores de potência.

Existem várias possibilidades para os combustíveis utilizados em CaCOS, desde hidrogênio puro até combustíveis fósseis ou derivados de outros produtos, como o etanol. O hidrogênio puro ainda é o que apresenta os melhores resultados, porém o alto custo de produção e dificuldade de armazenamento, principalmente no quesito segurança, restringem sua utilização. Combustíveis fósseis como gás natural, metano, butano podem ser utilizados, porém a presença de carbono e enxofre nestes combustíveis leva a uma contaminação do ânodo, com uma consequente perda de eficiência da célula. Isto tem impulsionado a busca por materiais que gerem ânodos estáveis os quais possam garantir o desempenho do

sistema. A utilização destes combustíveis fósseis teria como principal vantagem a redução de custo para operação das células, já que são consideravelmente mais baratos que o hidrogênio.

A possibilidade de produzir energia de forma limpa é o grande atrativo na pesquisa e desenvolvimento de CaCOS, em tempos em que a minimização do impacto ambiental e a sustentabilidade têm sido muito discutidas, e a busca pela energia limpa tem concentrado o esforço de muitos pesquisadores e dos governos. Apesar de já existirem estações de produção de energia elétrica através de sistemas de CaCOS, ainda não foi desenvolvido um sistema de células a combustível que tenha um custo compatível com o seu desempenho, em comparação com outras fontes de energia elétrica. Assim, as pesquisas na área tem se concentrado na otimização das composições dos componentes das células e na melhoria de suas propriedades, no sentido de obter o melhor desempenho eletroquímico com a maior estabilidade possível. Obviamente tudo isso aliado a um custo mais baixo, o que tornará viável a utilização desta fonte de energia.

Um dos componentes de maior interesse nas CaCOS é o ânodo, eletrodo em contato com o combustível. Isso porque os materiais utilizados como ânodo sofrem com o ambiente a que estão expostos e a célula tem perda de desempenho. Por isso, novos materiais tem sido estudados para utilização como anodos em CaCOS, entre eles os materiais cerâmicos com estrutura perovisquita. A composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ foi selecionada porque existem poucos relatos na literatura sobre sua utilização como ânodo em CaCOS.

Foi utilizado o método Pechini para a obtenção de pós finos, na tentativa de se obter corpos sinterizados com tamanho de grão reduzido e porosidade interconectada a nível nanométrico.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar obtenção da perovisquita $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ a partir do método Pechini, e avaliar seu comportamento elétrico para uma possível aplicação como ânodo de células a combustível de óxido sólido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

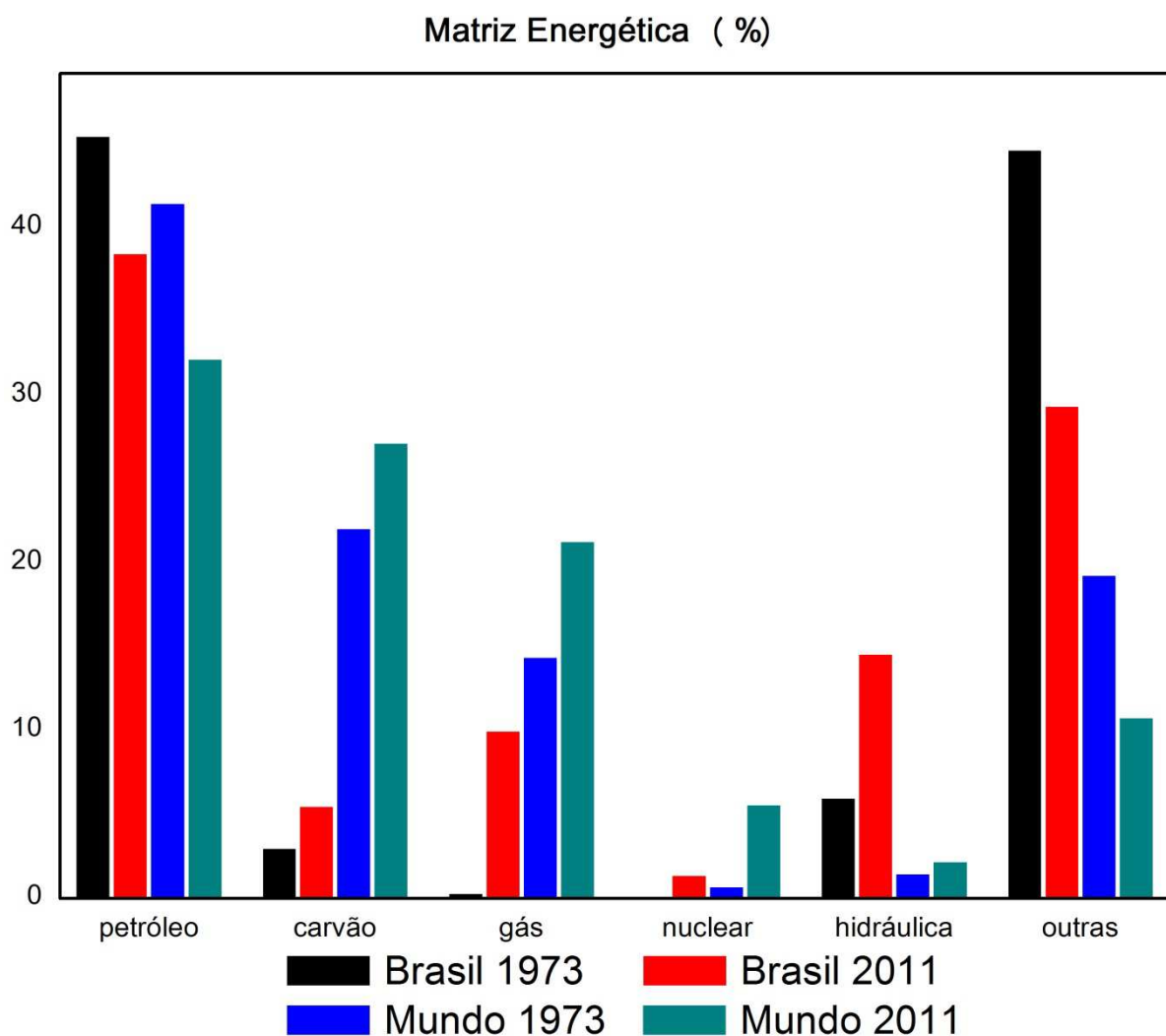
- Obter a fase $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ através do método Pechini;
- Verificar a influência do tempo de calcinação das resinas obtidas nas propriedades dos pós;
- Verificar a influência do tempo de calcinação nas propriedades químicas e físicas das amostras sinterizadas.
- Verificar a influência dos parâmetros de processamento na condutividade elétrica das amostras sinterizadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E MUNDIAL

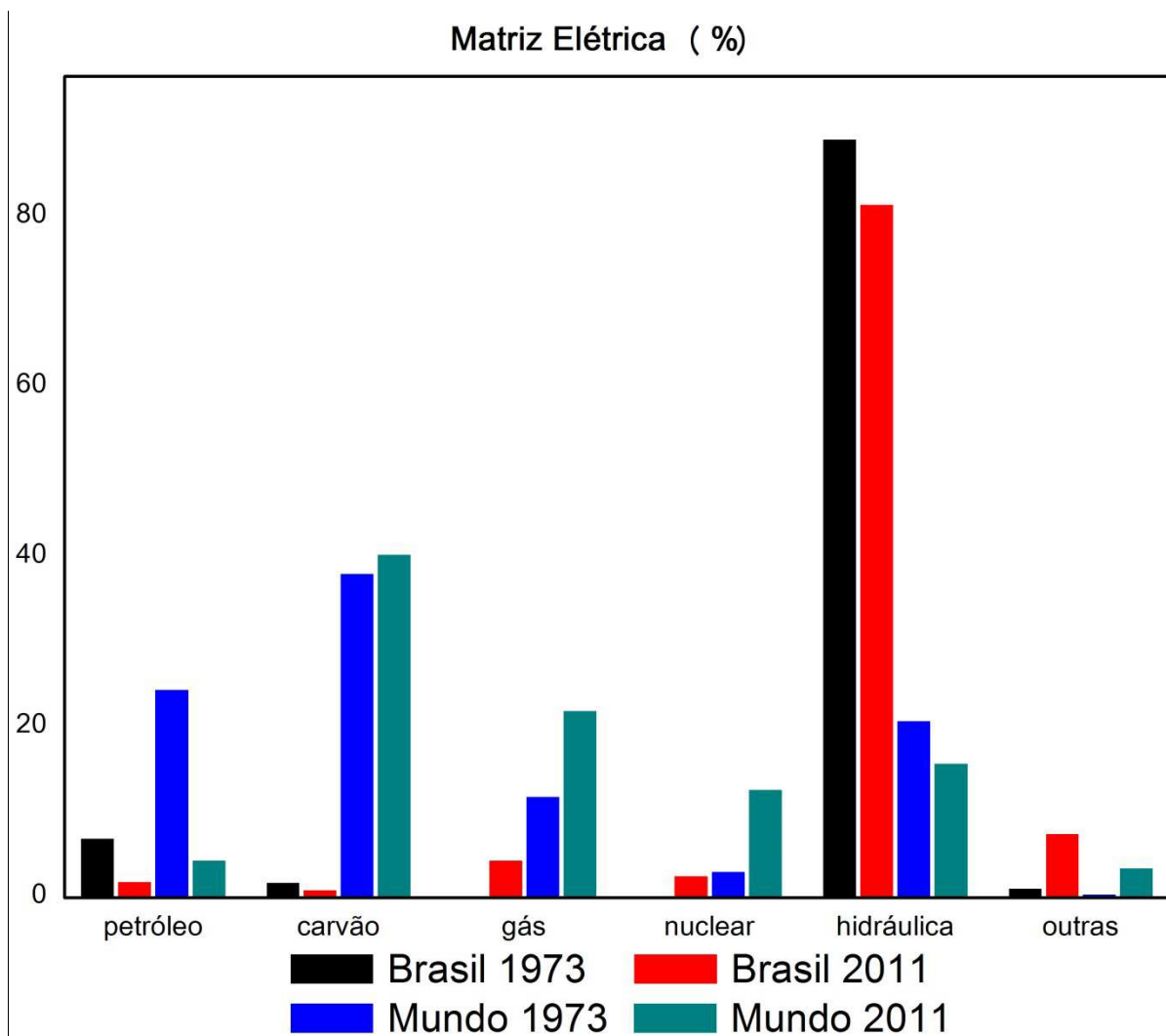
Em tempos em que se busca obter novas formas de geração de energia, mais ecológicas e com custo mais baixo, é importante analisar como se compõe as matrizes energética e elétrica no panorama mundial. Existem grandes diferenças entre as matrizes energética e elétrica brasileiras e as mundiais. Através de dados de 1973 e de 2011, pode-se visualizar essa diferença, conforme Figuras 3.1 e 3.2 [1].

Figura 3.1. Matriz energética brasileira e mundial em 1973 e em 2011.



Fonte: [1] N3E NÚCLEO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS DE ENERGIA. **Energia no Mundo:** Matrizes energéticas, matrizes elétricas e indicadores. Brasil, Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2012.

Figura 3.2. Matriz elétrica brasileira e mundial em 1973 e em 2011.



Fonte: [1] N3E NÚCLEO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS DE ENERGIA. **Energia no Mundo:** Matrizes energéticas, matrizes elétricas e indicadores. Brasil, Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2012.

Analisando estes dados, verifica-se ainda uma grande dependência do petróleo, carvão e seus derivados na matriz energética mundial. A grande utilização deste tipo de combustível deve-se principalmente à frota de veículos rodando atualmente, e também à geração de energia elétrica em usinas termoeletricas.

Porém, estes produtos são muito influentes na geração e emissão dos gases do efeito estufa e no aquecimento global, fato que faz com que novas formas de geração de energia sejam buscadas atualmente. Soma-se a isso uma maior utilização de fontes de energia já consolidadas, como hidráulica e eólica. E também o estudo das células a combustível, que tem se intensificado, na busca de melhor eficiência e aproveitamento de uma maior gama de combustíveis, até mesmo de

combustíveis fósseis, que podem ser utilizados de forma mais eficiente e com menor emissão de poluentes nestes dispositivos.

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos, capazes de converter combustíveis em energia elétrica através de reações eletroquímicas. Podem ser associados a uma “fábrica”, que recebe um combustível e transforma sua energia química em energia elétrica. O processo ocorre de maneira ininterrupto, enquanto houver disponibilidade de combustível para suprir as reações químicas. Esta é a grande diferença entre uma célula a combustível e uma bateria comum, pois a célula a combustível apenas catalisa as reações eletroquímicas e não é consumida durante o processo, ao passo que a bateria é consumida durante o seu processo de produção de energia elétrica [2]. Além disso, as células a combustível não tem seu funcionamento limitado pelo ciclo de Carnot [2,3].

A ideia das células a combustível partiu do princípio de que se poderia produzir energia elétrica através da reação entre hidrogênio e oxigênio, descoberta atribuída ao cientista inglês William Robert Grove, em 1839, quando ele construiu o que se pode dizer ser o primeiro protótipo de célula a combustível, sendo um dispositivo que forçava o reverso de uma eletrólise. Porém, esse fenômeno foi descoberto pouco antes pelo cientista suíço Christian Friedrich Schoenbein, que foi o primeiro a lançar a ideia de produção de energia forçando a reação entre hidrogênio e oxigênio. A ideia foi aperfeiçoada, e novos materiais e formas de gerar energia elétrica foram desenvolvidos até se chegar ao que se conhece hoje [3,4].

Foram desenvolvidos vários tipos de células a combustível, baseados em diferentes materiais e que operam em diferentes faixas de temperatura. Os cinco tipos principais de células a combustível são [2,5,6]:

- Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC, *phosphoric acid fuel cell*): o eletrólito é de ácido fosfórico (90-100%), e opera na faixa de 160-200°C;
- Células a combustível de membrana polimérica (PEMFC, *polymer electrolyte membrane fuel cell*): o eletrólito é uma membrana polimérica, e opera na faixa de 80-90°C;

- Células a combustível alcalina (AFC, *alkaline fuel cell*): o eletrólito é de hidróxido de potássio, e opera na faixa de 60-90°C;
- Células a combustível de carbonato fundido (MOFC, *molten carbonate fuel cell*): o eletrólito é composto por carbonatos de lítio e potássio fundidos, e opera na faixa de 600-800°C;
- Células a combustível de óxido sólido (CaCOS): o eletrólito e os eletrodos são formados por óxidos sólidos e opera a altas temperaturas, entre 600 e 1000°C.

O funcionamento ideal de uma célula a combustível é previsto pela termodinâmica, porém a eficiência real da célula é sempre inferior à ideal, devido às perdas que ocorrem na operação. As principais perdas são para ativação do sistema (devido às reações eletroquímicas), perdas ôhmicas (devido à condutividade iônica e à condutividade eletrônica) e perdas por concentração (devido ao transporte de massa pela célula) [2].

A principal desvantagem das células a combustível é o custo de fabricação e operação. Porém, há muitas vantagens em sua utilização, como a eficiência do sistema, em comparação com outras fontes de energia; simplicidade, já que as células a combustível não apresentam partes móveis; baixas emissões de gases se comparada com outras fontes, e emissão zero no caso do combustível ser o hidrogênio, onde o único subproduto será água; não produzem ruídos, já que não há componentes em movimento [7].

A necessidade de se produzir energia de formas mais sustentáveis e que demandem menos recursos naturais e financeiros tem impulsionado a pesquisa com células a combustível, na busca de se desenvolver novos materiais e/ou aperfeiçoar os já existentes, possibilitando a obtenção de melhores desempenhos na geração de energia, e o desenvolvimento de novos sistemas. As células a combustível de óxido sólido, apesar de operarem em temperaturas muito altas, apresentam vantagens sobre os outros tipos de células a combustível, principalmente porque permitem a utilização de outros combustíveis além do hidrogênio (como hidrocarbonetos, álcoois, etc.), e tem sido as mais estudadas na tentativa de se obter uma configuração ideal que permita a sua utilização em larga escala [3].

3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível de óxido sólido tem sido consideradas nos últimos anos como a fonte de energia do futuro, e por isso tem despertado o interesse dos governos e de grandes empresas, pelo fato de possuir a configuração mais promissora para geração de grandes valores de potência. A utilização em larga escala desses dispositivos depende unicamente da redução de custos e do desempenho dos sistemas. A longo prazo, serão a base de matrizes energéticas baseadas em hidrogênio; a curto prazo, uma maneira mais eficiente e limpa de converter combustíveis fósseis em energia elétrica, minimizando as emissões de gases como o dióxido de carbono [8]. A alta eficiência elétrica de uma CaCOS proporciona uma emissão reduzida de CO_2 por unidade de energia produzida quando utilizando hidrocarbonetos, em comparação com outras fontes de energia [3].

3.3.1 Histórico

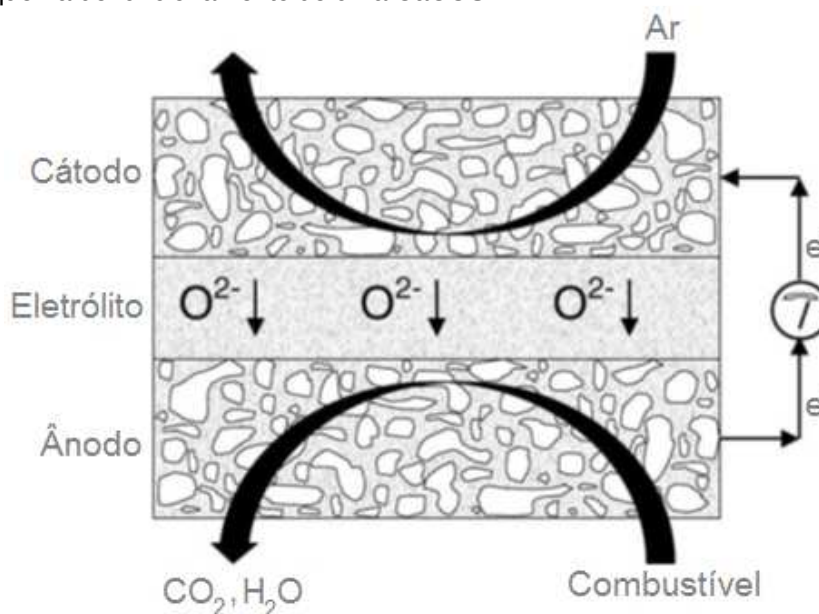
A ideia de células a combustível foi concebida no final do século XIX, quando estavam sendo elaborados muitos estudos utilizando eletrólitos sólidos. O primeiro cientista a propor um eletrólito sólido que atendesse as exigências para utilização em CaCOS foi o alemão Walther Nernst, quando propôs o que se chama de “massa de Nernst”, que consiste num material cerâmico composto por 85% em mol de ZrO_2 e 15% em mol de Y_2O_3 [3].

Com as pesquisas nesta área chegou-se à utilização dos eletrólitos sólidos modernos, compostos principalmente por ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 , entre outros. Esses conhecimentos permitiram a produção das primeiras células a combustível, nas décadas de 50 e 60 do século XX, quando pesquisadores em toda a Europa e nos Estados Unidos propuseram seus modelos de células a combustível; em 1962 foi relatado pela primeira vez o uso de hidrocarbonetos como combustível. Nos anos 80 foram apresentados os primeiros sistemas de células acopladas capazes de produzir altos valores de potência. E foram elaboradas as células a combustível de óxido sólido tidas como estado da arte: compostas por um eletrólito sólido de YSZ, um cátodo de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (chamado LSM) e um ânodo compósito de YSZ/Ni [3,9].

3.3.2 Características Gerais das CaCOS

As CaCOS são dispositivos eletroquímicos formados por um eletrólito sólido e eletrodos (cátodo e ânodo) sólidos, compostos por óxidos; não existem componentes líquidos nem partes móveis na estrutura das células, e geralmente elas operam a altas temperaturas (entre 600 e 1000°C), para favorecer as reações que controlam o processo. Os eletrodos ficam posicionados um de cada lado do eletrólito, e não são consumidos durante a operação da célula; o cátodo mantém contato com ar (fonte de oxigênio) e o ânodo com um combustível [9,10], conforme mostrado na figura 3.3.

Figura 3.3. Esquema de funcionamento de uma CaCOS.

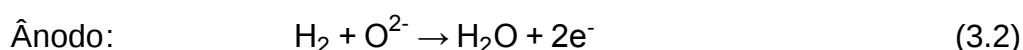
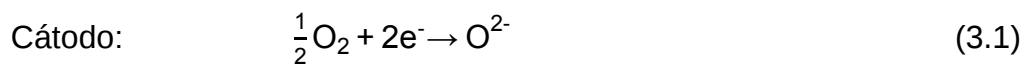


Fonte: [11] GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidations of hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, 216, 2003. 477-486. (Adaptado).

A CaCOS converte a energia das reações eletroquímicas entre um combustível e um gás oxidante, que ocorrem nos eletrodos, em energia elétrica, fornecida para o circuito externo. O funcionamento de uma CaCOS baseia-se no fato de que quando uma molécula de gás oxigênio entra em contato com o cátodo ela recebe elétrons do cátodo, ionizando-se, e torna-se capaz de difundir através do eletrólito, até o outro lado, onde entrará em contato com o ânodo e com o combustível. No anodo ocorre uma reação entre os íons oxigênio e o combustível, gerando subprodutos (água ou dióxido de carbono) que dependem do combustível

utilizado, e elétrons, que são transportados para o circuito externo, fornecendo assim a energia elétrica [9,10].

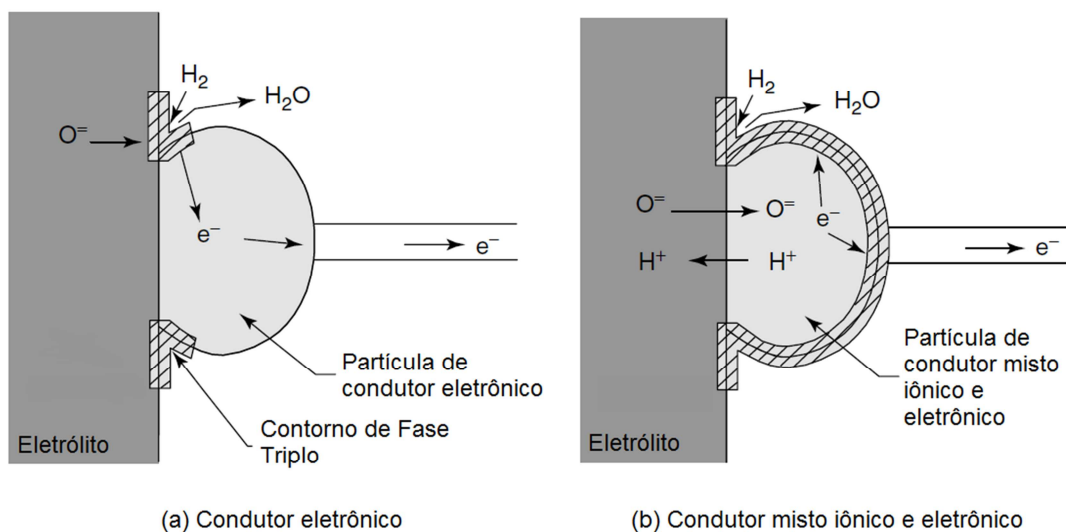
As reações do cátodo e do ânodo de uma CaCOS operando com hidrogênio são [2]:



As CaCOS são capazes de operar com vários combustíveis diferentes, como hidrogênio, hidrocarbonetos, etanol e outros combustíveis que forneçam hidrogênio ao sistema, e, além disso, não necessitam de catalisadores de metais preciosos, como platina. Some-se a isso a geração de maiores valores de potência se comparadas às outras configurações de células a combustível. A principal limitação do uso destes dispositivos é a estabilidade do ânodo (eletrodo em contato com o combustível) na presença dos combustíveis, além do custo de fabricação dos eletrólitos e eletrodos sólidos [2,9].

As reações eletroquímicas ocorrem nos contornos de fase triplos (eletrodo – eletrólito – combustível), para eletrodos condutores eletrônicos. No caso de condutores mistos iônicos e eletrônicos, a região de reação é maximizada, conforme Figura 3.4.

Figura 3.4. Regiões de reação para diferentes tipos de eletrodos: (a) condutor eletrônico, e (b) condutor misto iônico e eletrônico.

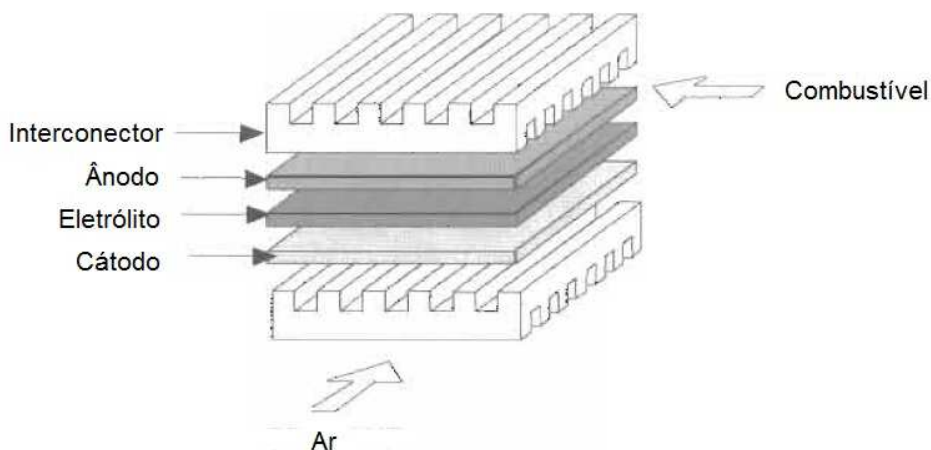


Fonte: [7] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2ª Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. (Adaptado)

Os três componentes principais das CaCOS, eletrólito, cátodo e ânodo, devem atender a alguns requisitos para permitir o funcionamento do sistema que forma a célula. Além deles, ainda compõem uma CaCOS outros dois componentes, que são os seladores e os interconectores.

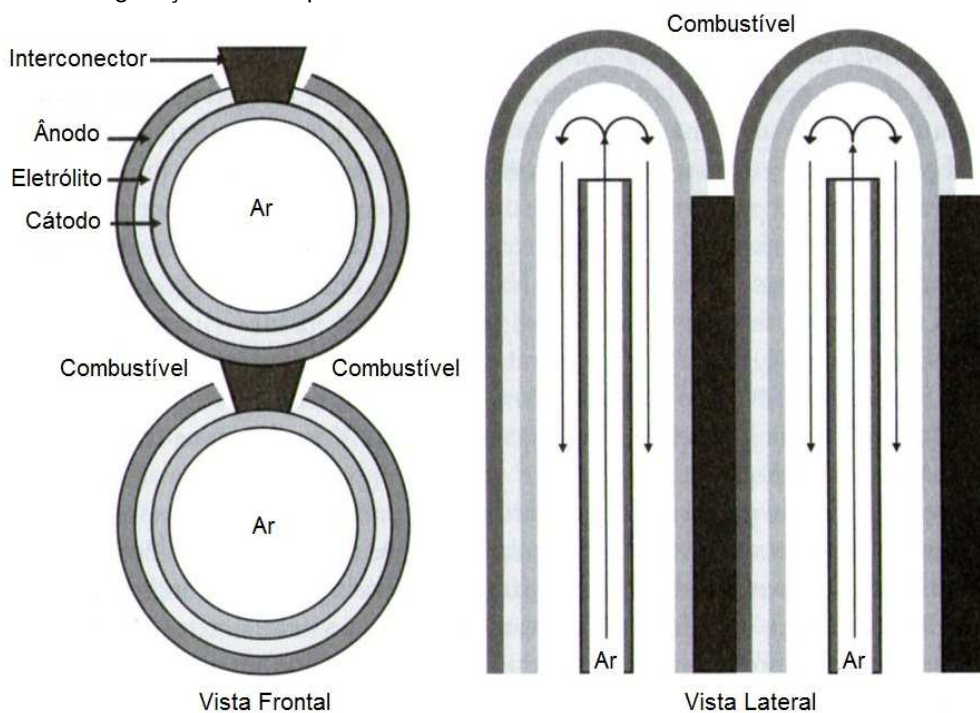
Existem duas configurações principais para a montagem de CaCOS, que são as células planares (Figura 3.5) e tubulares (Figura 3.6).

Figura 3.5. A configuração planar para uma célula a combustível de óxido sólido.



Fonte: [9] SINGHAL, S.; KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford: Elsevier, 2003. p. 198 (Adaptado).

Figura 3.6. A configuração tubular para uma célula a combustível de óxido sólido.



Fonte: [2] O'HAYRE, R. P. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009. p. 335 (Adaptado).

As células planares são capazes de fornecer maiores densidades de potência, porém são mais suscetíveis a falhas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes. Além disso, os interconectores mantêm contato com o combustível e com o oxidante, sendo muito solicitados. Já as células tubulares, conseguem minimizar este efeito, mas fornecem menos energia se comparadas às planares [9].

3.3.3 Eletrólito

O eletrólito deve manter sua integridade e estabilidade tanto em atmosferas oxidantes quanto redutoras, além de manter a separação entre o oxidante e o combustível. Na temperatura de operação, a célula deve apresentar condutividade iônica suficientemente alta para permitir a ocorrência das reações eletroquímicas, além de apresentar uma baixa condutividade eletrônica, para que a corrente elétrica gerada na célula flua para o circuito externo [9,12].

Os eletrólitos de CaCOS devem apresentar algumas características específicas, que são [13]:

- Elevada condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica;
- Estabilidade química na faixa de temperatura e no ambiente de operação;
- Compatibilidade com os outros componentes da célula (principalmente química e mecânica), para evitar bloqueios à difusão dos íons nas interfaces entre estes componentes, além de suportar as tensões geradas pelos ciclos térmicos;
- Ser impermeável à passagem de gases durante a operação.

Há vários materiais utilizados como eletrólitos em CaCOS, sendo o principal deles a YSZ; outros exemplos são SDZ (zircônia dopada com escândio, do inglês *scandium-doped zirconia*) e GDC (céria dopada com gadolínio, do inglês *gadolinium-doped ceria*) [10].

Os eletrólitos de YSZ são os mais estudados e também os mais adequados ao funcionamento das CaCOS. Apresentam cerca de 8% em mol de Y_2O_3 como dopante na estrutura de ZrO_2 . Apresentam estabilidade e inércia química excelente, e um dos maiores valores de tenacidade à fratura de todos os materiais cerâmicos.

Sua condutividade iônica é alta em elevadas temperaturas, e apresenta condutividade eletrônica praticamente nula [2].

Já os eletrólitos de *GDC* apresentam uma condutividade iônica superior àquela apresentada pelo *YSZ*, porém também possuem condutividade eletrônica, o que prejudica o funcionamento da célula [2].

3.3.4 Cátodo

O cátodo é a interface entre o eletrólito e o oxidante (ar,oxigênio). As principais características que um cátodo deve apresentar são [2,9]:

- Possuir condutividade eletrônica ou mista (eletrônica e iônica);
- Apresentar atividade catalítica elevada para reduzir o oxigênio;
- Ser compatível com os outros componentes da célula;
- Ser estável na faixa de temperatura de operação;
- Ser poroso, para permitir que o oxidante chegue aos contornos de fase triplos oxidante/eletrodo/eletrólito, lugares estes preferenciais para ocorrência das reações eletroquímicas;
- Possuir boa resistência mecânica, para resistir aos ciclos térmicos durante a operação da célula.

Os primeiros cátodos eram feitos de platina, mas hoje usa-se materiais cerâmicos com estrutura perovisquita, geralmente contendo lantânio em sua composição, sendo o exemplo mais comum o LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) [12]. Os cátodos de CaCOS geralmente são materiais cerâmicos, porque o ambiente a que estão expostos é oxidante, além de estar sujeito a altas temperaturas, então um catalisador metálico não se mostra adequados [2].

3.3.5 Ânodo

O ânodo de uma CaCOS é a interface entre o combustível e o eletrólito. Da mesma forma que o cátodo, o ânodo deve apresentar estabilidade no meio em que opera, sendo esta uma condição mais crítica já que este componente está em contato direto com o combustível [9], além de apresentar compatibilidade com os

demais componentes. As principais características que devem ser apresentadas pelo ânodo são [2,9,13]:

- Possuir condutividade eletrônica ou mista (eletrônica e iônica);
- Ser poroso a fim de possibilitar a difusão do combustível, para que este atinja a região de interface ânodo/eletrólito;
- Remover os subprodutos das reações eletroquímicas;
- Fornecer ao circuito externo os elétrons provenientes das reações;
- Ter estabilidade na faixa de temperatura de operação da célula, e na presença dos combustíveis, principalmente quando estes contém carbono e enxofre;
- Ser mecanicamente resistente, para resistir aos ciclos térmicos severos durante a operação.

Vários materiais já foram pesquisados para utilização como ânodos de CaCOS, mas o mais eficiente é um compósito metal/cerâmica (cermeto) composto de YSZ + Ni (zircônia estabilizada com ítria mais níquel), sendo um esqueleto de YSZ porosa em cujos poros estão partículas de Ni metálico. A YSZ tem a função de impedir a sinterização do metal durante o processo; este, por sua vez, é responsável pela catálise das reações eletroquímicas e pelo transporte eletrônico do eletrodo para o circuito externo [9,12,13]. Os ânodos, escopo deste trabalho, são discutidos em mais detalhes na próxima seção.

3.3.6 Interconectores e Seladores

Outros dois componentes que formam a CaCOS são os interconectores e os seladores.

Os interconectores são utilizados em sistemas de células a combustível, sendo a junção entre as células unitárias (cátodo/eletrólito/ânodo). Dessa forma, os interconectores estão em contato com um cátodo e um ânodo, e são submetidos tanto à atmosfera oxidante do cátodo quanto à atmosfera redutora do ânodo. Assim, a principal característica que deve ser apresentada por este componente é uma alta estabilidade tanto em meios redutores quanto oxidantes, e a compatibilidade térmica com os eletrodos [14]. Os materiais mais estudados para fabricação do interconector

para CaCOS são cromitas de terras raras, como lantânio (LaCrO_3) e ítrio (YCrO_3), que apresentam estrutura perovskita, e tem como características boa condutividade eletrônica, estabilidade tanto em atmosfera redutora (combustível) quanto oxidante, e compatibilidade com os outros componentes [14,15]. Também são usados como interconectores ligas metálicas à base de cromo, que apresentam algumas vantagens, como melhor condutividade elétrica e impermeabilidade ao oxigênio; além disso, apresentam condutividade térmica mais elevada, o que diminui as tensões térmicas. Porém, seu alto coeficiente de expansão térmica ainda limita seu uso como interconector [2].

Os seladores são responsáveis por encapsular o sistema de células unitárias, sendo responsáveis por manter o sistema fechado e impedir perda de corrente elétrica para o ambiente externo e curtos-circuitos. Para isso, é necessário que seja um isolador elétrico. Deve apresentar compatibilidade térmica e química com os outros componentes, além de ser estável na presença do oxidante e do combustível; e também não deve molhar os outros componentes, para garantir que não seja infiltrado nos eletrodos porosos. Entre os materiais usados para seladores, estão cermetos, vidros e vitrocerâmicas; um agravante da utilização de materiais baseados em vidros é a presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que podem migrar para os eletrodos ou eletrólito em altas temperaturas [2,12].

A dificuldade de se obter materiais estáveis para os seladores acaba dificultando sua utilização, além disso, o uso de configurações tubulares para CaCOS está colocando os seladores em desuso [15].

3.4 ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

O ânodo, escopo deste trabalho, é um dos componentes mais solicitados de uma CaCOS. Por manter contato com o combustível, deve apresentar as condições de estabilidade e compatibilidade já comentadas na seção anterior, combinando boa atividade catalítica com condutividade elétrica.

A atividade catalítica é fundamental porque propicia as reações de oxidação do combustível com os íons oxigênio (O^{2-}) que chegam do eletrólito. A condutividade elétrica deve ser de forma mista, iônica e eletrônica; iônica para que os íons oxigênio cheguem ao ânodo para a reação com o combustível, e eletrônica para que os elétrons resultantes da reação sejam destinados ao circuito externo. Além disso,

este eletrodo deve ser poroso, para que seja facilitada a entrada do combustível e a eliminação de subprodutos da reação [9].

Muitos materiais já foram testados para utilização como ânodo em CaCOS, incluindo metais como platina e níquel. Porém foram encontrados muitos problemas, principalmente porque a platina não mantinha sua integridade nas condições de operação da célula, sofrendo descamação durante o processo; e o níquel sofria sinterização de suas partículas nas altas temperaturas de operação da célula, impedindo a chegada do combustível nos sítios de reação, causando a perda de desempenho do sistema [9].

Neste caso, foi proposta como solução a mistura entre níquel metálico e YSZ, formando um cermeto (compósito cerâmica-metal). Essa configuração consegue suprir a maioria dos requisitos mencionados na seção 3.3.5, porque a mistura de Ni e YSZ minimiza o efeito da sinterização das partículas de níquel, mantendo o desempenho da célula durante a operação, além de que fornece a condutividade eletrônica (Ni) e iônica (YSZ). Como são imiscíveis, a estabilidade é garantida mesmo em altas temperaturas na atmosfera redutora a que o ânodo é submetido. A condutividade deste material está intrinsecamente ligada ao teor de níquel presente, já que a YSZ não apresenta condutividade eletrônica [16].

As principais limitações deste eletrodo são: o coqueamento (deposição de carbono proveniente dos combustíveis) sobre as partículas de níquel, a coalescência das partículas de Ni e a oxidação do Ni, causando uma diminuição dos contornos de fase triplos, diminuindo a condutividade iônica e eletrônica e, conseqüentemente, prejudicando a eficiência da célula [2,3,9,17].

Outros fatores limitantes no uso do cermeto Ni/YSZ são a baixa compatibilidade com o eletrólito devido à presença de grande quantidade de níquel (acima de 40% em volume), além da baixa tolerância do níquel ao enxofre, que está presente nos combustíveis fósseis. Nas altas temperaturas de operação o enxofre reage com o níquel formando sulfetos, o que degrada o eletrodo e causa a perda do desempenho do sistema [3,18].

Alguns materiais foram estudados como substitutos para o níquel, como o cobalto e o rutênio. O cobalto apresenta resistência ao enxofre muito maior que o níquel, fazendo com que o sistema permaneça funcional por um período maior de tempo. Já o rutênio apresenta ponto de fusão de 2310°C contra 1453°C do níquel, o que minimiza o efeito de sinterização das partículas; além disso, o rutênio apresenta

deposição de carbono negligenciável sobre suas partículas. A principal limitação ao uso destes metais é o seu elevado custo, o que acaba por inviabilizar sua utilização em larga escala [16,19].

Outros cermetos foram estudados para utilização como ânodos, como Ni/RDC (níquel e céria dopada com terras raras, do inglês *rare-earth doped ceria*; R pode ser samário, gadolínio, ítrio, entre outros elementos de terras raras). Este material tem a mesma estrutura que o YSZ, apresentando condução iônica, além de condução eletrônica devido à presença de pares $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ [20]. Foi demonstrado que o ânodo Ni/GDC (níquel e céria dopada com gadolínio, do inglês *gadolinia-doped ceria*) é capaz de prevenir o coqueamento sobre o ânodo, mantendo o desempenho da célula estável, e, além disso, é capaz de operar satisfatoriamente utilizando metano como combustível [2,21,22].

Na tentativa de obter novos materiais para utilização como ânodos de CaCO_3 que apresentassem estabilidade, desempenho, baixo custo e compatibilidade com os demais componentes foram estudados vários outros tipos de materiais, entre eles os condutores mistos iônicos e eletrônicos como as cerâmicas com estrutura perovisquita.

A escolha de materiais com estrutura perovisquita deve-se ao fato de que esta estrutura apresenta vacâncias de oxigênio, além de que quando é formada por elementos metálicos com valências mistas ela apresenta condutividade eletrônica. Na estrutura básica, ABO_3 , a perovisquita apresenta um metal terra rara ou alcalino terroso na posição A, e um metal de transição na posição B [20]. Alguns requisitos devem ser atendidos para que a estrutura perovisquita possa ser utilizada [20]:

- O metal de transição deve ser apenas parcialmente reduzido na atmosfera redutora do ânodo, para que exista a diferença de valência que propiciará a condutividade eletrônica;
- A atividade catalítica deve facilmente permitir a saída do produto oxidado e rapidamente preencher os sítios reativos para uma nova reação;
- A expansão térmica do ânodo deve ser compatível com a do eletrólito.

Várias são as possibilidades para as estruturas perovisquitas, e a facilidade de formação de soluções sólidas permite que a composição destes materiais seja manipulada para aperfeiçoar as propriedades dos ânodos.

Uma das composições mais estudadas atualmente é a estrutura perovisquita proposta por Tao e Irvine [23], com composição $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, que apresenta desempenho comparável ao cermeto Ni/YSZ operando com hidrogênio como combustível, e é capaz de operar utilizando outros combustíveis, como o metano, sem sofrer os efeitos do coqueamento [23,24,25]. Porém, foi demonstrado que esta estrutura não é estável na presença de impurezas contendo enxofre, e em atmosferas redutoras apresenta baixa condutividade eletrônica [26].

Huang et al. propuseram a composição $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, e verificaram que esta estrutura apresenta boa tolerância ao enxofre, além de apresentar bom desempenho utilizando hidrogênio e metano como combustíveis. Esta composição pode ser a primeira a ser capaz de operar de forma satisfatória utilizando gás natural como combustível [27].

Composições que contêm titânio têm sido estudadas porque os pares $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ são estáveis o suficiente para serem mantidos nas condições redutoras do ânodo. A estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ apresenta excesso de oxigênio, possuindo poucas vacâncias de oxigênio para a condução iônica; porém devido aos pares $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ apresenta ótima condutividade eletrônica [28,29]. Porém, estas composições não apresentam desempenho satisfatório. Por isso, Ruiz-Morales et al. propuseram a substituição de Ti por Ga e Mn, para que aumentasse a quantidade de vacâncias de oxigênio na estrutura, o que garantiu alto desempenho do sistema utilizando hidrogênio e metano como combustíveis [30].

Grieco et al. estudaram a possibilidade de utilização de $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ para produção de catalisadores para craqueamento de alcatrão, e mostraram que a estrutura se manteve estável na presença de compostos como naftaleno, fenol e hexadecano [31].

Grieco, Gervasio e Baldi determinaram que após utilização destes catalisadores durante centenas de horas não foi verificado coqueamento, e as análises de difração de raios x mostraram que a estrutura perovisquita dos catalisadores estava intacta [32]. Com relação à formação da fase perovisquita, estes autores determinaram que a temperatura ideal para o processo é 850°C , já que abaixo disso não se verifica a formação da fase perovisquita [32].

Zhang et al. estudaram a estrutura perovisquita com composição $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0,1-1,0$), e mostraram que o aumento do teor de níquel favorece a formação de íons Cr^{4+} , o que aumenta a condutividade do sistema [33].

Heidi et al. determinaram que a condutividade elétrica do sistema LaCrO_3 aumenta com a substituição de Cr por Ni, passando de um material com comportamento semicondutor para um material com comportamento condutor, sendo isso causado pela presença de íons Ni^{3+} [34]. Esse aumento de condutividade também foi mostrado por Sfeir et al. em seus estudos com CaCOS operando diretamente com metano (CH_4), mostrando que a substituição de Cr por Ni permite utilizar hidrocarbonetos como combustíveis [35]. Nesse mesmo estudo, foi demonstrado que houve baixa incidência de coqueamento sobre o eletrodo, confirmando a possibilidade de utilização destes catalisadores como ânodo [35].

Para o sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, Vert et al. concluíram que baixos teores de níquel já são suficientes para aumentar consideravelmente a condutividade do sistema, aumentando o desempenho da célula [36].

Yang estudou o comportamento do sistema $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ através de análise estrutural pelo método de Rietveld, e determinou que a estrutura desta perovisquita é ortorrômbica para $x=0,5$ [37].

De acordo com Stojanović et al., materiais com estrutura perovisquita com composição $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ produzidos através do método Pechini apresentam área superficial específica na faixa de $2\text{-}9\text{m}^2/\text{g}$ e são monofásicas, com estrutura ortorrômbica. Além disso, não apresenta redução do níquel para níquel metálico em temperaturas abaixo de 900°C quando em atmosfera redutora [38]. A estrutura obtida apresenta alta atividade catalítica, ao passo que preserva a estabilidade em atmosfera redutora inerente da estrutura LaCrO_3 [39].

3.5 MÉTODO PECHINI

O método Pechini foi desenvolvido por Maggio P. Pechini em 1967 [40], consistindo na obtenção de pós cerâmicos através de precursores poliméricos. Originalmente, Pechini utilizou um ácido alfa-hidroxicarboxílico (como o ácido cítrico), que age como quelante de cátions metálicos (provenientes de sais como nitratos, carbonatos, etc.). Quando em presença de um poliálcool (como o etilenoglicol), estes quelatos reagem formando ésteres orgânicos e água como subproduto. Durante o aquecimento da amostra, ocorre uma reação de poliesterificação formando um sal homogêneo, composto de uma matriz orgânica com os cátions metálicos finamente e homogeneamente distribuídos através dela.

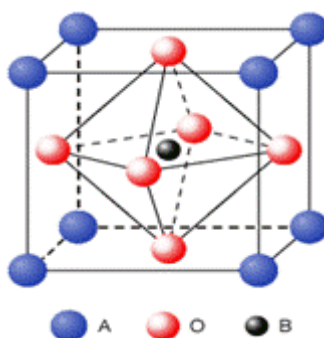
Os solventes são eliminados, bem como gases residuais, e o resultado é uma resina polimérica intermediária. Após calcinação, a fração polimérica é eliminada, resultando no composto desejado [40].

São encontradas na literatura diversas variações do método Pechini dependendo do material a ser sintetizado, mas a sua grande utilização deve-se ao fato de possibilitar a obtenção de partículas muito finas e com alta pureza, já que são utilizadas matérias primas sintéticas.

3.6 ESTRUTURA PEROVISQUITA

A estrutura perovisquita (ABO_3) é aquela apresentada pelos materiais cerâmicos que cristalizam na mesma forma da apresentada pelo titanato de cálcio, $CaTiO_3$, mineral que leva o nome perovisquita. Esta estrutura é a preferencial quando os cátions A e B diferem muito em tamanho, o que dificulta a cristalização em outras estruturas. A estrutura pode ser considerada como derivada da estrutura cúbica de face centrada, não sendo CFC verdadeira. O cátion A, maior, ocupa os vértices, apresentando coordenação dodecaédrica, o oxigênio ocupa os centros das faces e o cátion B, menor, ocupa o interstício octaedral no centro da célula, apresentando coordenação hexaédrica [25,41]. A estrutura básica da perovisquita é apresentada na Figura 3.7.

Figura 3.7. Estrutura básica da perovisquita.



Fonte: [42] VARGAS, R. A. et al. Síntese e Caracterização dos Pós de $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. **Matéria**, 12, 2007. 8-21.

Entre os vários materiais que apresentam grande diferença de raios atômicos e se cristalizam na estrutura perovisquita estão o titanato de bário

(BaTiO_3), zirconato de chumbo (PbZrO_3), e outros como LaGaO_3 , LaCrO_3 e LaNiO_3 [41].

Entre as principais características das estruturas perovisquita, está o fato de que os metais de transição apresentam vários estados de oxidação, o que permite a condutividade eletrônica, e a substituição de elementos na estrutura, que cria as vacâncias de oxigênio que propiciam a condução iônica. As perovisquitas também podem apresentar transformações polimórficas, como por exemplo, a transformação polimórfica deslocativa cúbica-tetragonal do BaTiO_3 , o que garante algumas propriedades específicas e de grande interesse tecnológico [41]. Além disso, alguns compostos com estruturas derivadas da perovisquita, como o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ apresentam o fenômeno da supercondutividade, com grande interesse tecnológico [25].

3.7 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA MISTA IÔNICA E ELETRÔNICA

A condutividade elétrica em alguns materiais cerâmicos pode ser uma associação entre condutividade eletrônica e condutividade iônica. Assim, estes materiais são chamados de condutores mistos iônicos e eletrônicos.

A condutividade elétrica é definida como o fluxo de carga elétrica por um campo elétrico unitário. No caso da condução eletrônica, os portadores de carga são os elétrons, que se movimentam através de buracos eletrônicos provocados pela solução sólida de íons com diferentes valências. Já para a condução iônica, os portadores de carga são íons que se movimentam através de vacâncias na estrutura, causadas por impurezas na forma de solução sólida [41].

Como envolve o transporte de íons, a condutividade iônica está diretamente ligada à difusão, dependendo da difusividade do íon portador de carga pela estrutura [41]. Por isso, os condutores iônicos operam em temperaturas mais elevadas, para maximizar a taxa de difusão dos portadores de carga, aumentando a condutividade iônica do sistema.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de pós cerâmicos com composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, por métodos químicos baseados no método Pechini. A Tabela 4.1 mostra os reagentes utilizados para produção dos pós.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados para síntese dos pós com composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$.

Reagente	Marca	Fórmula	Pureza
Nitrato de lantânio hexahidratado	VETEC	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%
Nitrato de cromo nonahidratado	VETEC	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%
Nitrato de níquel hexahidratado	VETEC	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%
Etilenoglicol P. A.	VETEC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5%
Ácido cítrico mono-hidratado	BIOTEC	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%

Fonte: Autor.

Foram utilizadas duas variações do método Pechini para produção das resinas, um sem utilização de água durante o processo (método 1), e outro utilizando água como solvente para facilitar a dissolução dos reagentes (método 2).

4.1 MÉTODO 1

Neste método foram utilizadas quantidades estequiométricas dos reagentes da Tabela 4.1. Para resultar em 1g de pó com a composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, foram utilizados 1,775g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,820g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,596g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,273g de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (etilenoglicol) e 0,861g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ácido cítrico mono-hidratado). Não foi utilizada água como solvente durante o processo. Os nitratos foram dissolvidos no etilenoglicol, e após isso foi adicionado o ácido cítrico para a formação da resina. O sistema foi mantido sob agitação por um agitador magnético durante todo o processo, e foi submetido a aquecimento até cerca de 80°C.

4.2 MÉTODO 2

Neste método foram utilizadas quantidades estequiométricas dos reagentes da tabela 4.1. Para resultar em 1g de pó com a composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, foram utilizados 1,775g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,820g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,596g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,273g de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (etilenoglicol) e 0,861g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ácido cítrico mono-hidratado). Foi adicionada água como solvente durante o processo, com uma inversão na ordem de colocação dos reagentes. Os nitratos foram dissolvidos em 20mL de água, e então foi adicionado e dissolvido o ácido cítrico. Após isso, foi colocado o etilenoglicol para a formação da resina. O sistema foi mantido sob agitação por um agitador magnético durante todo o processo, e foi submetido a aquecimento até cerca de 80°C.

4.3 SECAGEM E DESAGLOMERAÇÃO DAS RESINAS

Após a produção das resinas, estas foram mantidas em estufa na temperatura de 100°C por 24 horas. Após secas, as resinas foram desaglomeradas com almofariz e pistilo de ágata antes de serem submetidas à calcinação, para eliminação da fase orgânica.

4.4 CALCINAÇÃO DAS RESINAS

As resinas secas e desaglomeradas foram submetidas à calcinação para eliminação da fase polimérica proveniente do processo de síntese.

Foram utilizadas inicialmente quatro temperaturas para realizar a calcinação:

- Calcinação até a temperatura final de 300°C, utilizando rampa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 2 horas na temperatura final;
- Calcinação até a temperatura final de 600°C, utilizando rampa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 2 horas na temperatura final;
- Calcinação até a temperatura final de 700°C, utilizando rampa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 2 horas na temperatura final;

- Calcinação até a temperatura final de 850°C, utilizando rampa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 2 horas na temperatura final;

As amostras foram calcinadas em cápsulas de porcelana, e em todos os casos o resfriamento foi executado naturalmente com o desligamento da mufla.

Para a temperatura de calcinação de 850°C, foram adotados mais dois procedimentos para a calcinação, onde foi alterado o tempo de permanência na temperatura final:

- Calcinação até a temperatura final de 850°C, utilizando taxa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 4 horas na temperatura final;
- Calcinação até a temperatura final de 850°C, utilizando rampa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 6 horas na temperatura final.

Foi ainda realizado outro processo de calcinação, na temperatura de 400°C:

- Calcinação até a temperatura final de 400°C, utilizando rampa de aquecimento de 2°C por minuto, e patamar de 6 horas na temperatura final;

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

Foi realizada a caracterização das resinas para verificar as propriedades das mesmas com relação aos tipos de ligações químicas presentes, e o comportamento das mesmas quando submetidas a aquecimento.

4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é a quantificação do comprimento de onda e da intensidade da absorção de radiação infravermelha de uma amostra. Cada tipo de ligação química apresenta valores típicos de absorção, sendo esse o principal uso da técnica, que é determinar moléculas orgânicas e organometálicas através dos movimentos de rotação e vibração de seus átomos.

A técnica consiste na passagem de um feixe monocromático de luz infravermelha através da amostra, coletando os dados de absorção na faixa de comprimentos de onda de interesse. Para tratamento destes dados utiliza-se a transformada de Fourier, obtendo-se um interferograma que mostra as interações detectadas na amostra [43].

As resinas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho para verificar as ligações químicas presentes, utilizando uma proporção de 2% de resina com relação ao sal KBr (brometo de potássio). Estas análises foram realizadas no equipamento Thermo Electron Corporation, modelo Nicolet 4700 Ft-IR, utilizando intervalo de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, resolução de 2cm^{-1} e número de varreduras igual a 32.

4.5.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

A análise térmica diferencial (ATD ou DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*) é uma técnica na qual a amostra e um material de referência são submetidos a um programa controlado de aquecimento, onde são detectadas as diferenças de temperatura entre amostra e referência. Quando ocorrem diferenças de temperatura, isto significa que ocorreu alguma alteração física ou química na amostra. Estas alterações podem ser exotérmicas, caracterizadas por uma temperatura da amostra maior que a temperatura da referência, ou endotérmicas, quando a temperatura da amostra é menor que a da referência. No diagrama obtido estas alterações apresentam-se na forma de picos. A ATD é muito importante para detectar, por exemplo, mudanças de fase [44].

A termogravimetria (TG) caracteriza-se pela medida da variação de massa de uma amostra enquanto esta é submetida a um aquecimento controlado. Pelas variações de massa da amostra pode-se determinar variações, como por exemplo, liberação de compostos voláteis, decomposição de materiais e corrosão [45].

As resinas foram submetidas aos ensaios de DTA e TG, para verificar o comportamento térmico das resinas, e as regiões de maior eliminação de orgânicos, além de verificar a influência do método utilizado (1 e 2) nas propriedades das resinas. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10°C por minuto até a temperatura final de 1000°C , utilizando como atmosfera no equipamento o ar sintético. A escolha de ar sintético foi para simular condições mais próximas do processo de calcinação,

realizado em atmosfera de ar. Estas duas análises foram realizadas utilizando o equipamento TA Instruments SDT-2960 DSC/TGA Simultâneo.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Os pós calcinados foram caracterizados visando avaliar a sua estrutura cristalina, sua densidade e área superficial específica, composição química e avaliação de propriedades elétricas, através das técnicas seguintes.

4.6.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho dos pós foi realizada para verificar a eliminação da fase orgânica das resinas pelo processo de calcinação. Foi utilizada uma proporção de 2% de pó em relação ao sal KBr (brometo de potássio). O equipamento utilizado foi o *Thermo Electron Corporation*, modelo Nicolet 4700 Ft-IR, utilizando intervalo de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, resolução de 2cm^{-1} e número de varreduras igual a 32.

4.6.2 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x

A técnica de difração de raios x teve sua origem quando von Laue, em 1912, descobriu que um feixe de raios x podia ser difratado por um cristal, e a maneira como ocorria essa difração revelava a estrutura do cristal [46].

O feixe de raios x é produzido na fonte de raios x, que consiste numa câmara a vácuo onde é posicionado numa extremidade um filamento de tungstênio (cátodo), e na outra extremidade um alvo de metal (ânodo). Com a passagem de uma corrente elétrica no filamento, este fica incandescente e passa a emitir elétrons, que são acelerados por uma grande diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, e acabam colidindo-se contra o alvo metálico. Dessa forma, os elétrons emitidos conseguem arrancar elétrons das camadas mais internas do alvo, induzindo a transição eletrônica para que sejam ocupadas estas posições mais internas (de menor energia). Os átomos que vão para estas camadas mais internas emitem raios X, que saem da câmara através de uma janela e são utilizados na análise dos materiais [46].

Dois tipos de raios x são produzidos na fonte de raios x. O raio x contínuo, ou *bremssstrahlung*, do alemão, é aquele que é emitido sem ocorrer a colisão com um elétron do ânodo, sendo emitido apenas devido à desaceleração ou mudança de trajetória do elétron que saiu do cátodo. Já o raio x característico é aquele específico para as transições eletrônicas do material do ânodo [47].

Após a geração dos raios x, a análise se procede geralmente utilizando o difratômetro de raios x, que detecta eletronicamente os planos e ângulos de incidência de raios x que satisfazem a Lei de Bragg (equação 4.1), que é tida como base para o ensaio.

$$n.\lambda=2.d.\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

Muitas outras informações podem ser obtidas através da difração de raios x, como tamanho médio de cristais, cristalinidade, parâmetros de rede e simetria de células unitárias e quantidade de cada fase presente numa mistura.

Os pós foram analisados por difração de raios x para verificação de sua estrutura cristalina e avaliação das fases presentes, utilizando um difratômetro de raios x Shimadzu XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,54060\text{\AA}$. Foi utilizada velocidade do goniômetro de 2° por minuto, na faixa de 5 a 90°.

4.6.3 Medidas de Densidade e Área Superficial Específica

A densidade dos pós foi determinada pela técnica da picnometria a hélio. Esta técnica consiste na determinação do volume de um sólido através da variação de pressão de um gás numa câmara de volume conhecido. O gás utilizado foi o hélio porque fornece maior precisão das medidas, já que seus átomos são muito pequenos, penetrando facilmente nos poros da amostra, além de ser inerte. Através do volume da amostra, calculou-se a densidade do sólido [48].

Para determinação da área superficial específica foi utilizado o método BET. O nome BET vem dos autores que desenvolveram a técnica, Brunauer, Emmet e Teller. A técnica consiste na adsorção física de um gás inerte (por exemplo, o N_2) sobre um material sólido, em baixas temperaturas. Através da equação de BET (equação 4.2), e utilizando a equação dos gases ideais, pode-se determinar o volume e a quantidade de moléculas adsorvidas sobre o sólido, e consequentemente a sua área superficial específica [49].

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1) \cdot p}{C \cdot V_m \cdot p_0} \quad (4.2)$$

A densidade dos pós foi determinada num picnômetro a hélio Quantachrome Corporation Ultrapycnometer 1000, utilizando como gás o hélio, e realização de 10 medidas para obtenção de uma média dos resultados.

A área superficial específica foi determinada pela isoterma BET utilizando um equipamento Quantachrome Corporation NOVA 1200 e o software Quantachrome Corporation NOVA Enhanced Reduction Software 2.13. Foi utilizado o gás N₂ para a adsorção sobre a amostra, e nitrogênio líquido para resfriamento à baixas temperaturas.

4.6.4 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV, ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) tem seu funcionamento baseado nas interações de uma amostra com um feixe de elétrons. Um filamento, geralmente de tungstênio, é aquecido a altas temperaturas pela passagem de uma corrente elétrica, e emite elétrons. Estes elétrons são colimados em um feixe e acelerados até a amostra. Lá, o feixe interage com a amostra, e os sinais desta interação são detectados, formando as imagens. Os sinais utilizados são os de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios x. O feixe faz varreduras sobre a amostra, e cada ponto varrido gera um par x,y, que é utilizado para projetar a imagem numa tela [50].

O microscópio eletrônico de varredura é capaz de obter imagens com alto aumento e alta resolução. Podem ser observados vários aspectos da microestrutura do material, como microtrincas, poros, fases presentes, tamanho de grãos, entre outros, o que justifica a ampla utilização deste equipamento em pesquisa de materiais.

A microscopia eletrônica de varredura foi conduzida num microscópio Shimadzu SSX-550. As amostras de pós calcinados foram preparadas através da adesão do pó sobre uma fita dupla face condutora colada a um porta amostras metálico, sendo este conjunto submetido à deposição de uma camada de metal (no caso ouro) para tornar a superfície condutora e possibilitar a observação. Este

procedimento de recobrimento foi realizado num equipamento de recobrimento a plasma Shimadzu IC-50.

4.6.5 Microanálise por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios x

A espectrometria de energia dispersiva de raios x (EDS, do inglês *Energy-Dispersive X-ray Spectrometry*) é uma técnica utilizada conjuntamente com o MEV. Consiste na detecção do sinal de raios x gerado da interação do feixe de elétrons com a amostra, através de um detector de raios x acoplado ao microscópio. Ele quantifica a energia associada aos fótons de raios x detectados, que são característicos para cada elemento. Isto permite a identificação dos elementos que compõem a amostra [50].

O EDS foi realizado num equipamento acoplado ao microscópio Shimadzu SSX-550. As análises foram realizadas juntamente com as observações em MEV, utilizando as mesmas amostras.

4.7 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram preparados corpos de prova com os pós calcinados para verificação de seu comportamento. Foram realizadas medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando o princípio de Arquimedes, além de análises de difração de raios x, MEV, EDS, espectroscopia de impedância e porosimetria de mercúrio.

4.7.1 Produção dos Corpos de Prova

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas. Primeiramente, foram compactadas utilizando um molde cilíndrico de 13mm de diâmetro e pressão de compactação de 500MPa. A prensagem ocorreu numa máquina universal de ensaios Shimadzu AG-I 300kN. A pressão mostrou-se excessiva, visto que ocorreu laminação em todas as pastilhas preparadas. Por este motivo, a pressão de compactação foi gradativamente reduzida para evitar a laminação, sendo que para o molde de 13mm só foi possível eliminar esse efeito com a pressão de 50MPa. Esta foi, então, a pressão utilizada inicialmente.

Foram preparados corpos de prova das três condições de calcinação escolhidas (temperatura de 850°C e tempos de 2, 4 e 6 horas), que foram submetidos à sinterização. Devido à baixa pressão de compactação, a resistência mecânica a verde das pastilhas foi muito baixa, dificultando manuseio e as medidas das dimensões antes da sinterização.

Num segundo momento foi utilizado outro molde cilíndrico, com 6mm de diâmetro, com o qual foi possível produzir as pastilhas utilizando a pressão de compactação de 500MPa sem ocorrência da laminação. Dessa forma, as pastilhas apresentaram melhor resistência mecânica a verde, com maior facilidade de manuseio.

Para facilitar a identificação, os corpos de prova sinterizados foram identificados com a seguinte nomenclatura: condição de sinterização, seguida pela pressão de compactação e pelo tempo de calcinação do pó. As condições de sinterização foram as descritas na seção 4.7.1; as pressões de compactação foram de 50MPa, 500MPa e 600MPa; e os tempos de calcinação 2 horas, 4 horas e 6 horas.

As amostras foram então sinterizadas, utilizando os seguintes procedimentos de queima:

- 2 patamares: Aquecimento até 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 5 minutos; seguido de resfriamento até 1300°C, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 120 minutos; e o resfriamento até a temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto.
- 1300°C: Aquecimento até 1300°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 2 horas; seguido de resfriamento até a temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto.
- 1500°C: Aquecimento até 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 2 horas; seguido de resfriamento até a temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto.
- 1550°C: Aquecimento até 1550°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 2 horas; seguido de resfriamento

até a temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto.

- 1600°C: Aquecimento até 1600°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 2 horas; seguido de resfriamento até a temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto.
- 3 patamares: Aquecimento até 850°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, e tempo de permanência de 6 horas; novo aquecimento até 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto; seguido de resfriamento até 1300°C, com taxa de resfriamento de 5°C por minuto e permanência de 2 horas; finalizando com resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de 5°C por minuto.

A sinterização na temperatura de 1600°C foi realizada somente para as amostras preparadas com pós calcinados a 850°C por 6 horas. E a sinterização com três patamares foi realizada somente para o pó calcinado a 400°C.

Todas as sinterizações foram realizadas utilizando um forno box Lindberg Blue 1650°C.

4.7.2 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes

As propriedades físicas dos corpos de prova (porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente) foram determinadas através das equações (4.3), (4.4) e (4.5).

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (4.3)$$

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4.4)$$

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_{H_2O} \times 100 \quad (4.5)$$

Onde:

PA(%): porosidade aparente;

AA(%): absorção de água;

DA(%): densidade aparente (em g/cm³);

m_u: massa do corpo úmido;

m_s: massa do corpo seco;

m_i: massa do corpo imerso em água;

ρ_{H₂O}: densidade da água.

4.7.3 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x

As amostras sinterizadas foram analisadas por difração de raios x utilizando um difratômetro de raios x Shimadzu XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(Cu) = 1,54060\text{\AA}$. Foi utilizada velocidade do goniômetro de 2° por minuto, na faixa de 5 a 90° . Foi também realizado ensaio dos pós calcinados a 850°C por 2 horas e 6 horas utilizando varredura na faixa entre 20° e 80° , com velocidade de 2° por minuto.

4.7.4 Preparação de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura

Para serem submetidas à microscopia eletrônica de varredura, foi necessário o preparo das pastilhas sinterizadas. Elas foram embutidas em resina de poliéster, e após a cura da resina foram lixadas com lixas 80, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento, foram polidas com uma suspensão de alumina. Terminado o preparo da superfície, as amostras foram limpas em um equipamento de ultrassom, para eliminação de resíduos do lixamento e polimento, e então desembutidas.

Procedeu-se então ao ataque térmico das amostras. Foi utilizada uma temperatura de ataque 50°C abaixo da temperatura de sinterização, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C por minuto, no mesmo forno utilizado para as sinterizações.

4.7.5 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada num microscópio Shimadzu SSX-550. As amostras sinterizadas foram acopladas a um porta-amostras metálico através de uma fita dupla face condutora, sendo este conjunto submetido à deposição de uma camada de metal (no caso ouro) para tornar a superfície condutora e possibilitar a observação. Foi ainda utilizada uma tinta condutora elétrica à base de carbono para formar uma ligação entre o porta amostras e a superfície da amostra. O procedimento de recobrimento foi realizado num equipamento de recobrimento a plasma Shimadzu IC-50. Foi verificado que as amostras apresentavam condutividade elétrica à temperatura ambiente, possibilitando a realização das observações em MEV sem a etapa de recobrimento com ouro. Esse procedimento foi então abolido.

4.7.6 Determinação da Condutividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma ferramenta muito poderosa para analisar o comportamento de dispositivos eletroquímicos. Consiste na aplicação de um potencial elétrico com frequência variável (corrente alternada) sobre o dispositivo, medindo-se a corrente elétrica neste dispositivo; obtém-se então um espectro de impedância. A grande vantagem da técnica é que cada componente do sistema produz uma resposta diferente, possibilitando a diferenciação da contribuição de cada um individualmente. Com o espectro de impedância pode ser modelado um circuito elétrico equivalente de indutores, resistores, capacitores, cada um deles responsável por algum dos efeitos observados no dispositivo, que no caso de dispositivos eletroquímicos, a resposta obtida é devida a processos físico-químicos [51].

No caso de materiais policristalinos, a resposta elétrica depende da associação entre os efeitos de interior dos grãos e de contornos de grão. No modelo clássico de eletrólito sólido para células a combustível o interior dos grãos comporta-se como resistor, e os contornos de grão como capacitores. A associação destes dois efeitos é análoga a um circuito RC em paralelo [51].

A técnica de espectroscopia de impedância é muito utilizada para estudo de corrosão e para caracterização de revestimentos anticorrosivos, mas pode ser empregada para análise de eletrodos de células a combustível para avaliar seu comportamento elétrico.

As amostras para análise de espectroscopia de impedância foram preparadas mediante lixamento superficial das pastilhas em lixa 600, para garantir que as duas faces estivessem paralelas. Após isso, foi depositado em ambos os lados das pastilhas uma tinta à base de prata, a qual foi sinterizada a 900°C por 30 minutos, formando um eletrodo em cada lado da amostra. Estas foram então submetidas à análise.

O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, sendo as amostras colocadas no interior de um forno tubular para possibilitar as medidas em diferentes temperaturas. A faixa de frequências utilizada foi entre 1MHz e 1Hz, utilizando tensão de 300mV, sendo as medidas realizadas à temperatura ambiente.

Os resultados das análises foram interpretados através dos softwares FRA (Frequency Response Analyzer), que forneceu os resultados diretamente do potenciostato/galvanostato, e Zplot Zview2, utilizado para avaliar os resultados e determinar a resistência do material. Esta resistência foi convertida para resistividade, e a resistividade por sua vez foi transformada em condutividade, conforme equações 4.6 e 4.7:

$$\rho = \frac{R \cdot e}{A} \quad (4.6)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.7)$$

Onde:

ρ = resistividade ($\Omega \cdot m$)

R = resistência (Ω)

e = espessura da amostra (m)

A = área de seção da amostra (m^2)

σ = condutividade ($\Omega \cdot m$)⁻¹

Todas as amostras produzidas foram submetidas à espectroscopia de impedância, com as medidas sendo conduzidas em temperatura ambiente.

A resistência dos corpos de prova foi determinada na interseção da curva do ensaio de impedância com o eixo real Z' .

4.7.7 Diâmetro Médio de Poros por Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica baseada na intrusão de mercúrio em uma amostra, onde as informações de pressão necessária para a intrusão e o volume de mercúrio intrudido na amostra fornecem várias informações, principalmente o tamanho de poros da amostra e distribuição de tamanhos de poros. A faixa de medida de pressão pode superar cinco ordens de grandeza, então vários transdutores são utilizados para garantir medidas mais precisas de cada nível de pressão. O mercúrio é utilizado devido à sua característica peculiar de não molhar

praticamente nenhum tipo de superfície, portanto as suas interações com as amostras são desprezíveis [52].

Existem algumas limitações da técnica, já que a detecção será da maior entrada para um poro, e não do seu tamanho real; além disso, em amostras em forma de pó, a elevada pressão de intrusão pode causar o empacotamento das partículas, causando sua compactação e levando a resultados equivocados. Na prática, a técnica é muito útil na comparação de materiais com mesma natureza ou várias amostras do mesmo material [52]. Entre outras propriedades, a porosimetria de mercúrio pode ser utilizada para determinar o diâmetro médio de poros de um material.

A porosimetria de mercúrio foi realizada num porosímetro de mercúrio Micromeritics AutoPore IV 9500, sendo utilizadas as duas funções de medida, para baixas e altas pressões. Foi utilizado um penetrômetro (porta-amostras) com volume de 3cm^3 . Foram determinados os valores da intrusão de mercúrio durante o ensaio, relacionada com o diâmetro de poros da amostra e com a pressão de intrusão do mercúrio na amostra. Com estes resultados, foram obtidas informações sobre o diâmetro médio de poros das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

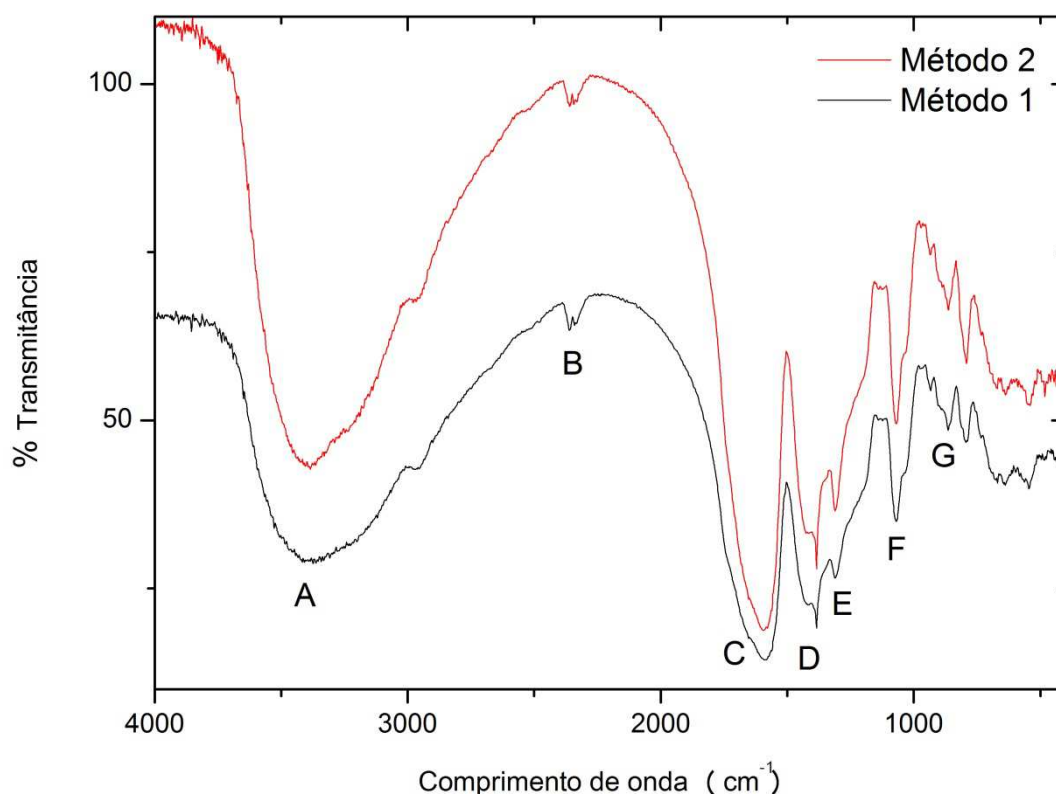
Os resultados obtidos para a caracterização das resinas, dos pós calcinados e das amostras sinterizadas são apresentados a seguir.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho para as resinas sintetizadas pelos métodos 1 e 2 é mostrada na Figura 5.1.

Figura 5.1. Espectroscopia no infravermelho para as resinas sintetizadas pelos métodos 1 (sem água) e 2 (com água).



Fonte: Autor

As análises de espectroscopia no infravermelho das resinas mostraram que para os dois métodos utilizados não houve mudança significativa no comportamento das resinas, apenas uma pequena variação na intensidade geral de transmitância. A grande banda apresentada entre 3600cm^{-1} e 3200cm^{-1} (A) deve-se à presença de

hidroxila (OH^-), decorrente do estiramento assimétrico da ligação O-H. O pequeno pico logo abaixo de 2500cm^{-1} (B) é característico de CO_2 . Na faixa próxima a 1600cm^{-1} (C) foi identificado o pico mais importante do ensaio, que caracteriza-se pela ligação de íons metálicos às carboxilas ($-\text{COOH}$) [53]. Foram identificados ainda outros picos, D ($1410\text{-}1340\text{cm}^{-1}$), que deve-se à presença de nitrogênio residual do processo. Os picos E (1310cm^{-1}), F (1080cm^{-1}) e G (800cm^{-1}) são referentes as vibrações da ligação C-O. Abaixo de 600cm^{-1} existem os picos de organometálicos e compostos inorgânicos.

Observa-se então que houve a ligação dos cátions metálicos provenientes dos nitratos (La^{3+} , Cr^{3+} e Ni^{2+}) às cadeias poliméricas, o que era o esperado devido ao método utilizado para síntese. Isso demonstra que os dois métodos utilizados (1 e 2) foram eficientes para promover a dissociação dos nitratos e a ligação dos cátions às cadeias poliméricas.

5.1.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

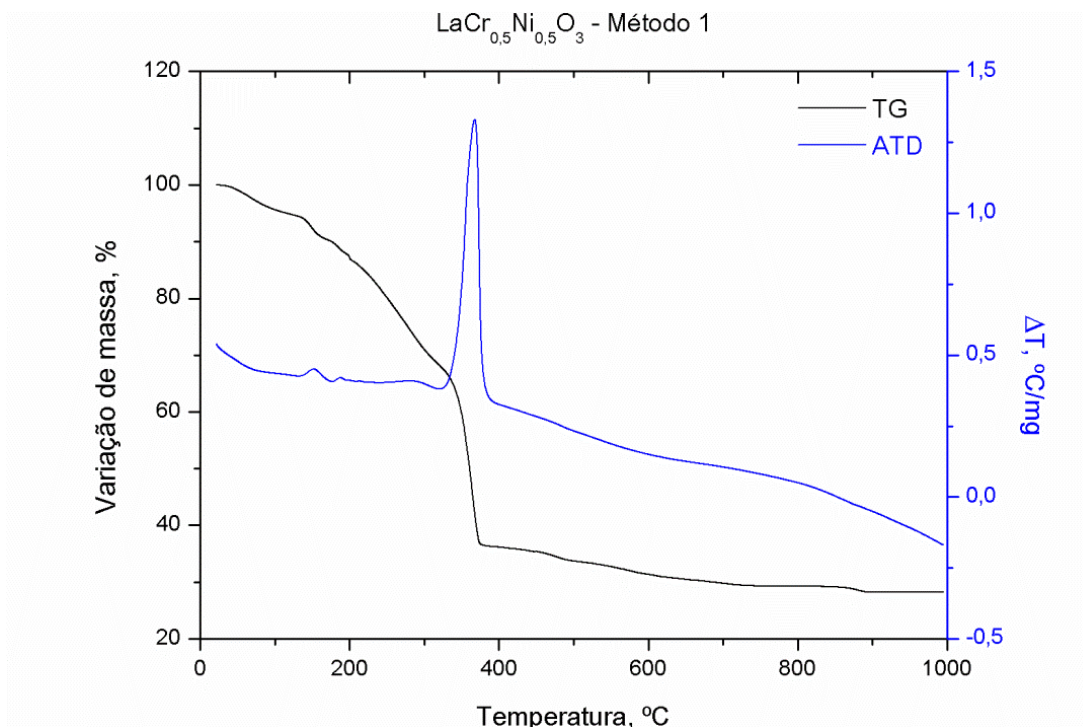
Estes ensaios foram realizados para as resinas obtidas pelos dois métodos de síntese utilizados. Os gráficos correspondentes são apresentados nas Figuras 5.2 (método 1) e 5.3 (método 2).

Observa-se pela curva de TG, em ambos os casos, que em temperaturas próximas a 400°C , ocorre uma grande perda de massa a qual está relacionada a eliminação de grande parte da fase polimérica. Esta eliminação da fase polimérica é observada também na curva de ATD pelo aparecimento de um pico exotérmico em 400°C .

A eliminação de massa continua até aproximadamente 850°C , porém com uma intensidade muito menor, e então a perda de massa cessa.

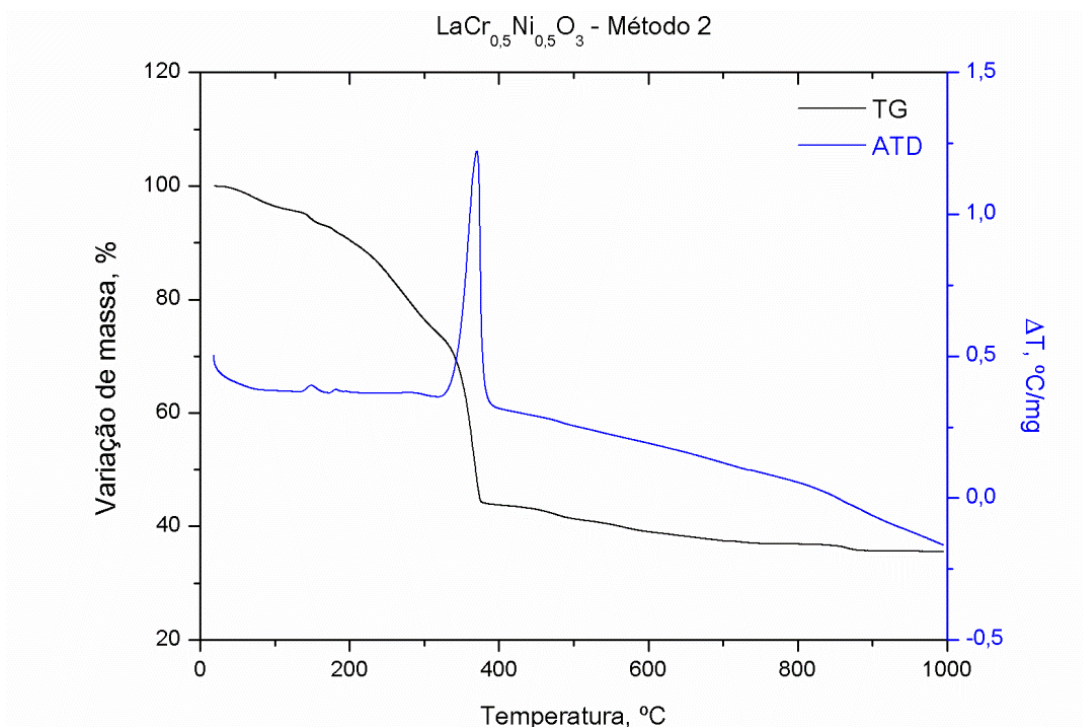
As resinas preparadas pelos dois métodos apresentaram um comportamento muito semelhante quando submetidas ao aquecimento, o que indica que a variação do processo (métodos 1 e 2) não causou alterações significativas nas propriedades das resinas obtidas, pois as curvas obtidas apresentaram-se com as mesmas características, fato já observado na espectroscopia no infravermelho.

Figura 5.2. ATD e TG para a resina preparada pelo método 1.



Fonte: Autor.

Figura 5.3. ATD e TG para a resina preparada pelo método 2.



Fonte: Autor

Após as análises das resinas obtidas, foi selecionado apenas o método 1 de síntese para dar continuidade ao trabalho. Essa escolha justificou-se pela utilização

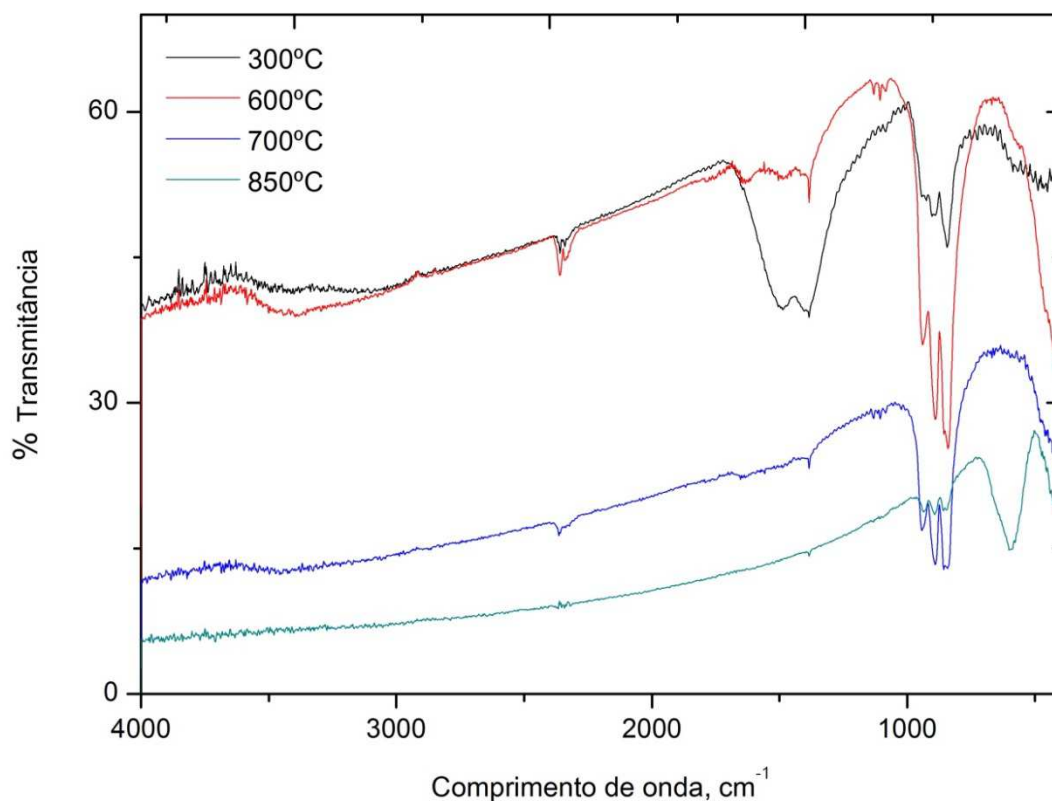
de um reagente a menos, o que simplificou o processo. Somada a isso, a grande similaridade apresentada pelas resinas produzidas pelos dois métodos, que não apresentaram variações significativas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho para os pós calcinados nas temperaturas de 300°C, 600°C, 700°C e 850°C, com tempo de calcinação de 2 horas estão na Figuras 5.4.

Figura 5.4. Espectroscopia no Infravermelho para os pós calcinados a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C, com tempo de calcinação de 2 horas.

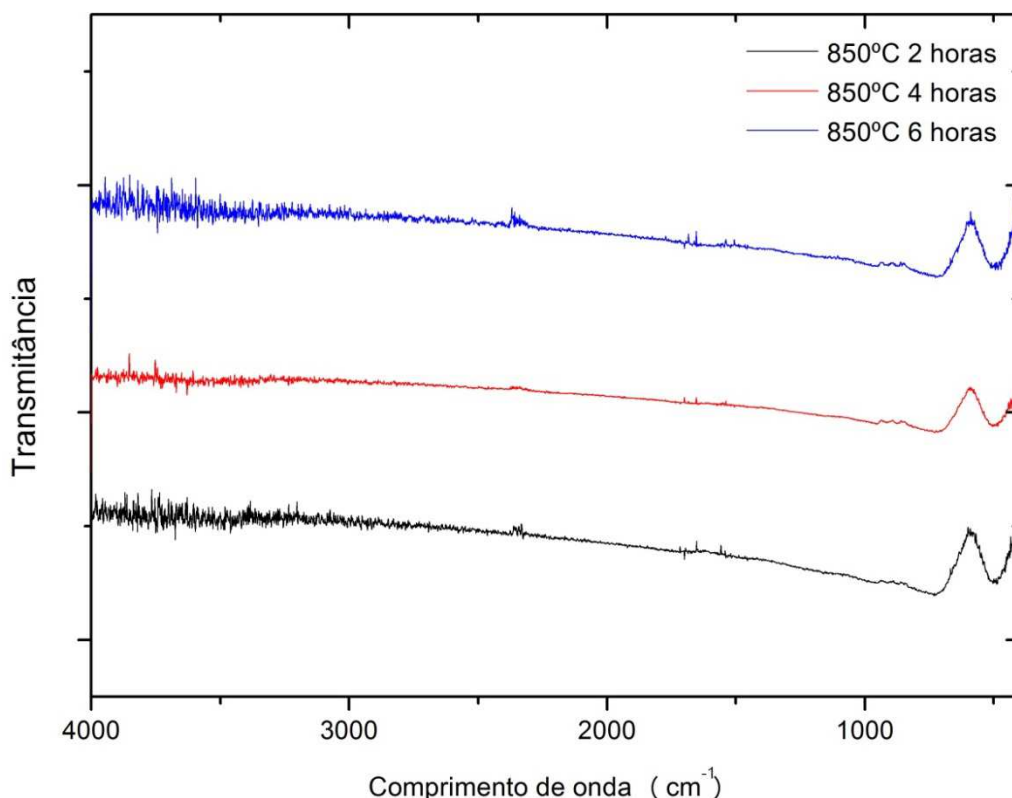


Fonte: Autor.

Observa-se que houve grande variação no comportamento das resinas devida à variação de temperatura de calcinação. Na ordem crescente de temperatura foi ocorrendo eliminação da porção polimérica, de modo que na temperatura de 850°C já praticamente não se observa a existência dos picos

característicos dos orgânicos, acima de 600cm^{-1} . Esse comportamento pode ser melhor visualizado ao se comparar os resultados para calcinações na temperatura de 850°C , com tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, mostrados na Figura 5.5.

Figura 5.5. Espectroscopia no Infravermelho para os pós calcinados a 850°C , com tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas.



Fonte: Autor.

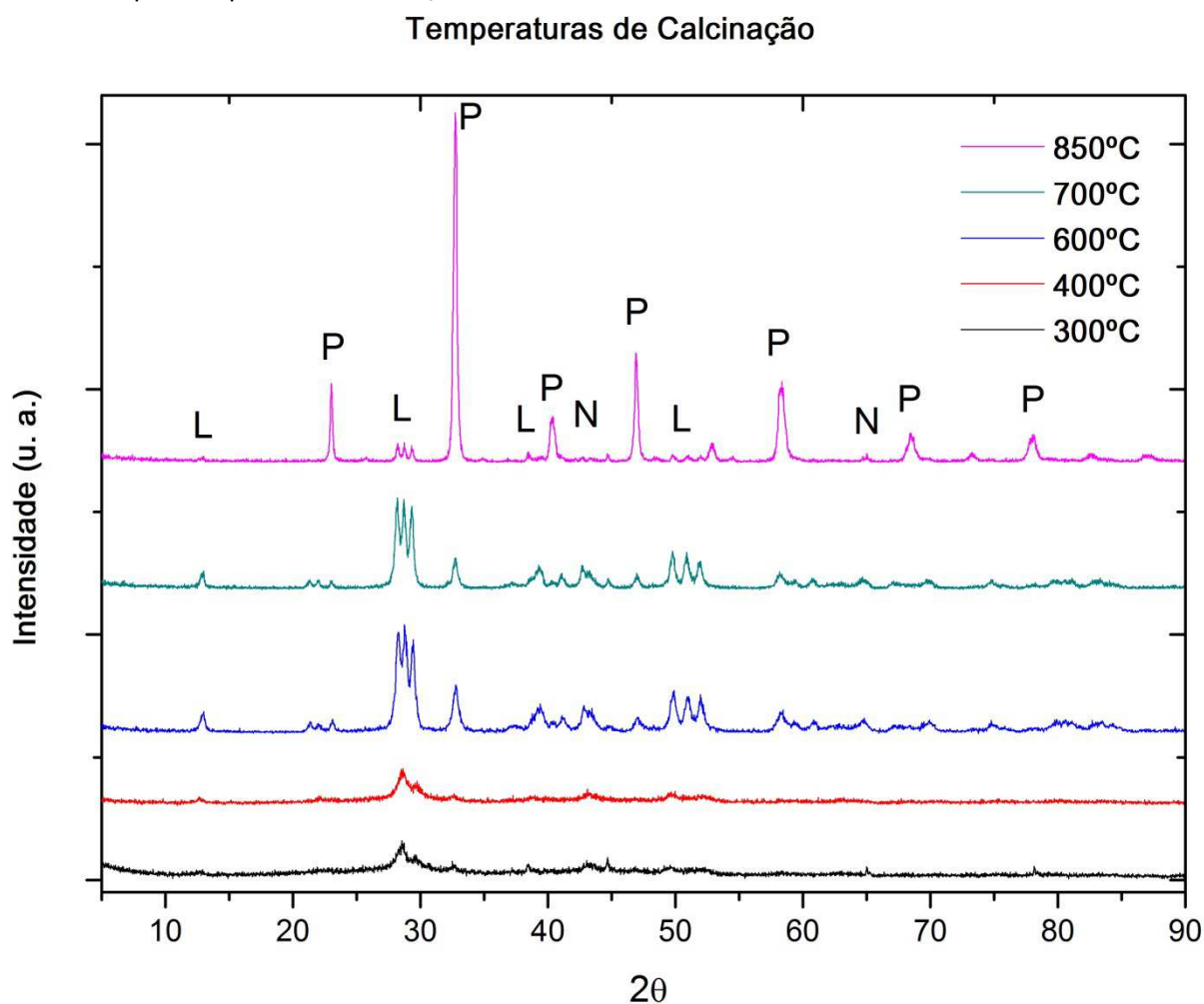
Na temperatura de 850°C , variando o tempo de calcinação, observa-se que não há diferença entre os resultados, o que permite dizer que o tempo de calcinação não afetou a eliminação da fase polimérica. Os picos existentes, abaixo de 600cm^{-1} , são característicos de compostos inorgânicos, mostrando que praticamente toda a porção polimérica foi eliminada utilizando esta temperatura de 850°C .

5.2.2 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x

Os resultados obtidos nos ensaios de difração de raios x são mostrados na Figura 5.6. Nas amostras calcinadas a 600°C e 700°C observou-se a presença das

fases NiO, La_2CrO_6 e LaNiO_3 . Para a amostra calcinada a 300°C , observou-se que ainda havia a presença de grande quantidade de fase polimérica decorrente do processo, pois o ruído e a banda amorfa no difratograma ficaram mais evidentes; nessa amostra, foi observado um início de formação das fases NiO, La_2CrO_6 e LaNiO_3 . A formação da fase perovisquita $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, foi verificada a partir da temperatura de 600°C , entretanto apenas na temperatura de calcinação de 850°C e que foi observada a formação de uma grande quantidade desta fase. Nesta temperatura foi observada ainda a fase La_2CrO_6 , como uma fase residual.

Figura 5.6. Difratogramas de raios x para as amostras calcinadas a 300°C , 400°C , 600°C , 700°C e 850°C . P = perovisquita; L = La_2CrO_6 ; N = NiO.



Fonte: Autor.

Como nas temperaturas de calcinação de 300°C , 400°C , 600°C e 700°C não houve formação de grandes quantidades da fase perovisquita $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, foi selecionada a temperatura de calcinação de 850°C para o prosseguimento do trabalho. A temperatura de calcinação de 400°C foi utilizada em um dos processos

de sinterização, onde foi adicionado um patamar de 850°C no processo, conforme explicado na seção que trata das sinterizações.

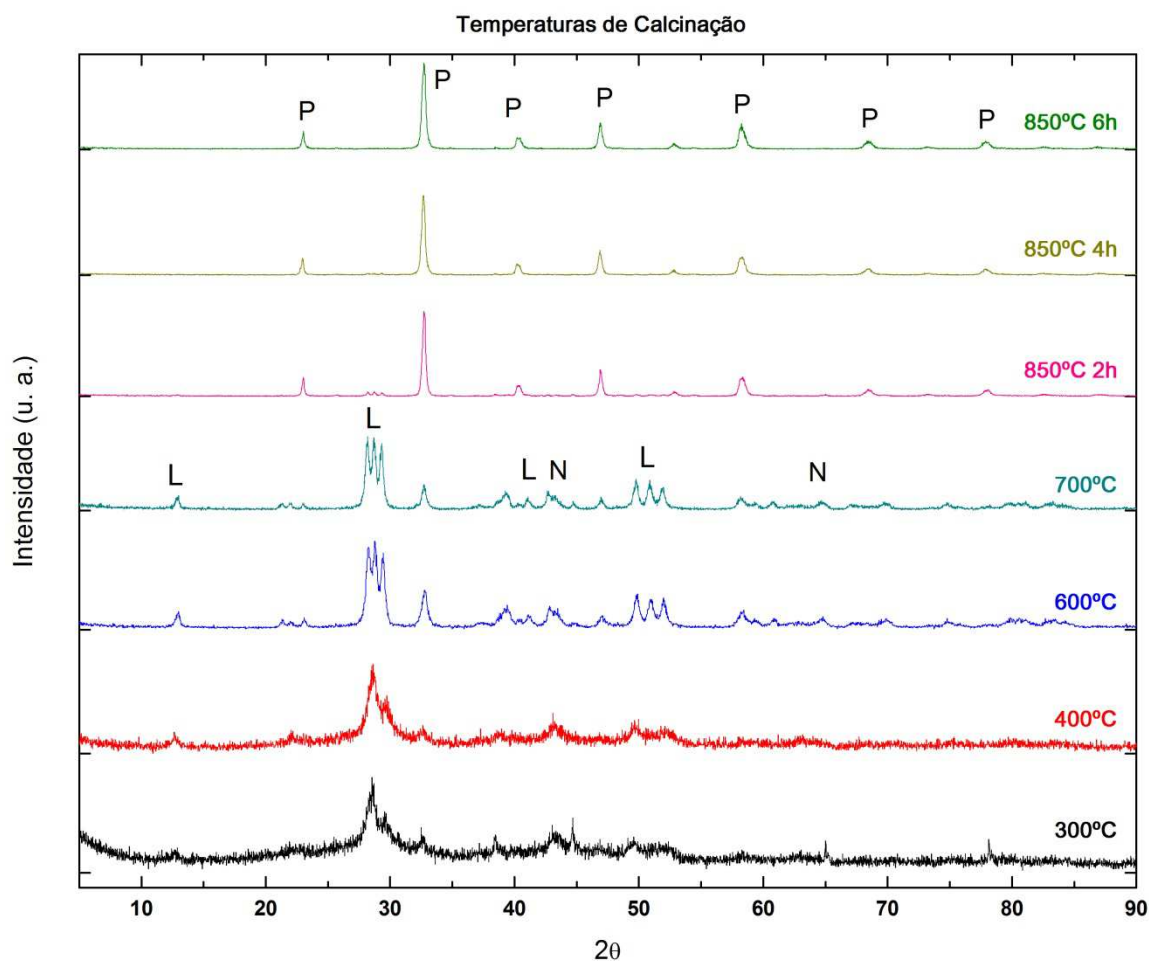
Selecionada então a temperatura de 850°C, as calcinações foram realizadas com variação no tempo de calcinação, sendo os patamares de 850°C mantidos por 2 horas, 4 horas e 6 horas.

Um comparativo entre todas as condições de calcinação utilizadas é mostrado na Figura 5.7.

A única alteração observada com o aumento do tempo de calcinação para as amostras calcinadas a 850°C foi a diminuição na quantidade da fase residual La_2CrO_6 .

Dessa forma foi observado que a temperatura de calcinação, aliada ao tempo do patamar, foram eficientes na formação da fase esperada do material.

Figura 5.7. Difratogramas de raios x para as amostras calcinadas em todas as temperaturas estudadas (300°C, 400°C, 600°C, 700°C, 850°C) além da variação no tempo de calcinação para a temperatura de 850°C (2 horas, 4 horas e 6 horas). P = perovisquita; L = La_2CrO_6 ; N = NiO.

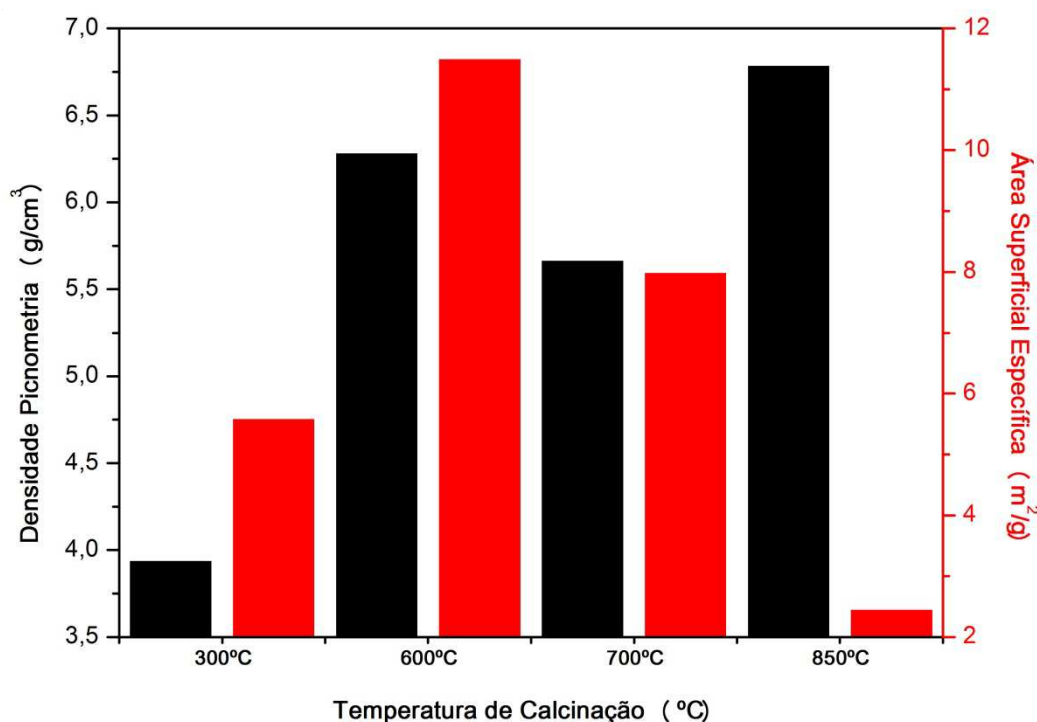


Fonte: Autor.

5.2.3 Medidas de Densidade e Área Superficial Específica

Nas análises de picnometria a He obteve-se os valores para a densidade das amostras, e pela isoterma BET obteve-se a área superficial específica das amostras. Os dados são mostrados na Figura 5.8.

Figura 5.8. Densidade e área superficial específica dos pós calcinados a 300°C, 600°C, 700°C e 850°C, com tempo de calcinação de 2 horas.



Fonte: Autor.

A maior densidade foi obtida para a maior temperatura de calcinação, 850°C, porém nesse caso houve a menor área superficial específica. Este efeito ocorreu pois nessa temperatura já houve um início de sinterização das partículas com a formação de aglomerados de partículas, o que levou a uma diminuição na área, este efeito será melhor visualizado nas micrografias eletrônicas de varredura.

A maior área superficial específica ocorreu na amostra de 600°C, amostra esta que apresentou densidade de 6,29g/cm³. A amostra de 300°C apresentou a menor densidade, o que mostra a presença de fase polimérica, já evidenciada na difração de raios x e nas análises térmicas; essa amostra ainda apresentou uma área superficial específica menor que a de 600°C, mas não tão baixa quanto a de 850°C. Na temperatura de calcinação de 700°C, obteve-se uma densidade mais

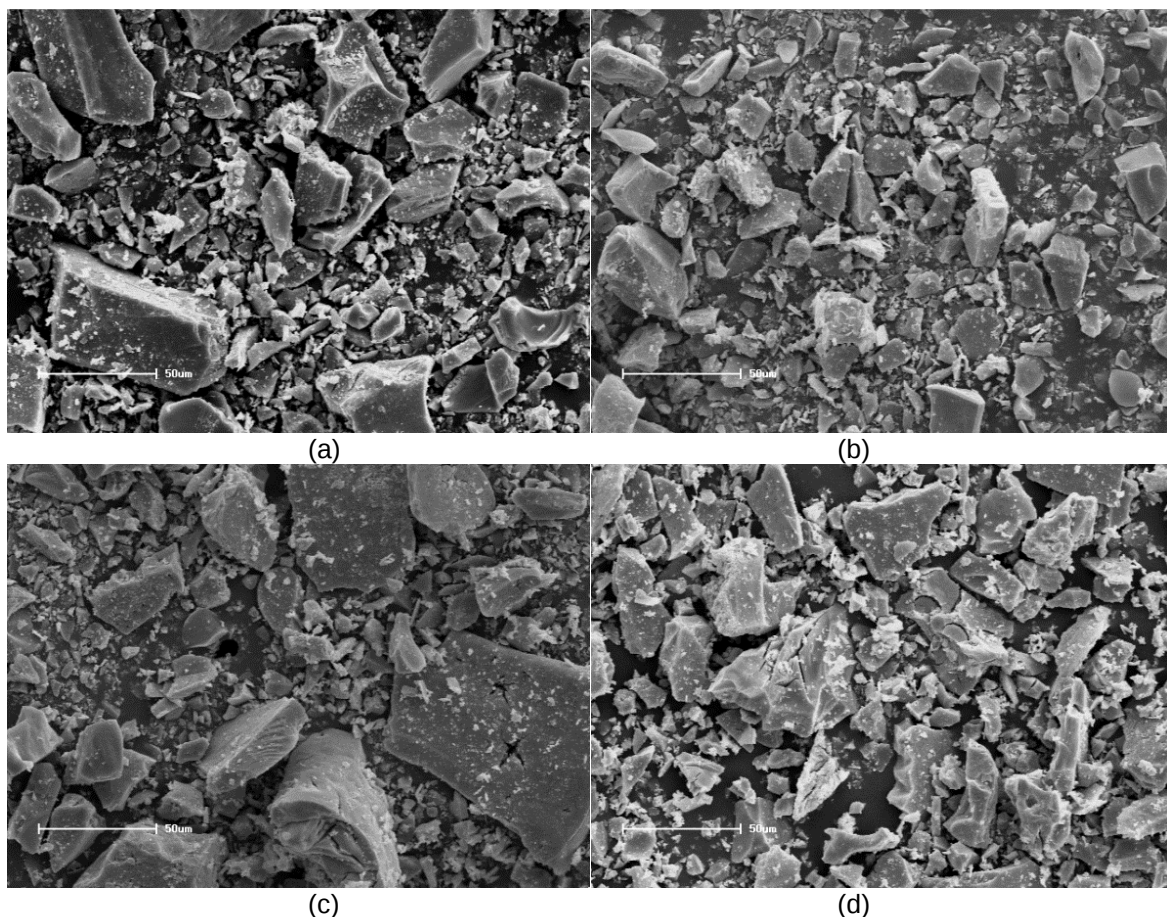
baixa que à de 600°C, com área superficial específica mais baixa. Isto pode ter ocorrido devido ao aprisionamento de poros no interior dos aglomerados os quais são poros fechados. Já com o aumento da temperatura de calcinação o processo de sinterização dos aglomerados pode ter levado a uma diminuição desta porosidade, aumentando a densificação.

Com relação à área superficial específica, a melhor condição foi na temperatura de calcinação de 600°C, pois aliou uma alta densidade com o maior valor de área superficial específica. Porém, nessa temperatura não houve a formação da fase perovisquita buscada.

5.2.4 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, observou-se as amostras dos pós obtidos, como mostrado na Figura 5.9.

Figura 5.9. Micrografias das amostras dos pós obtidos nas 4 temperaturas de calcinação estudadas: (a) 300°C, (b) 600°C, (c) 700°C, e (d) 850°C. Barra de aumento de 50µm.

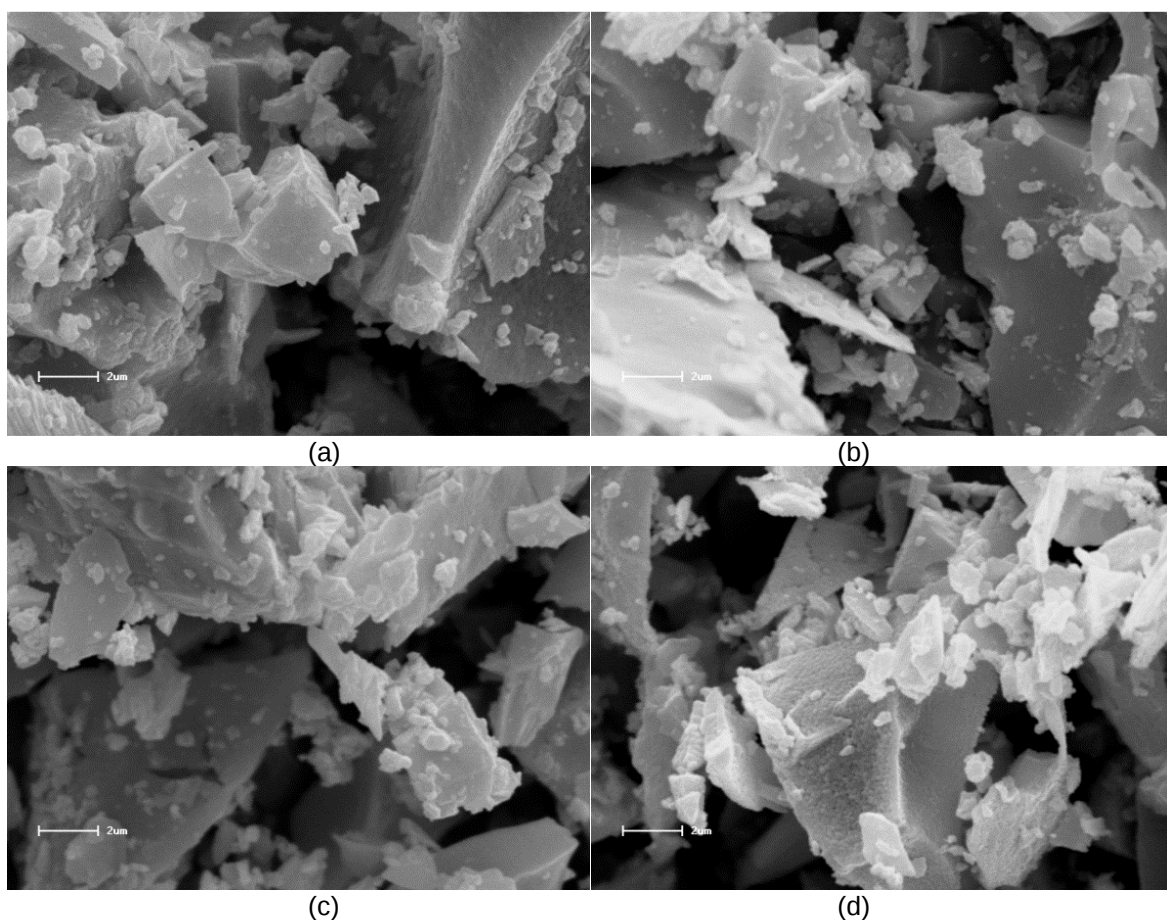


Fonte: Autor.

As micrografias mostram aglomerados de partículas com morfologia irregular, com presença de aglomerados de partículas muito grandes em todas as temperaturas de calcinação. Na temperatura de calcinação de 850°C o tamanho médio dos aglomerados de partículas é maior, mas há uma distribuição de tamanhos aparentemente mais estreita.

Em aumentos maiores, como na Figura 5.10, observa-se que existem pequenos aglomerados de partículas aderidas à superfície de grandes aglomerados partículas. Observa-se também que nas menores temperaturas de calcinação os aglomerados de partículas possuem uma superfície mais lisa, o que indica que nas temperaturas mais baixas ainda há a presença de fase polimérica remanescente do processo de síntese, como já comprovado pelas medidas de espectroscopia de infravermelho e de TG.

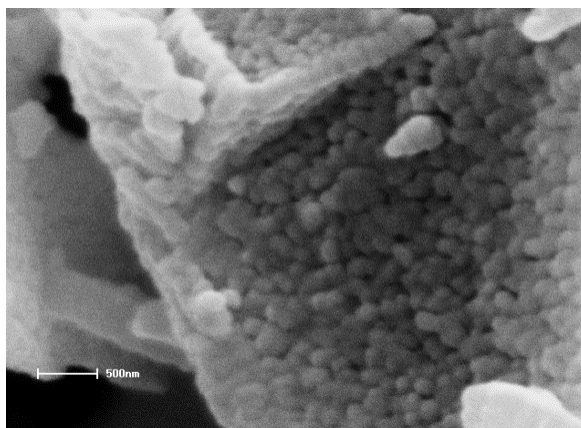
Figura 5.10. Micrografias das amostras dos pós obtidos nas 4 temperaturas de calcinação estudadas: (a) 300°C, (b) 600°C, (c) 700°C, e (d) 850°C. Barra de aumento de 2µm.



Fonte: Autor.

Na figura 5.11 pode-se observar as partículas formadoras dos aglomerados. Neste caso, determinou-se que o tamanho destas partículas formadoras dos aglomerados é submicrométrico. Estas partículas submicrométricas são mais facilmente observadas na temperatura calcinação de 850°C. Nesta temperatura observa-se que a superfície dos aglomerados não possui o aspecto liso encontrado nas temperaturas de calcinação mais baixas, mostrando que nesta temperatura praticamente toda a fase polimérica foi eliminada.

Figura 5.11. Micrografia da amostra do pó obtido na temperatura de calcinação de 850°C. Barra de aumento de 500nm.



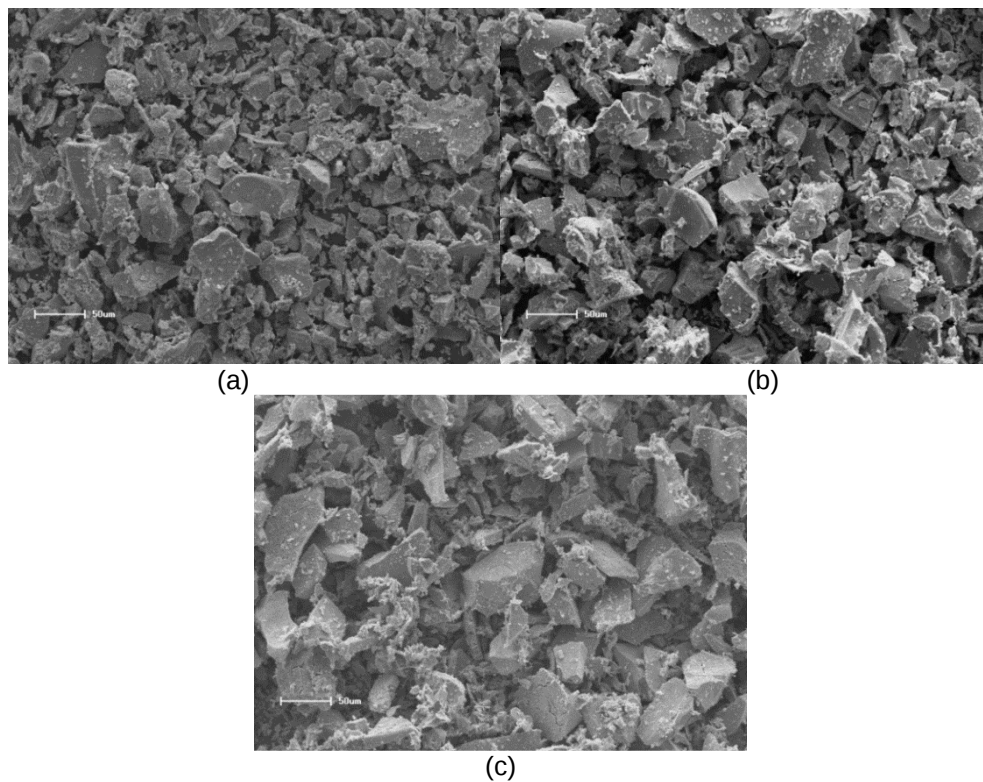
Fonte: Autor.

Para a temperatura de calcinação de 850°C com variação de tempo, foram feitas novas imagens de MEV. A morfologia desse pó é mostrada na Figura 5.12.

Observa-se que os aglomerados também apresentam a morfologia irregular, com a presença de aglomerados grandes em todos os tempos de calcinação, e os aglomerados pequenos aderidos sobre os maiores. Com o aumento do tempo de calcinação ocorre um aumento no tamanho médio dos aglomerados.

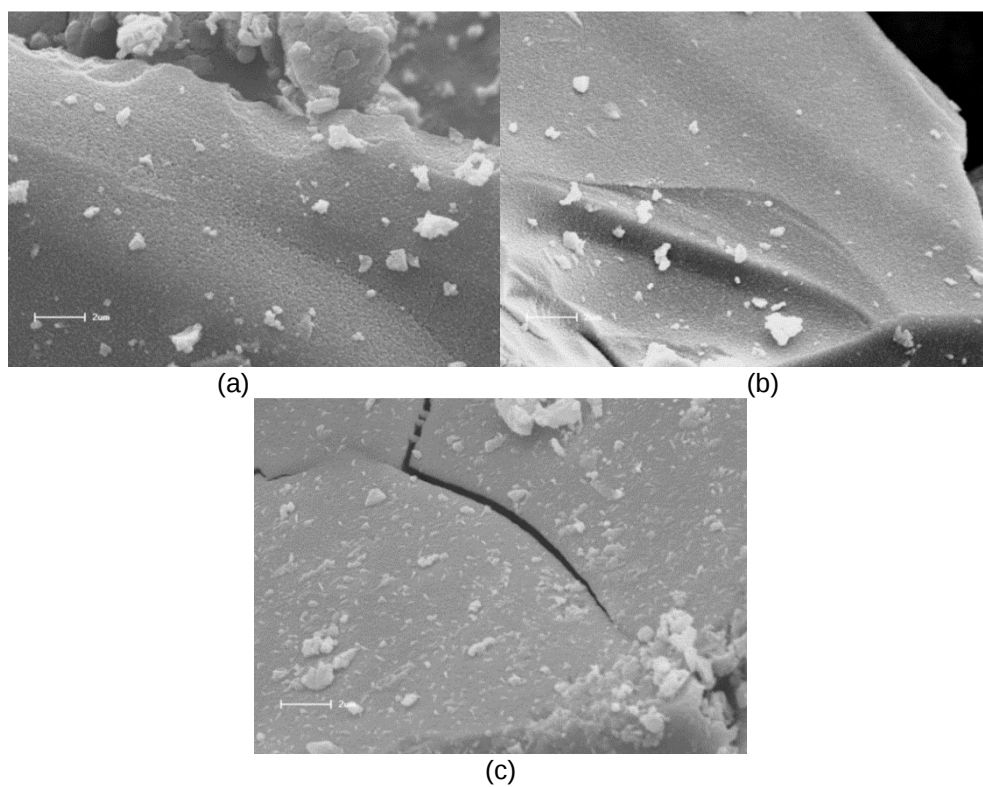
Em aumentos maiores, como mostrado na Figura 5.13, observa-se facilmente as partículas formadoras dos aglomerados, assim como a porosidade destes aglomerados.

Figura 5.12. Micrografias das amostras dos pós obtidos na temperaturas de calcinação de 850°C, nos tempos de calcinação de: (a) 2 horas, (b) 4 horas, e (c) 6 horas. Barra de aumento de 50µm.



Fonte: Autor.

Figura 5.13. Micrografia das amostras dos pós obtidos na temperaturas de calcinação de 850°C, nos tempos de calcinação de: (a) 2 horas, (b) 4 horas, e (c) 6 horas. Barra de aumento de 2µm.

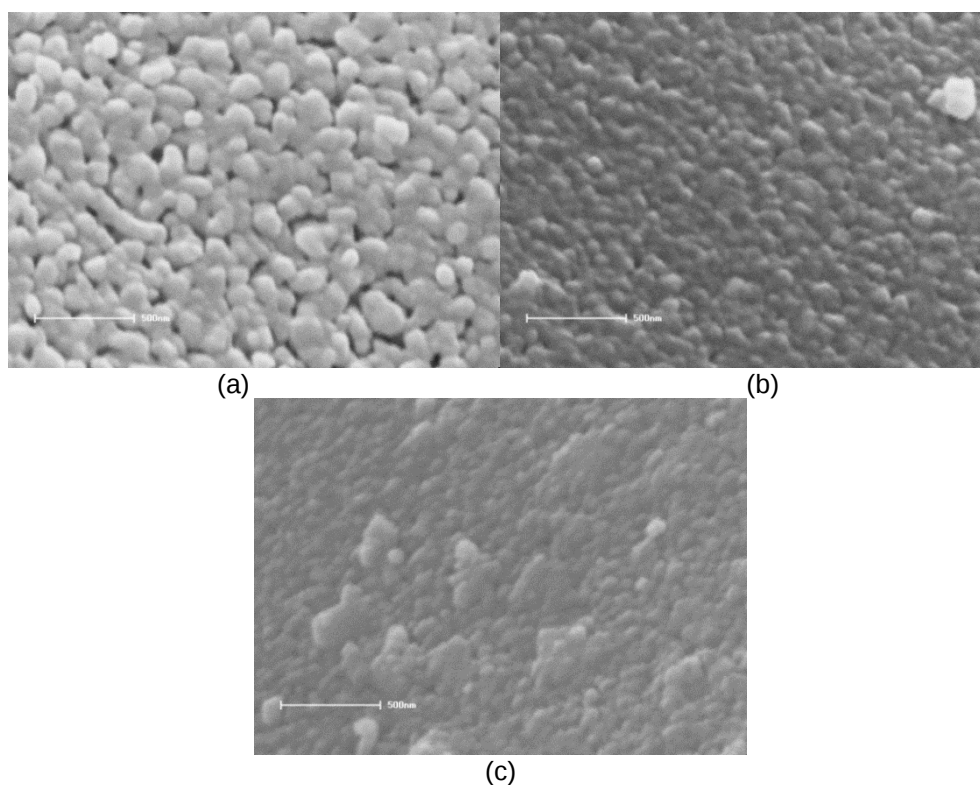


Fonte: Autor.

Como o pó calcinado por 6 horas apresenta um tamanho médio de aglomerados maior, pode-se dizer que o aumento no tempo de calcinação promoveu uma maior aglomeração destas partículas menores. E como a temperatura utilizada no processo de calcinação é alta, já ocorre um princípio de sinterização destas partículas finas, formando aglomerados mais fortes.

Na Figura 5.14, se observa que com o aumento do tempo de calcinação ocorreu uma diminuição da porosidade interna dos aglomerados, corroborando os resultados que indicam o início de sinterização das partículas no interior dos aglomerados.

Figura 5.14. Micrografia das amostras dos pós obtidos na temperaturas de calcinação de 850°C, nos tempos de calcinação de: (a) 2 horas, (b) 4 horas, e (c) 6 horas. Barra de aumento de 500nm.



Fonte: Autor.

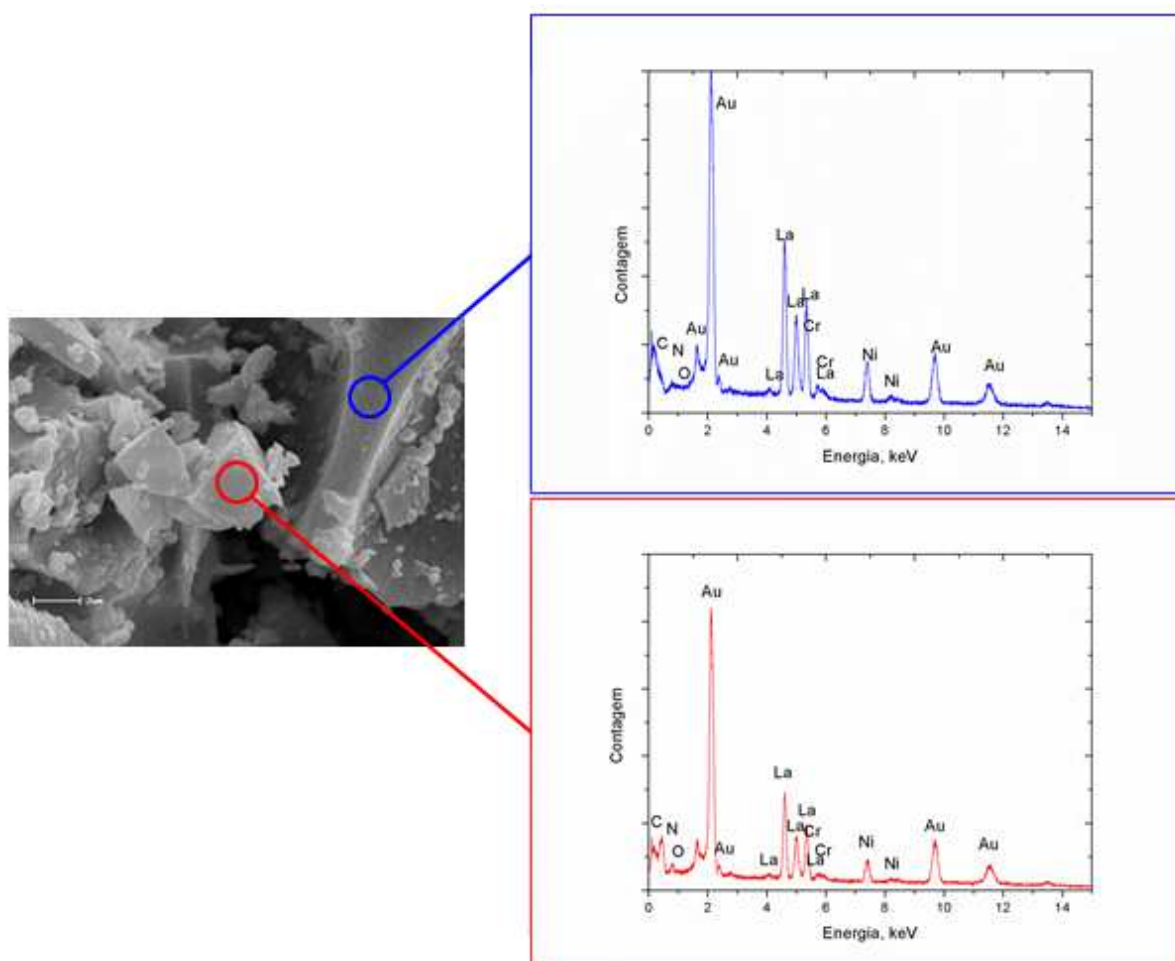
As imagens em MEV dos pós calcinados mostraram que as partículas do material são muito finas, com tamanhos submicrométricos, e que estas partículas formam aglomerados. Estes aglomerados apresentam formatos irregulares e as partículas submicrométricas só foram reveladas na temperatura de calcinação mais alta. Isso se deve à completa eliminação da fase polimérica nesta temperatura, visto

que pelas análises térmicas a perda de massa do material continua até temperaturas acima de 800°C, mesmo que com pequena intensidade.

5.2.5 Microanálise por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios x

Conforme verificado pelas imagens obtidas por MEV, existem nas amostras partículas claras e partículas escuras. Foi realizada uma análise de EDS para estas partículas, na amostra calcinada a 300°C. Os resultados estão apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15. Resultados obtidos por EDS para a amostra calcinada a 300°C.



Fonte: Autor.

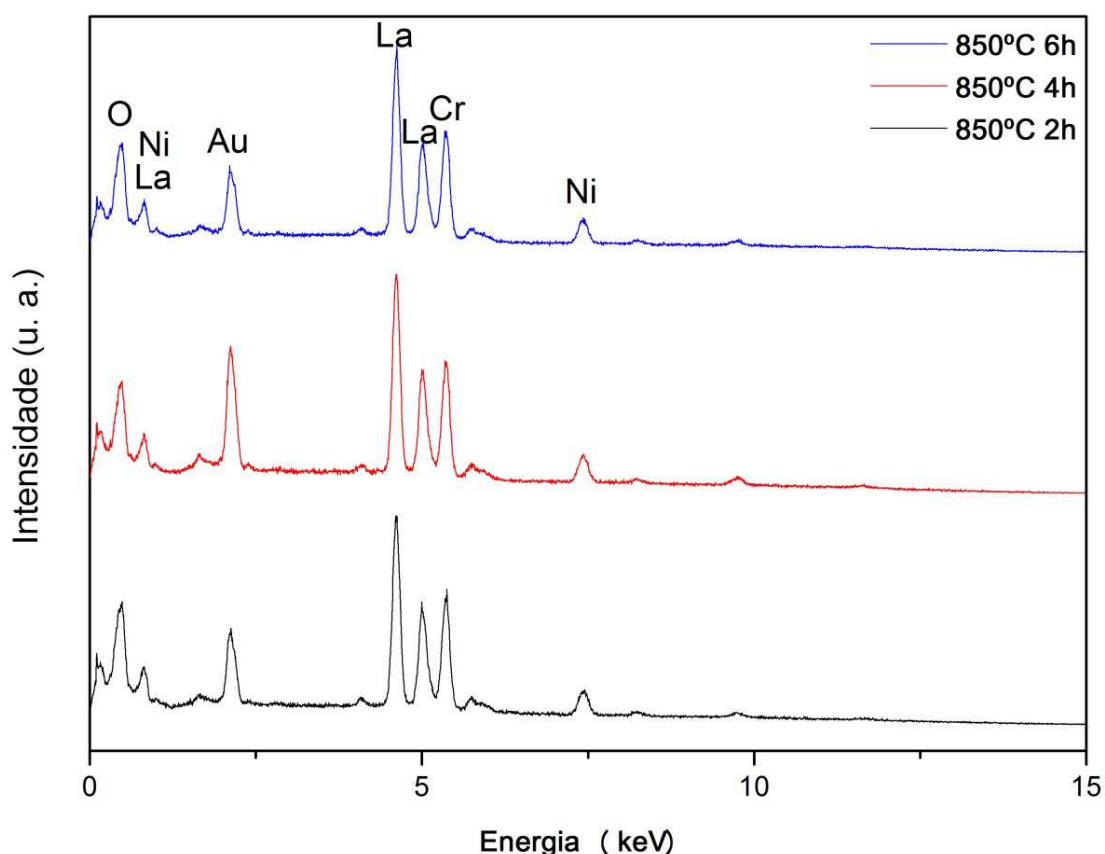
Pode-se observar que não existem variações significativas no espectro de energia, o que permite dizer que as duas regiões apresentam a mesma fase. A diferença de coloração decorre de efeito de contraste ocasionado pela posição das

partículas. O aparecimento de picos de ouro nos espectros deve-se ao fato de o pó ter sido recoberto com ouro.

Foram realizadas análises de EDS para as outras temperaturas de calcinação (600°C, 700°C e 850°C), nos tempos de calcinação de 2 horas, mas os resultados obtidos foram os mesmos apresentados pela amostra de 300°C. Após selecionada a temperatura de calcinação de 850°C com variação nos tempos de calcinação das resinas, novas análises de EDS foram realizadas, nas amostras de pós de 2 horas, 4 horas e 6 horas.

Os resultados obtidos para as análises de EDS dos pós calcinados estão mostrados na Figura 5.16.

Figura 5.16. Resultados de obtidos por EDS para as amostras dos pós calcinados a 850°C por 2, 4 e 6 horas.

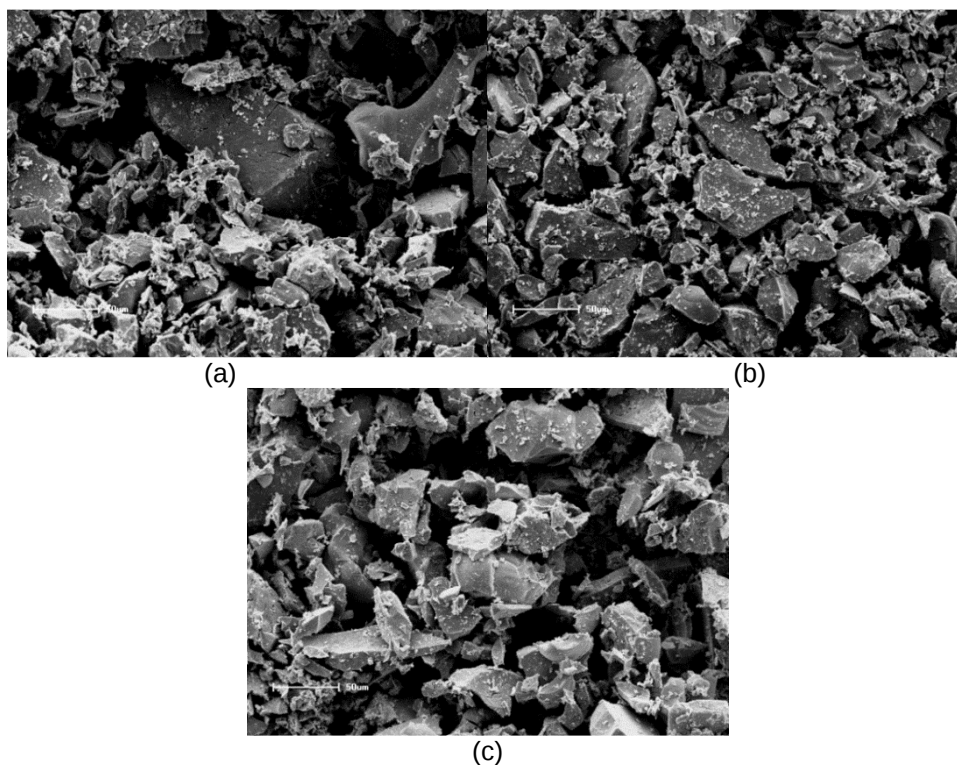


Fonte: Autor.

Pode-se observar que o comportamento das amostras em relação às análises em EDS seguiu a mesma tendência, sem variações expressivas conforme os tempos de calcinação utilizados.

As regiões analisadas por EDS para estas amostras estão mostradas na Figura 5.17.

Figura 5.17. Regiões analisadas na análise de EDS, para os pós calcinados a 850°C por (a) 2 horas, (b) 4 horas e (c) 6 horas. Barra de aumento de 50µm.



Fonte: Autor.

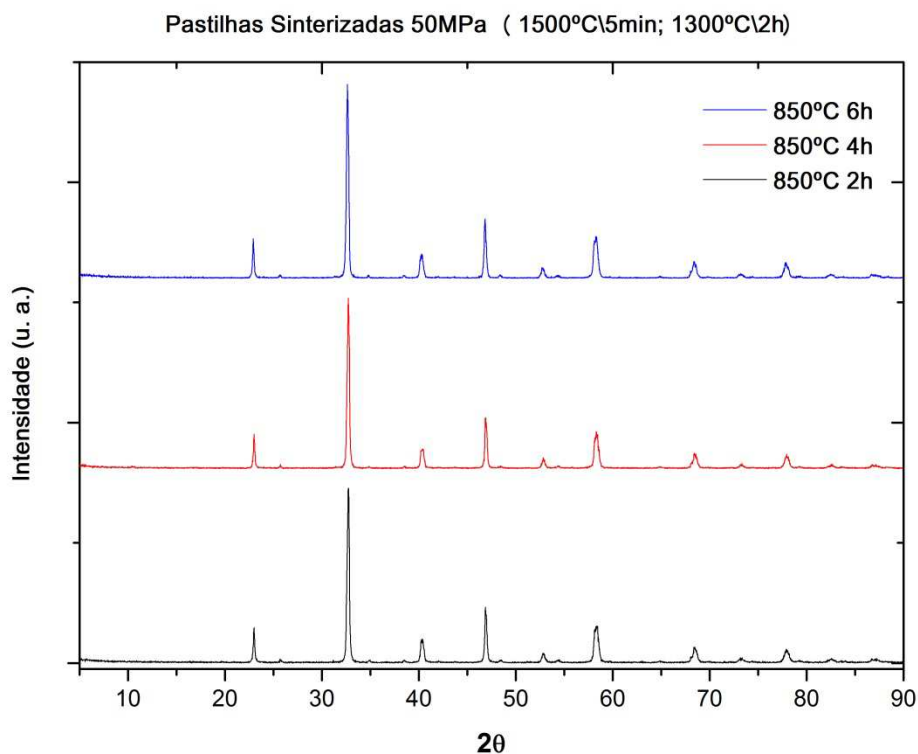
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

5.3.1 Identificação de Fases Cristalinas por Difração de Raios x

As Figuras de 5.18 a 5.24 mostram os difratogramas de raios x das amostras sinterizadas. Ocorreu em todas as condições a formação de fase perovisquita, na composição global $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$. Em todas as amostras sinterizadas não foram detectadas a fase residual La_2CrO_6 .

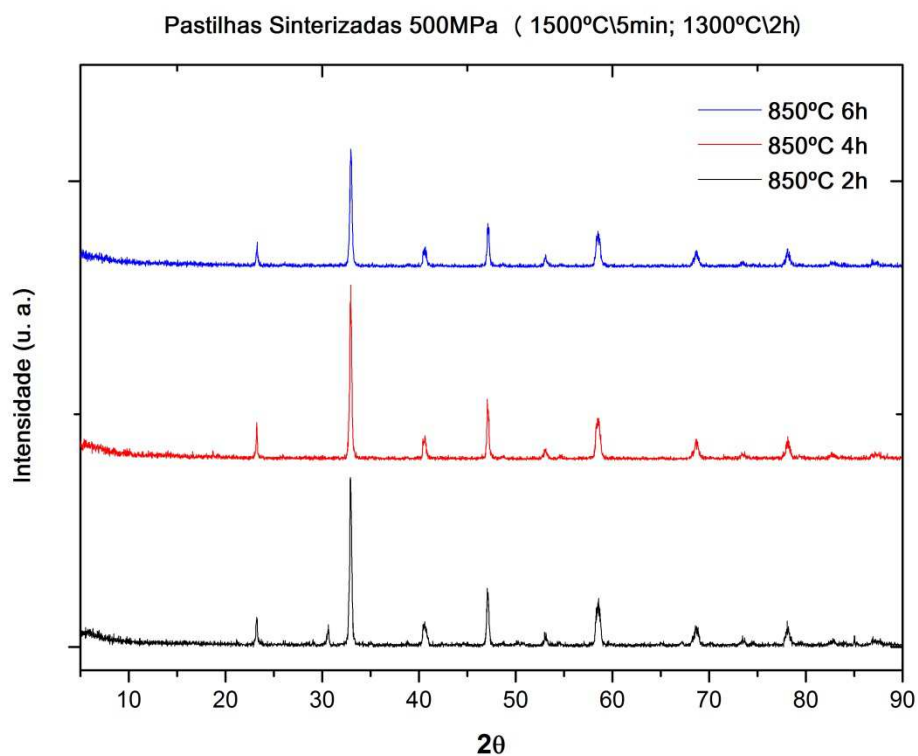
Comparando estes difratogramas com os apresentados pelos pós calcinados a 850°C (Figura 5.7), observa-se que não há variação significativa entre os espectros, ou seja, a fase formada na calcinação manteve-se estável após a sinterização, sem sofrer mudanças de fase na faixa de temperatura entre 850°C e 1600°C. Isto supre um dos requisitos dos ânodos para CaCOS de alta temperatura, onde a temperatura de operação pode chegar aos 1000°C.

Figura 5.18. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas 2 patamares, 50MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.



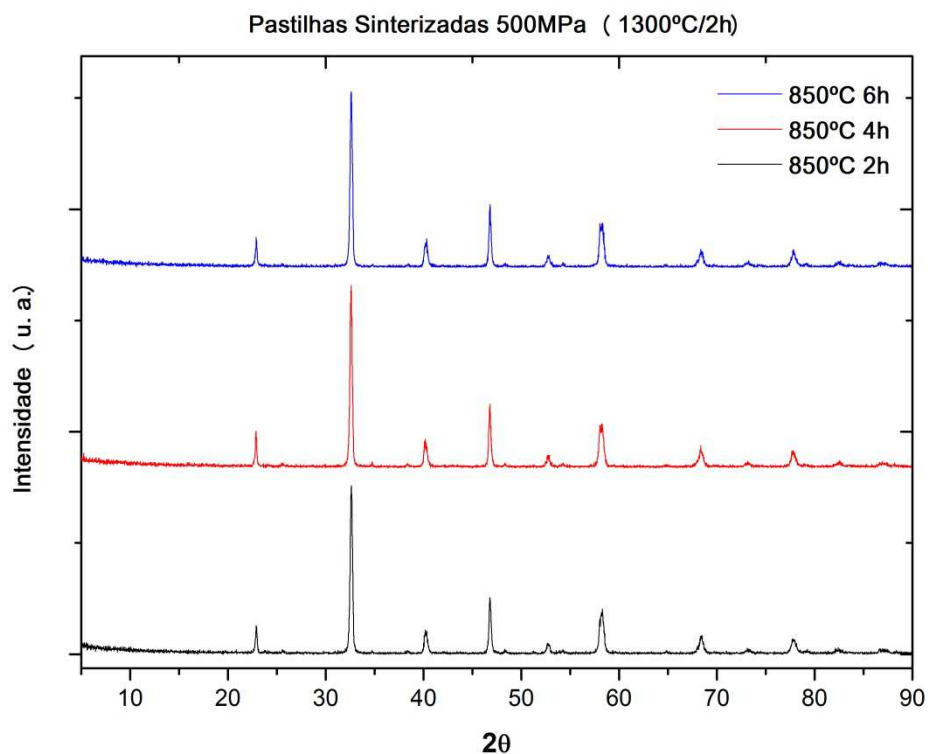
Fonte: Autor.

Figura 5.19. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas 2 patamares, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.



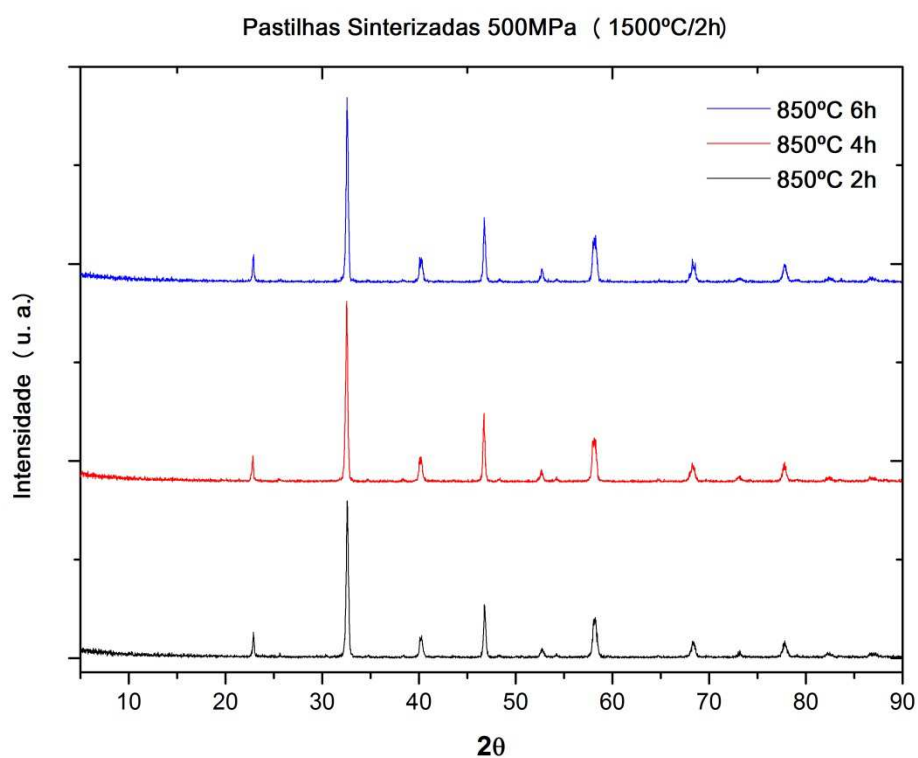
Fonte: Autor.

Figura 5.20. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1300°C, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.



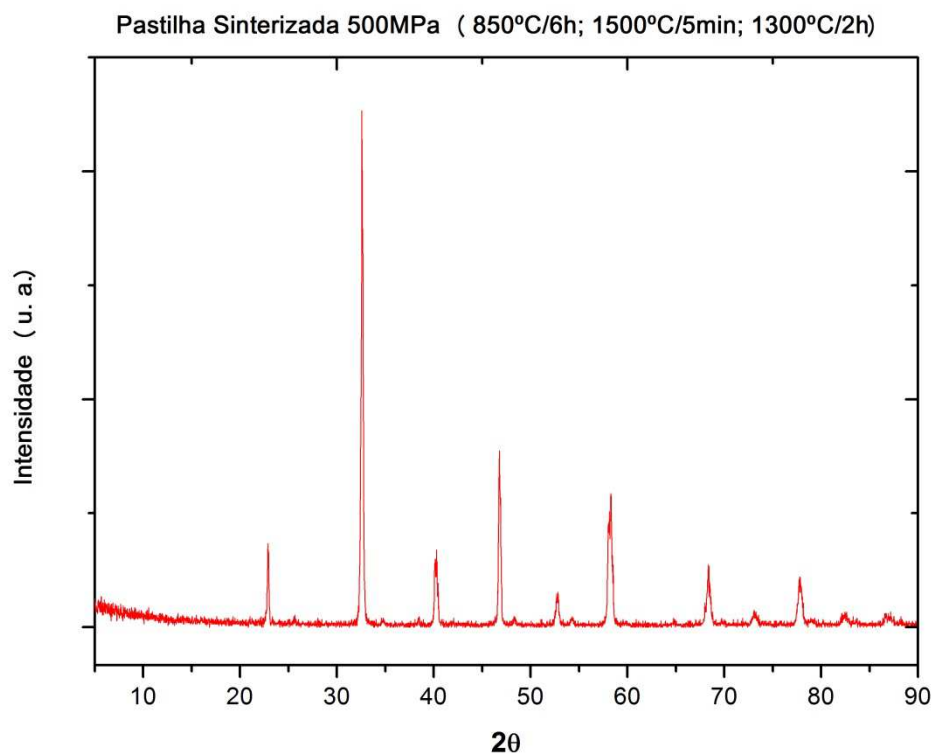
Fonte: Autor.

Figura 5.21. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1500°C, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.



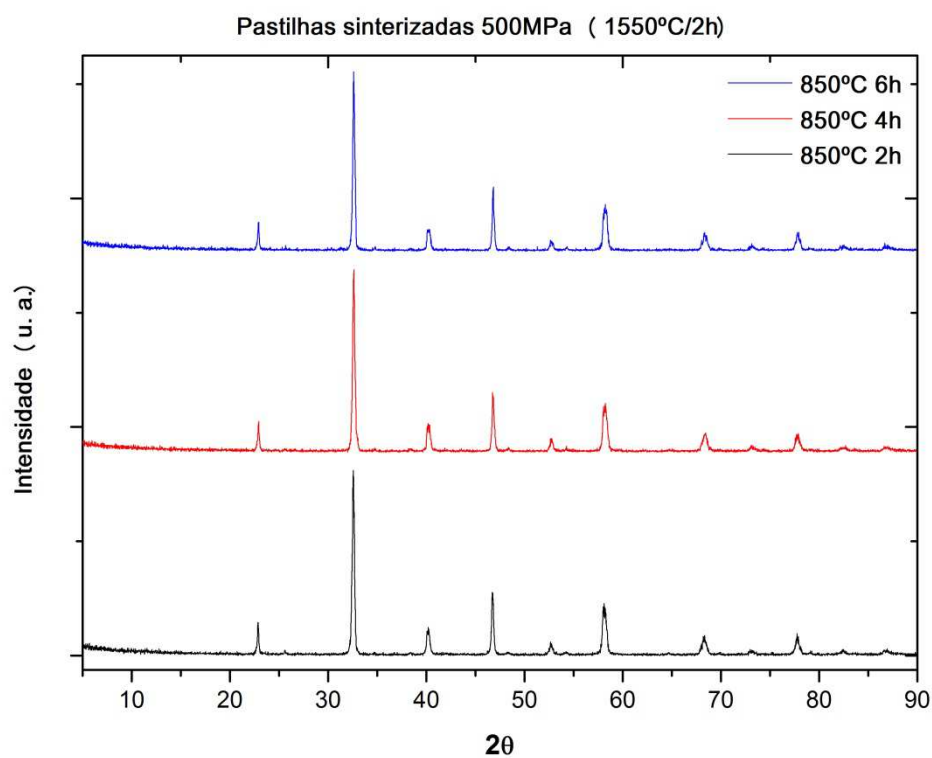
Fonte: Autor.

Figura 5.22. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas 3 patamares, 500MPa, para o tempo de calcinação de 6 horas, a 400°C.



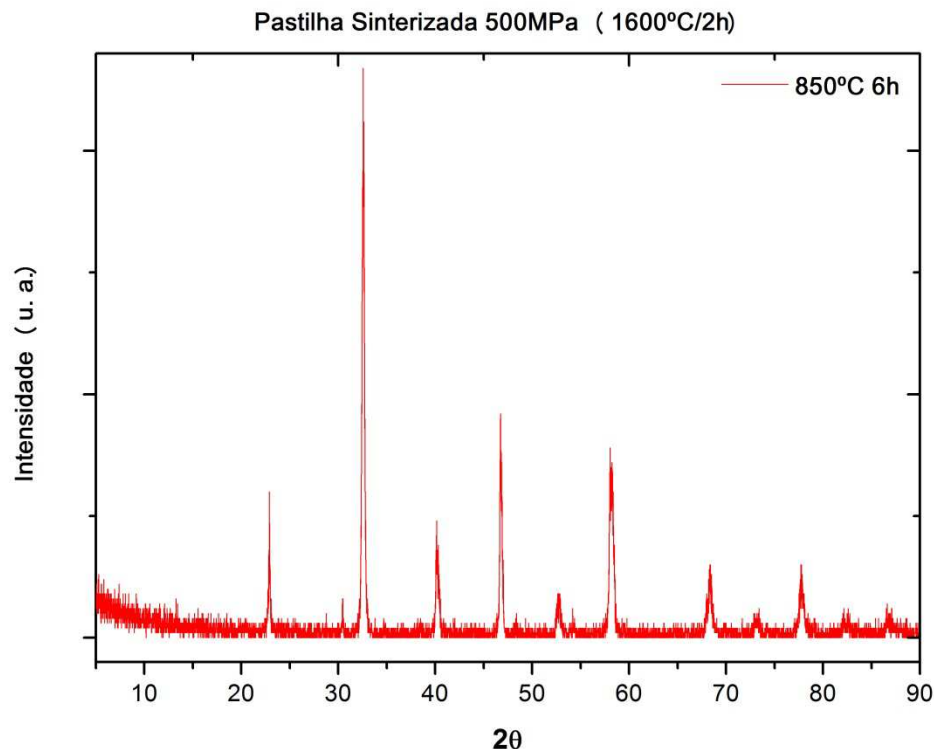
Fonte: Autor.

Figura 5.23. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1550°C, 500MPa, para os tempos de calcinação de 2 horas, 4 horas e 6 horas, a 850°C.



Fonte: Autor.

Figura 5.24. Difratogramas de raios x para as amostras sinterizadas a 1600°C, 500MPa, para o tempo de calcinação de 6 horas, a 850°C.



Fonte: Autor.

Todos os difratogramas de raios x obtidos para as amostras sinterizadas foram semelhantes, mesmo com a grande quantidade de processos de sinterização utilizados. A estabilidade da fase obtida foi colocada à prova na faixa de temperaturas entre 850°C e 1600°C, e não foram detectadas variações e mudanças de fase.

A difração de raios x mostrou-se eficiente para avaliar qualitativamente as fases presentes, mas não forneceu meios para comparar as características de cada amostra com relação às variações no processo, sendo as outras análises necessárias para proporcionar estes comparativos.

5.3.2 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes

As medidas das propriedades físicas das amostras sinterizadas estão mostradas na Tabela 5.1.

Observa-se que, embora o aumento no tempo de calcinação não tenha causado grande influência nas propriedades dos pós, ocorreram variações nas propriedades das amostras sinterizadas. Houve aumento de densidade e redução de

porosidade conforme aumentou o tempo de calcinação. As amostras sinterizadas com 2 patamares, as quais foram compactadas com pressão de 50MPa apresentaram as mais altas porosidades e as mais baixas densidades, fato que decorre principalmente da baixa pressão utilizada. A alta porosidade é responsável pela alta absorção de água.

Tabela 5.1. Propriedades físicas das amostras sinterizadas.

Amostra	Densidade do pó - Picnometria (g/cm³)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm³)
2 patamares 50MPa 2h	6,53	13,29%	47,01%	3,5
2 patamares 50MPa 4h	6,16	13,44%	47,47%	3,6
2 patamares 50MPa 6h	6,84	10,20%	40,79%	4,0
2 patamares 500MPa 2h	6,53	5,43%	26,83%	4,9
2 patamares 500MPa 4h	6,16	7,11%	32,39%	4,6
2 patamares 500MPa 6h	6,84	5,78%	27,68%	4,8
1300°C 500MPa 2h	6,25	9,66%	38,86%	4,0
1300°C 500MPa 4h	6,53	9,82%	41,59%	4,2
1300°C 500MPa 6h	6,40	8,26%	35,68%	4,3
1500°C 500MPa 2h	6,25	6,09%	28,20%	4,6
1500°C 500MPa 4h	6,53	5,95%	28,33%	4,6
1500°C 500MPa 6h	6,40	4,76%	24,20%	5,1
3 patamares 500MPa 6h	4,01	11,13%	40,86%	3,7
1550°C 500MPa 2h	6,25	6,95%	31,46%	4,5
1550°C 500MPa 4h	6,53	4,98%	25,33%	5,1
1550°C 500MPa 6h	6,40	4,16%	21,98%	5,3
1600°C 500MPa 6h	6,40	3,13%	17,30%	5,5
1600°C 600MPa 6h	6,40	2,63%	14,86%	5,6

Fonte: Autor.

Para as amostras sinterizadas com 2 patamares com pressão de compactação de 500MPa, também observou-se alta porosidade aparente. Esse fato decorre da laminação apresentada pelas pastilhas, característica da alta pressão de

compactação, gerando pequenas trincas no corpo de prova. Isso explica também a absorção de água elevada, mesmo que em menor intensidade que no caso de 50MPa. Também houve variação na densidade.

Nas amostras de 1300°C, observou-se baixa densidade aparente e alta porosidade e absorção de água, mostrando que a temperatura de sinterização foi insuficiente. Mesmo a sinterização tendo sido realizada com o mesmo patamar de 2 horas em 1300°C da sinterização com 2 patamares, o fato de não apresentar o primeiro patamar fez com que os resultados fossem diferentes.

Para as amostras de 1500°C, observou-se redução da porosidade e aumento da densidade, mostrando que o processo de sinterização foi mais eficiente, promovendo aumento de densidade.

Em 1550°C, houve também aumento da densidade e uma redução mais acentuada da absorção de água e da porosidade aparente, principalmente para as amostras dos pós calcinados por 6 horas.

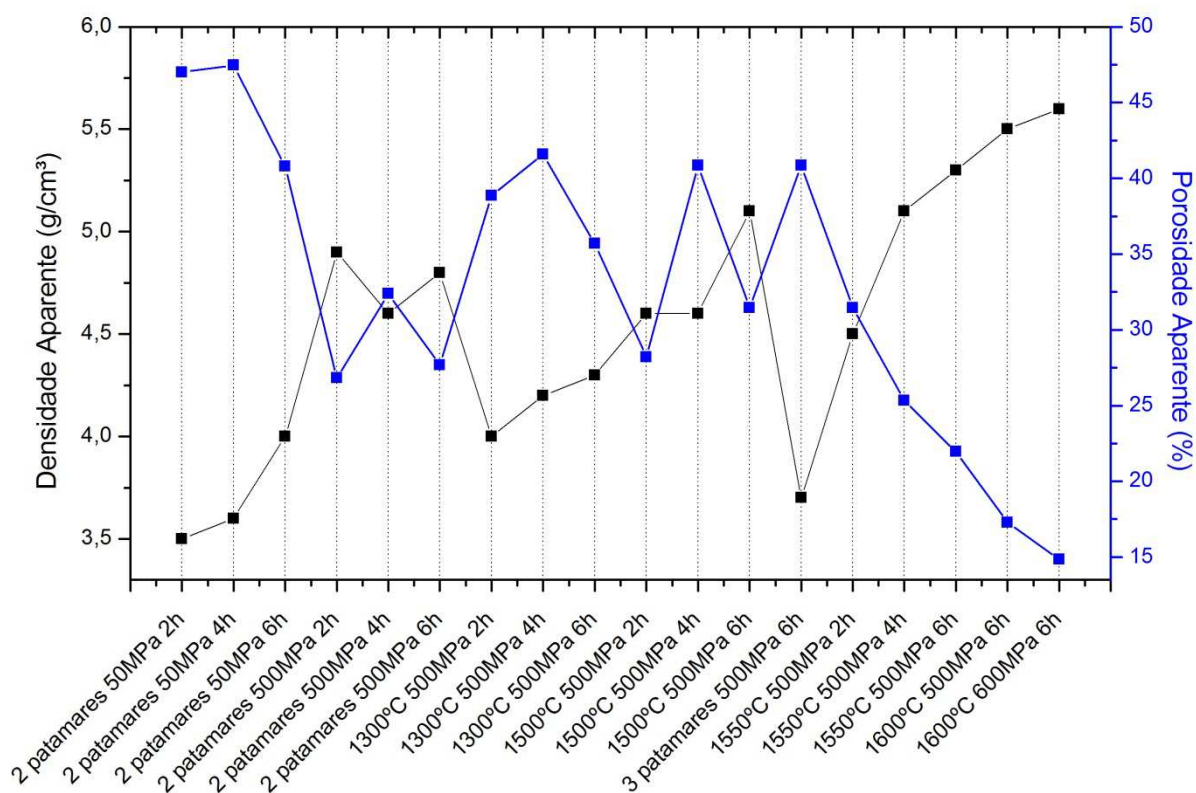
As amostras de 1600°C foram as que apresentaram os maiores valores de densidade aparente, mostrando a influência da temperatura de sinterização. O aumento da pressão de compactação de 500MPa para 600MPa também causou um ligeiro aumento da densidade, e nessa pressão de 600MPa foi onde observou-se os menores valores de porosidade aparente e absorção de água.

Para as amostras com 3 patamares verificou-se que as propriedades foram bem inferiores às das demais condições. Nesse caso, foi utilizado um pó calcinado a 400°C, com o patamar de 850°C durante a sinterização. Porém, devido à baixa temperatura de calcinação, a amostra ainda tinha material orgânico a eliminar, o que fez com que a porosidade aparente tenha sido elevada e proporcionando uma baixa densidade. Mesmo com a pressão de compactação sendo 500MPa, os resultados foram comparáveis aos obtidos com as amostras compactadas com pressão de 50MPa.

A evolução da densidade aparente e da porosidade aparente das amostras em função da condição de sinterização é mostrada na Figura 5.25.

A densidade sofreu uma grande variação, e aumentou consideravelmente da menor (2 patamares 50MPa 2h) para a maior (1600°C 600MPa 6h). Isso foi acompanhado pela variação da porosidade aparente, que diminuiu com o aumento da densidade, mas mesmo assim manteve-se na faixa dos 15% na amostra 1600°C 600MPa 6h.

Figura 5.25. Evolução da densidade aparente e da porosidade aparente apresentadas pelas amostras sinterizadas em função da condição de sinterização.



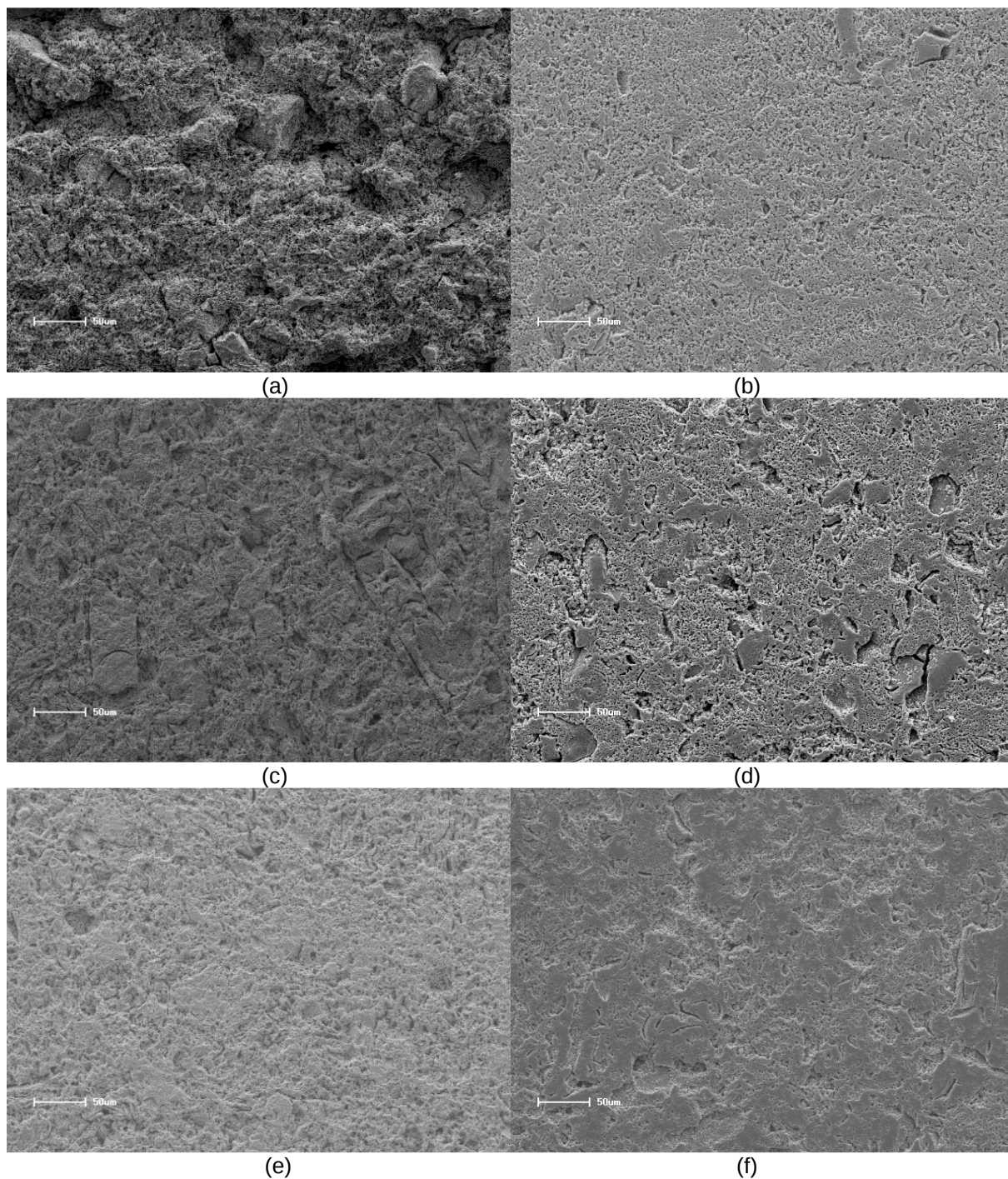
Fonte: Autor.

5.3.3 Observações da Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura mostrou as características microestruturais das amostras sinterizadas.

As microestruturas das amostras sinterizadas no processo com 2 patamares compactadas com pressões de 50MPa e 500MPa são mostradas na Figura 5.26. Observa-se que as amostras de menor pressão apresentam elevada porosidade, ao passo que com o aumento da pressão observa-se a redução da porosidade, fato corroborado pelas medidas das propriedades físicas. Num maior aumento, como na Figura 5.27, pode-se observar que no interior dos aglomerados a sinterização conseguiu eliminar grande parte da porosidade, e que existe uma porosidade que esta entre os aglomerados. Observa-se que os tamanhos dos grãos obtidos ficaram abaixo de $1\mu\text{m}$, o que caracteriza uma microestrutura submicrométrica.

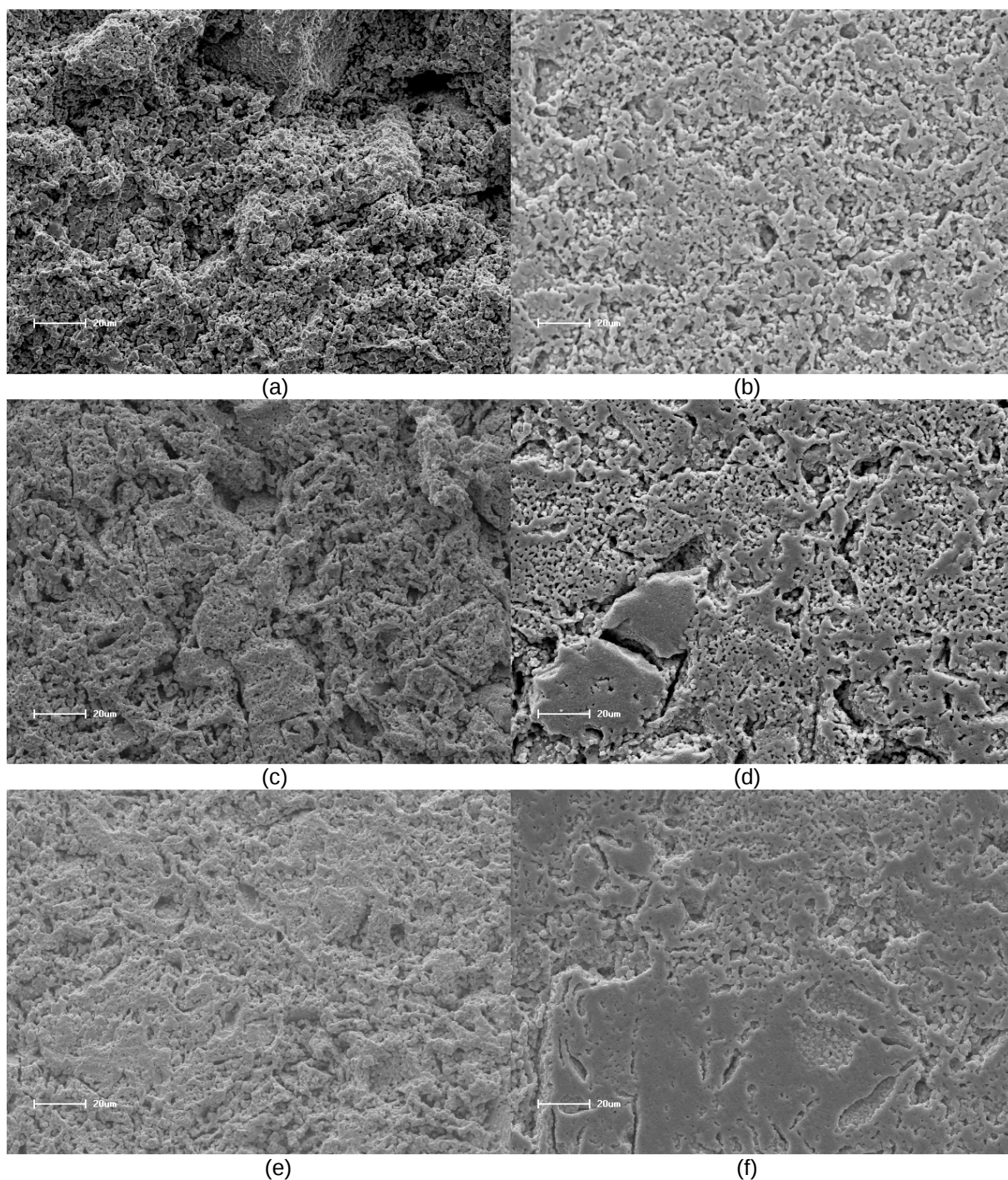
Figura 5.26. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 50MPa, (b) 2 horas 500MPa, (c) 4 horas 50MPa, (d) 4 horas 500MPa, (e) 6 horas 50MPa, e (f) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 50µm.



Fonte: Autor.

A porosidade remanescente entre os aglomerados é que foi a principal responsável pelos altos valores de porosidade aparente, já que esta medida detecta a porosidade aberta apresentada pelo material. Nota-se também que a porosidade foi reduzida com o aumento no tempo de calcinação.

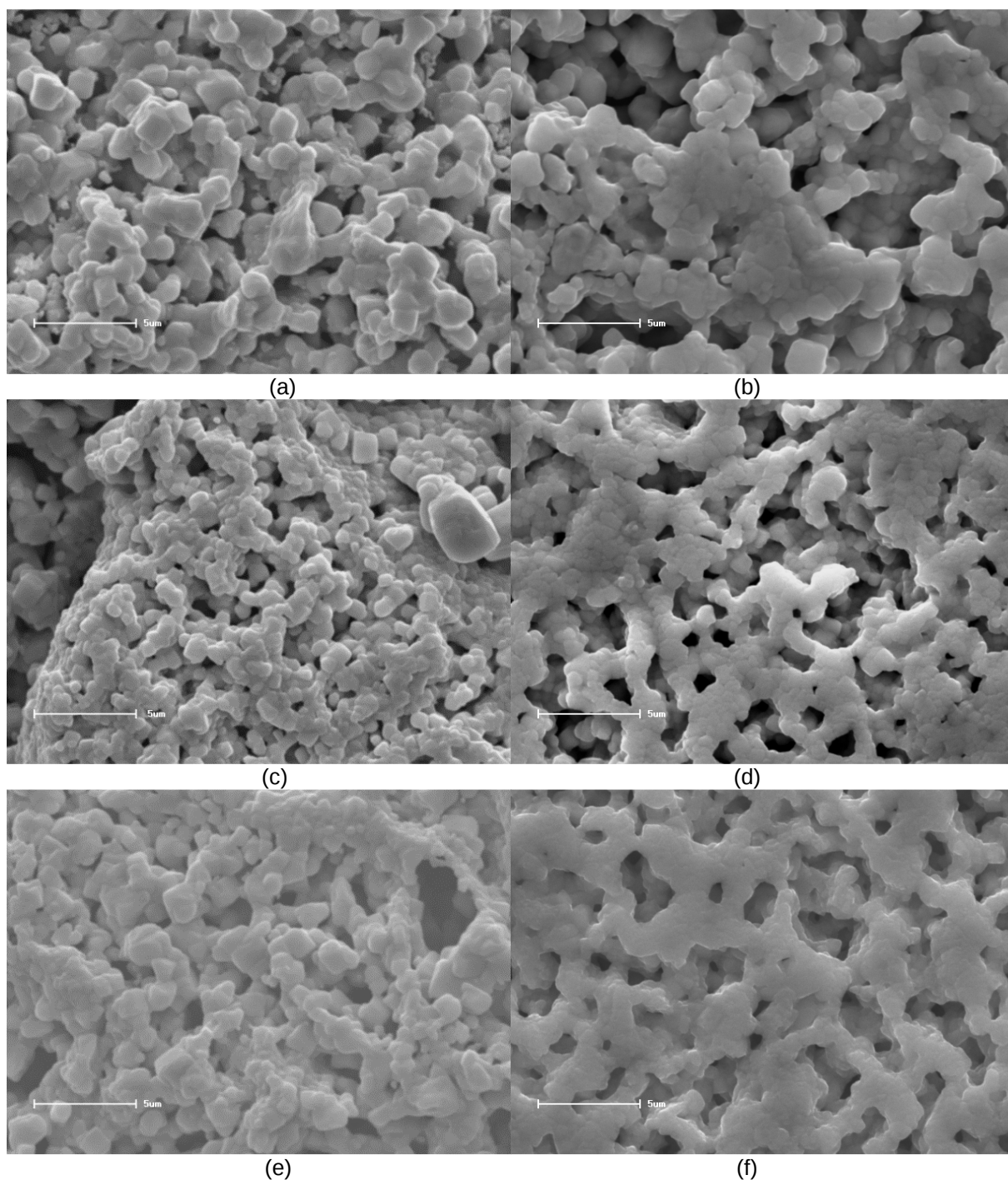
Figura 5.27. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 50MPa, (b) 2 horas 500MPa, (c) 4 horas 50MPa, (d) 4 horas 500MPa, (e) 6 horas 50MPa, e (f) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 20µm.



Fonte: Autor.

Este efeito da eliminação da porosidade entre as partículas com a presença apenas da porosidade entre os aglomerados, além dos tamanhos submicrométricos, são mais bem visualizados na Figura 5.28, com uma maior magnificação.

Figura 5.28. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 50MPa, (b) 2 horas 500MPa, (c) 4 horas 50MPa, (d) 4 horas 500MPa, (e) 6 horas 50MPa, e (f) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 5µm.

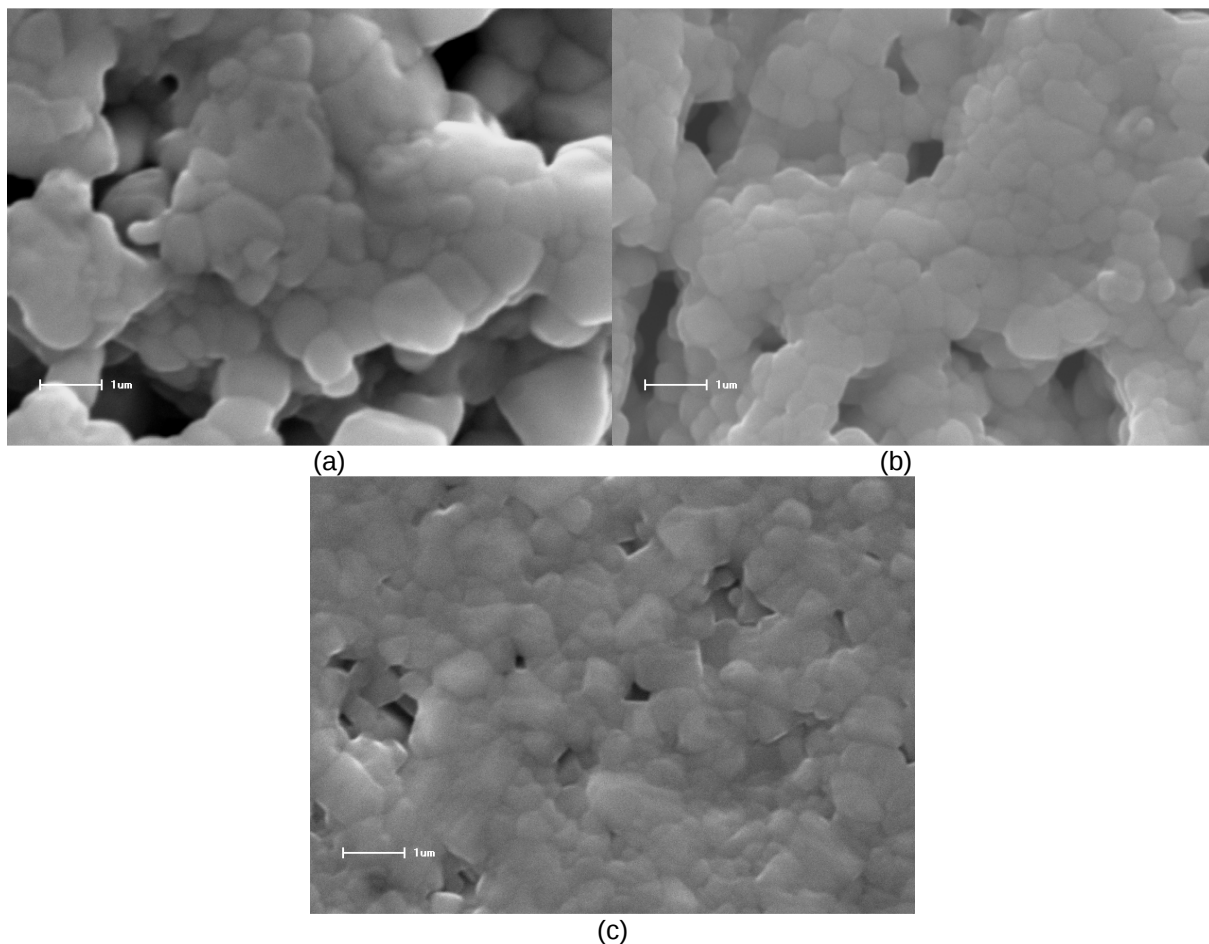


Fonte: Autor.

Também fica evidenciada a maior porosidade das amostras de 2 horas e de 4 horas em relação às de 6 horas, fato observado na porosidade aparente. Na amostra de 6 horas, que apresentou menor porosidade aparente, nota-se que a imagem também apresenta esse comportamento, mostrando uma menor quantidade

de poros. Esta menor porosidade das amostras de 6 horas de calcinação, é ilustrada na Figura 5.29, para as amostras com 2 patamares 500MPa.

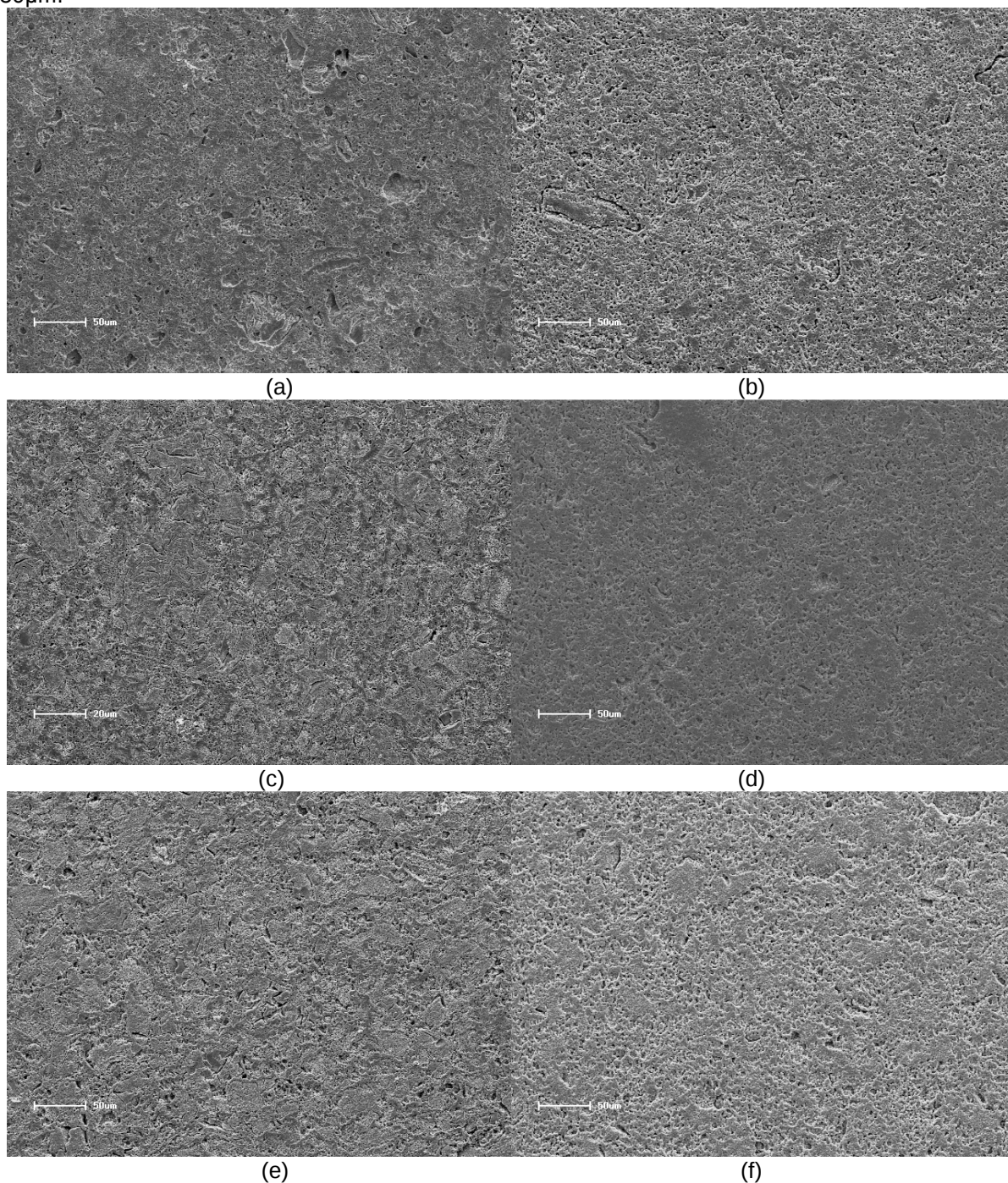
Figura 5.29. Micrografia das amostras sinterizadas pelo processo 2 patamares, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e pressão de compactação de: (a) 2 horas 500MPa, (b) 4 horas 500MPa, e (c) 6 horas 500MPa. Barra de aumento de 1µm.



Fonte: Autor.

As amostras sinterizadas a 1300°C mostraram que a porosidade aparente foi superior à apresentada no processo com 2 patamares. Para a sinterização a 1500°C, as propriedades físicas foram semelhantes às observadas na condição com 2 patamares, mostrando que este procedimento é muito eficiente. As Figuras 5.30 a 5.32 comparam as amostras de 1300°C e 1500°C e ilustram as porosidades apresentada nessas condições.

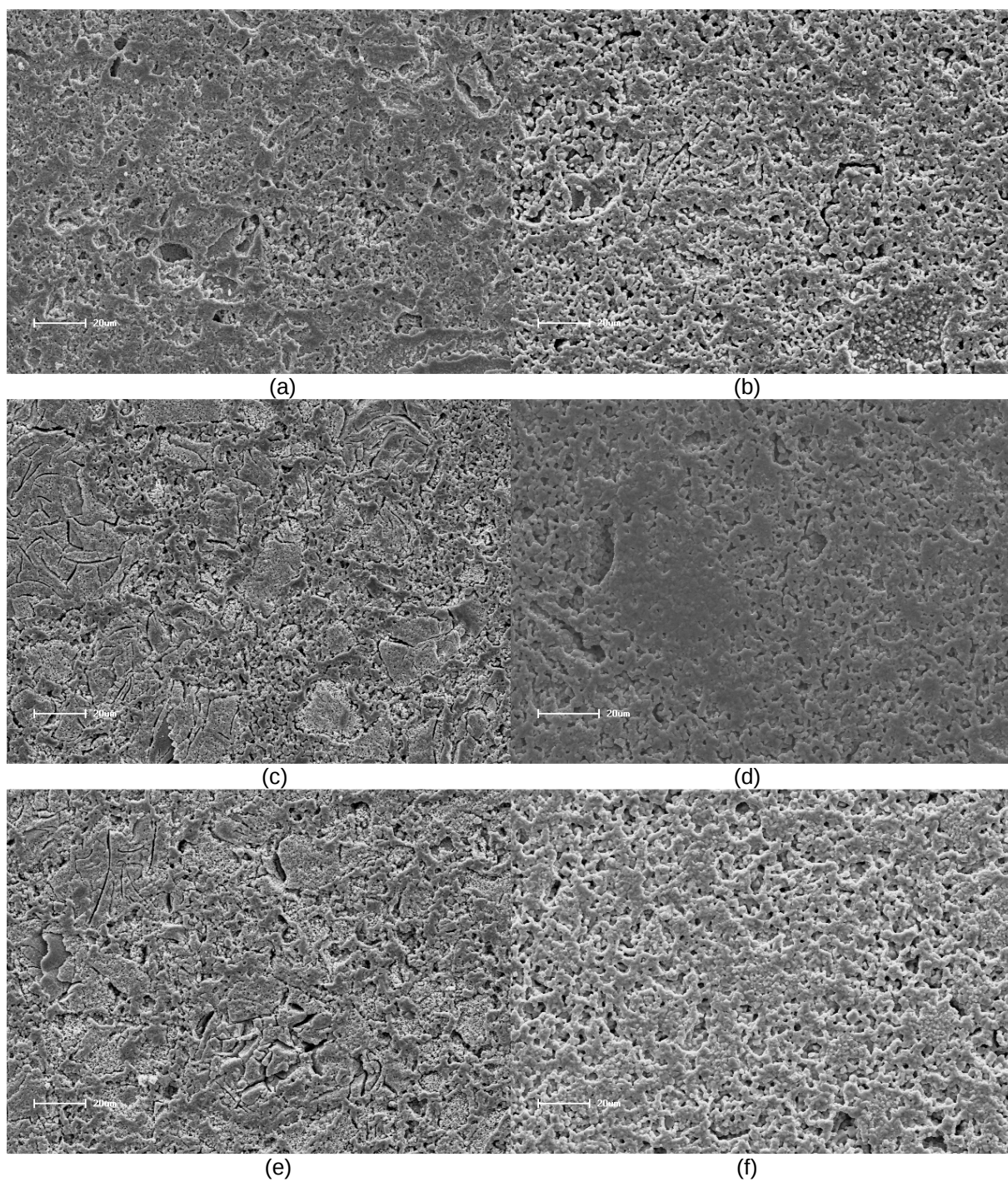
Figura 5.30. Micrografia das amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1300°C, (b) 2 horas 1500°C, (c) 4 horas 1300°C, (d) 4 horas 1500°C, (e) 6 horas 1300°C, e (f) 6 horas 1500°C. Barra de aumento de 50µm.



Fonte: Autor.

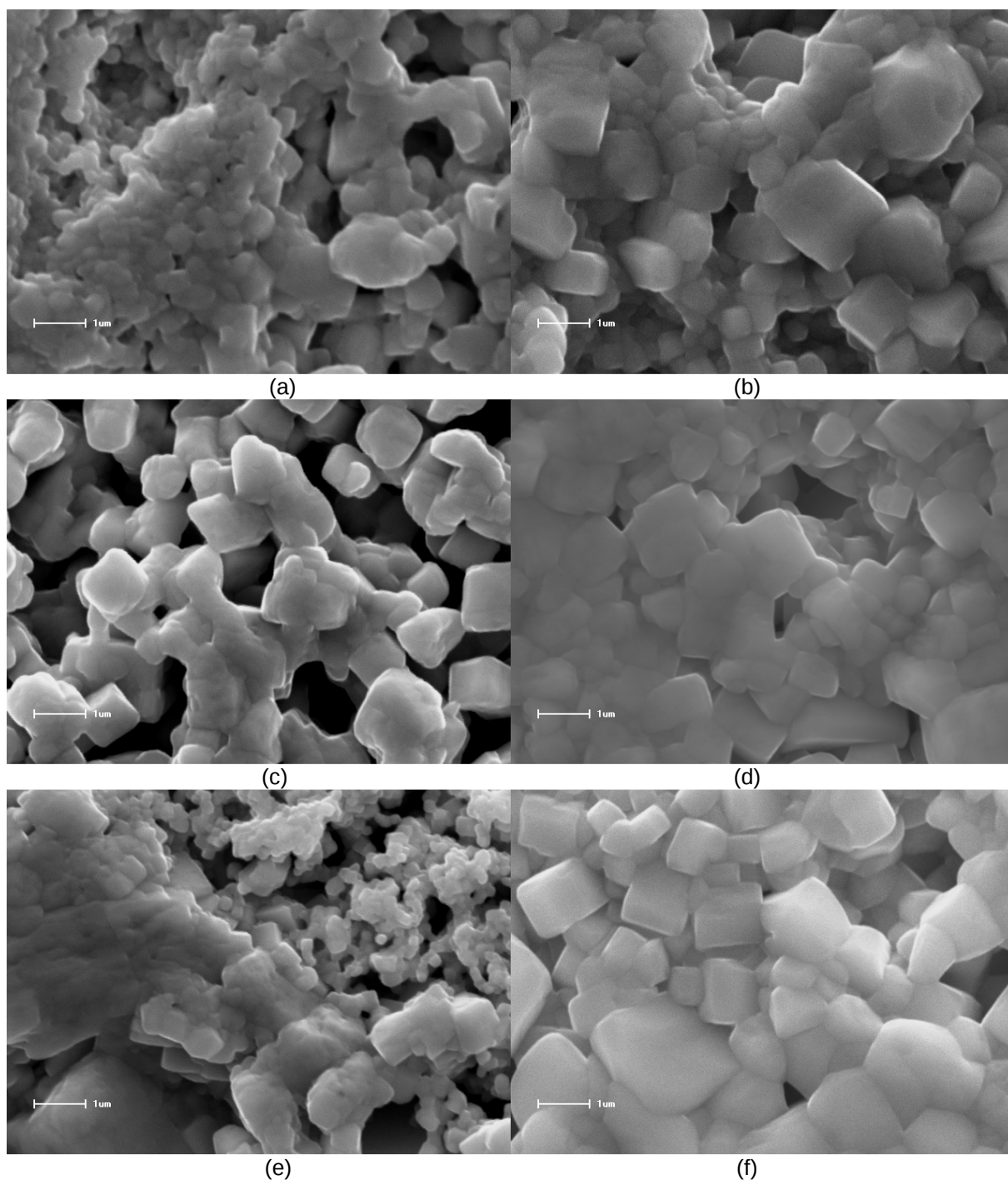
Na temperatura de 1300°C, as regiões densas aparecem em menor quantidade, aliadas à maior porosidade. Em 1500°C, observa-se que apareceram as regiões densas já observadas na condição com 2 patamares, obtidas a partir dos aglomerados, e verifica-se uma menor porosidade aparente formada entre os aglomerados.

Figura 5.31. Micrografia das amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1300°C, (b) 2 horas 1500°C, (c) 4 horas 1300°C, (d) 4 horas 1500°C, (e) 6 horas 1300°C, e (f) 6 horas 1500°C. Barra de aumento de 20µm.



Fonte: Autor.

Figura 5.32. Micrografia das amostras sinterizadas a 1300°C e 1500°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1300°C, (b) 2 horas 1500°C, (c) 4 horas 1300°C, (d) 4 horas 1500°C, (e) 6 horas 1300°C, e (f) 6 horas 1500°C. Barra de aumento de 1µm.



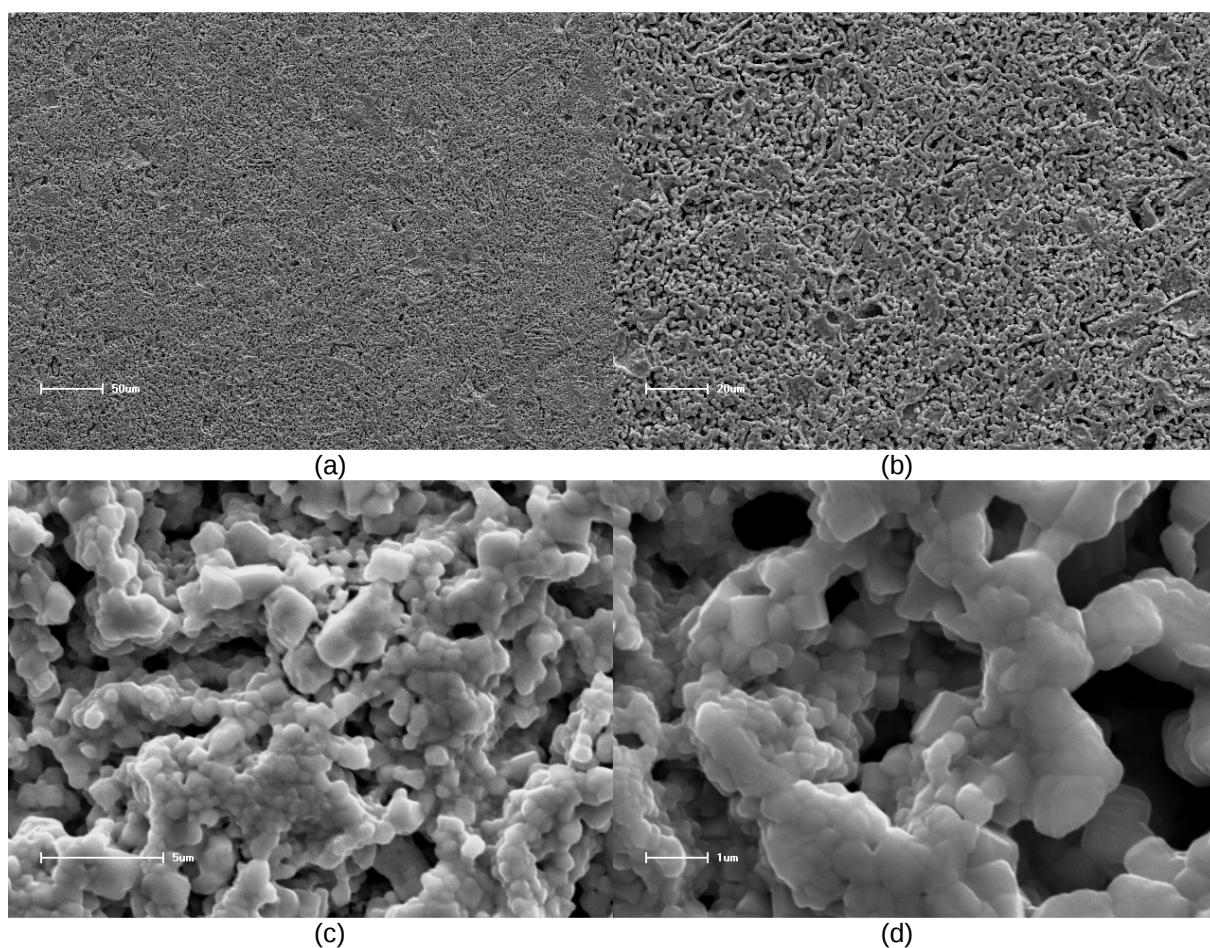
Fonte: Autor.

Ocorreu também a diminuição da porosidade com aumento do tempo de calcinação, e comprova-se visualmente a maior densidade obtida para a temperatura de 1500°C em relação à 1300°C. Outra característica apresentada

pelas amostras de 1500°C é que houve crescimento de grão em relação ao processo com 2 patamares (Figura 5.29).

Para as amostras sinterizadas pelo processo com 3 patamares, observou-se uma grande porosidade, conforme dados das propriedades físicas. A baixa densidade deve-se a essa elevada porosidade, já tida como decorrente da eliminação de fase polimérica e formação da fase perovisquita durante a sinterização. As imagens destas amostras estão na Figura 5.33.

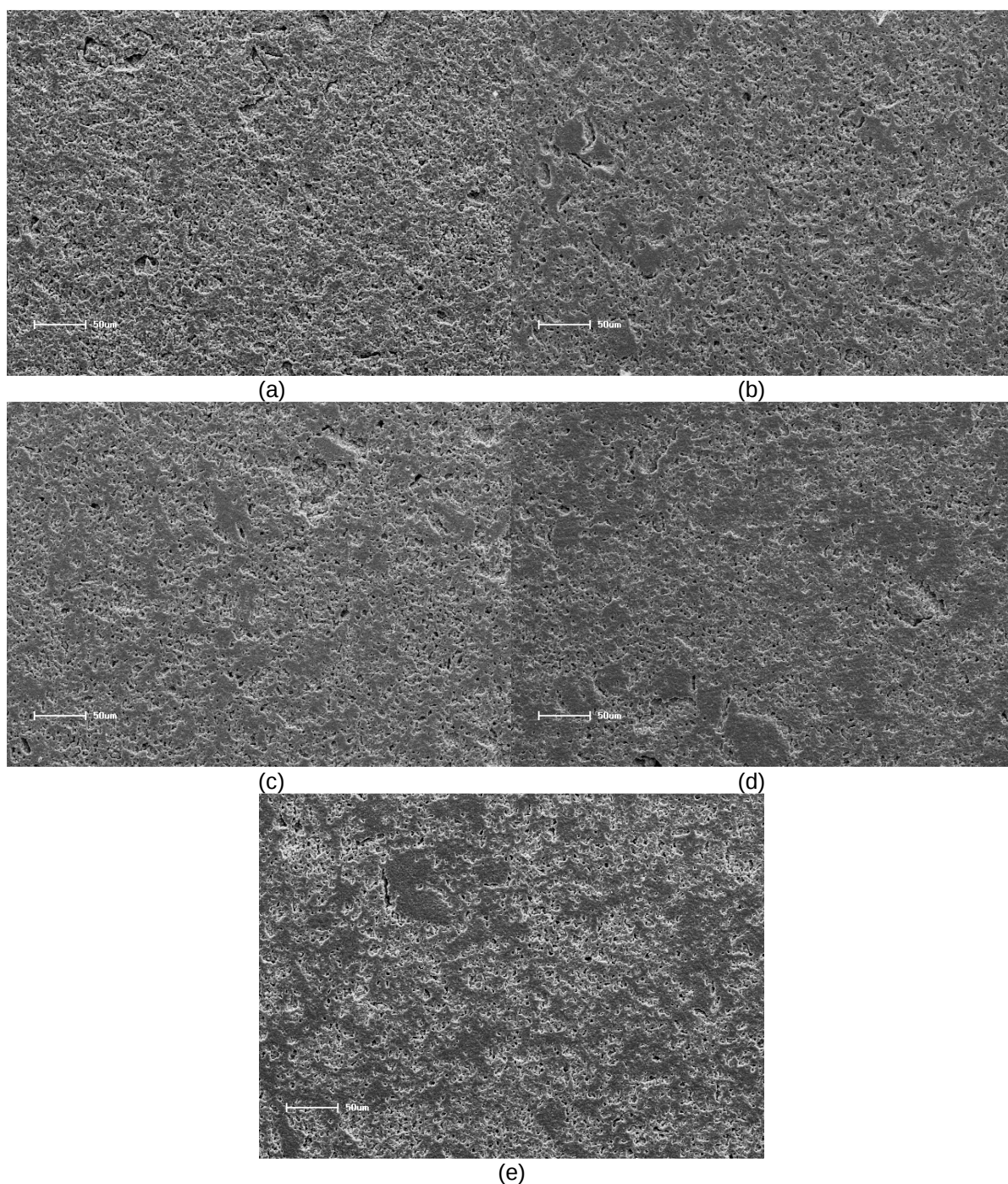
Figura 5.33. Micrografia da amostra sinterizadas pelo processo 3 patamares, do pó obtido a 400°C, com tempo de calcinação de 6 horas: (a) barra de aumento 50µm, (b) barra de aumento 20µm, (c) barra de aumento 5µm, e (d) barra de aumento 1µm.



Fonte: Autor.

Para as temperaturas de sinterização de 1550°C e 1600°C, observa-se que a porosidade das amostras diminuiu, conforme as medidas das propriedades físicas. Pelas imagens de MEV verifica-se que o tamanho médio dos poros das amostras é maior que das sinterizadas em 1300°C e com 2 patamares, mas estão mais bem distribuídos pela amostra. A Figura 5.34 mostra esta porosidade.

Figura 5.34. Micrografia das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1550°C, (b) 4 horas 1550°C, (c) 6 horas 1550°C, (d) 6 horas 1600°C, e (e) 6 horas 1600°C 600MPa. Barra de aumento de 50µm.

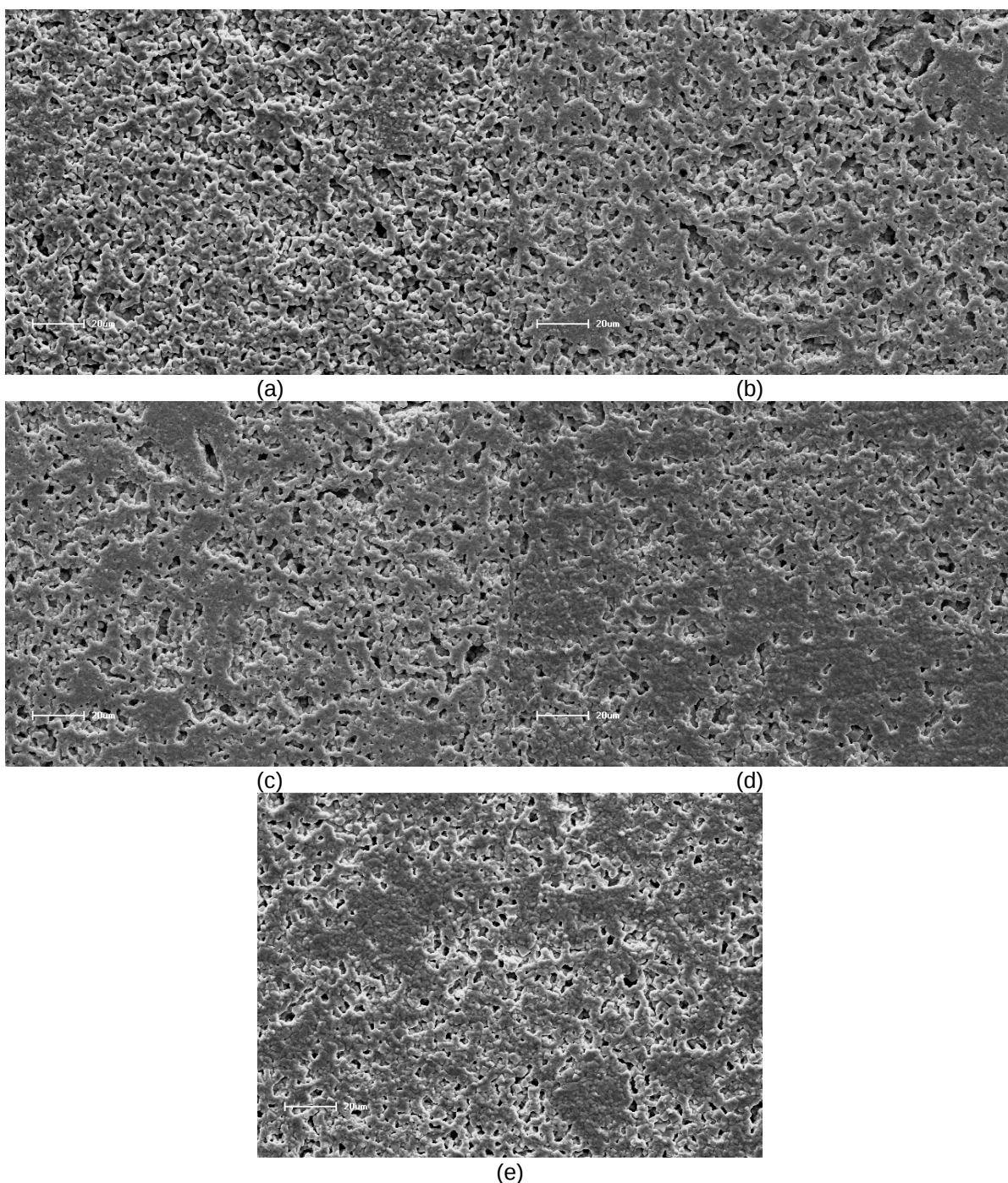


Fonte: Autor.

Com um maior aumento, conforme Figura 5.35, é visível que os poros estão maiores, mas que seus tamanhos apresentam-se numa distribuição mais estreita. Observa-se também o aumento das regiões mais densificadas, o que comprova o aumento de densidade aparente já verificado. Com o aumento da temperatura para

1600°C, ocorreu um ligeiro aumento de densidade. O aumento de pressão para 600MPa foi menos eficiente que o aumento na temperatura de sinterização para o aumento de densidade. Assim, a pressão de compactação foi um fator menos relevante que o aumento na temperatura de sinterização.

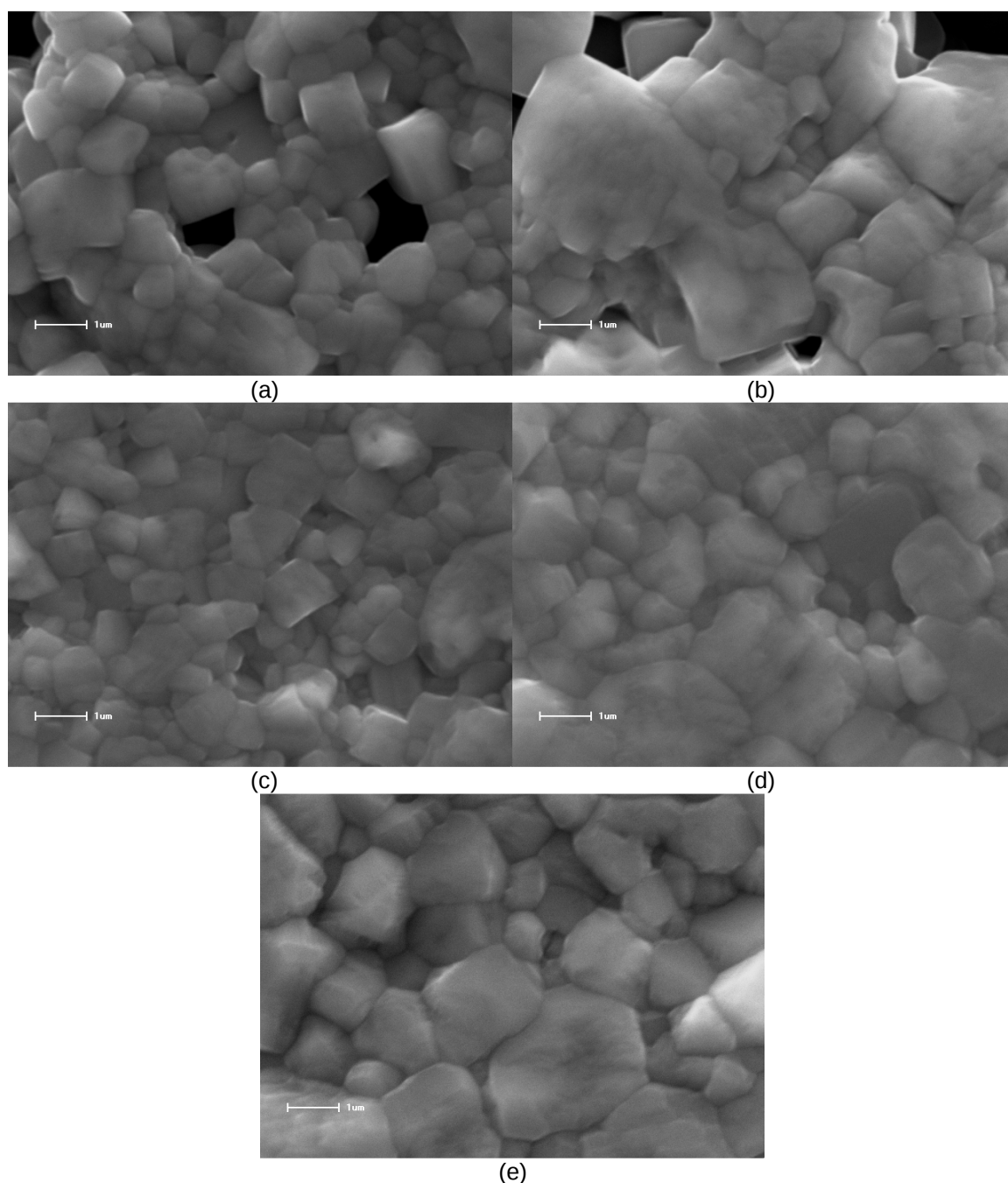
Figura 5.35. Micrografia das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1550°C, (b) 4 horas 1550°C, (c) 6 horas 1550°C, (d) 6 horas 1600°C, e (e) 6 horas 1600°C 600MPa. Barra de aumento de 20µm.



Fonte: Autor.

Para essas condições de sinterização, com a calcinação por 6 horas manteve-se a menor porosidade, colocando novamente este tempo de calcinação como mais adequado à eliminação de fase orgânica durante a síntese dos pós. A Figura 5.36 traz imagens em maior aumento para as amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C.

Figura 5.36. Micrografia das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C, dos pós obtidos a 850°C, com tempo de calcinação e temperatura de sinterização de: (a) 2 horas 1550°C, (b) 4 horas 1550°C, (c) 6 horas 1550°C, (d) 6 horas 1600°C, e (e) 6 horas 1600°C 600MPa. Barra de aumento de 1µm.



Fonte: Autor.

Observa-se que em 1600°C o crescimento dos grãos foi mais evidente, e que a porosidade diminuiu com o aumento do tempo de calcinação dos pós, fato já observado nas outras temperaturas.

As imagens em MEV foram capazes de confirmar muitas informações importantes sobre as amostras produzidas. O aumento no tempo de calcinação promoveu diminuição da porosidade, mostrando sua melhor adequação ao processo de síntese. Com a diminuição da porosidade, foi verificado o aumento na densidade, como esperado. A eliminação da fase polimérica remanescente durante a sinterização, caso da amostra com 3 patamares, fez com que a porosidade apresentada fosse muito superior às demais condições de sinterização. A eficiência do processo de sinterização com 2 patamares foi comprovada, pois as propriedades destas amostras foram semelhantes às apresentadas no processo a 1500°C. A temperatura de 1300°C mostrou-se insuficiente para a densificação e diminuição da porosidade.

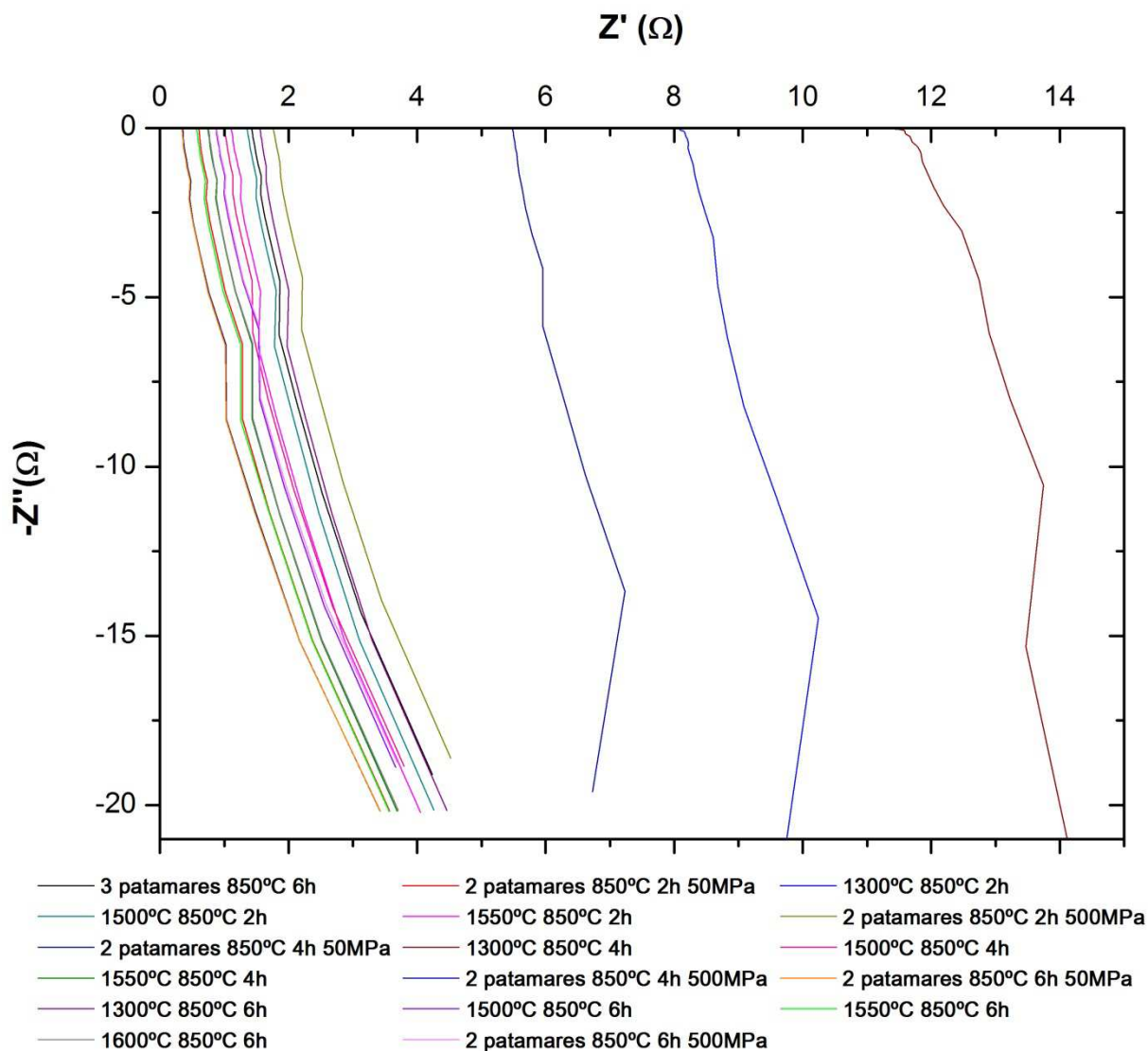
5.3.4 Determinação da Condutividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância

Foram realizadas medidas em temperatura ambiente, onde foi possível determinar a condutividade das amostras, utilizando as equações já demonstradas anteriormente (equações 4.6 e 4.7).

Os resultados obtidos pelo potenciostato são mostrados na Figura 5.37.

Observa-se que o comportamento apresentado foi muito semelhante em todas as amostras, com exceção das amostras 1300°C 2h e 4h, e 2 patamares 4h 50MPa. Essas análises comprovaram a alta condutividade do material obtido, pois como os valores de $-Z''$ são negativos indicam uma componente indutiva de impedância, que é causada neste caso por interferência do próprio equipamento de medida. Através deste gráfico foram determinados os valores de resistência das amostras, para então serem determinados os valores de condutividade. A resistência de cada amostra foi tomada com sendo a interseção da curva do ensaio com o eixo real Z' .

Figura 5.37. Resultados obtidos pelo potenciostato para as amostras sinterizadas, em temperatura ambiente.

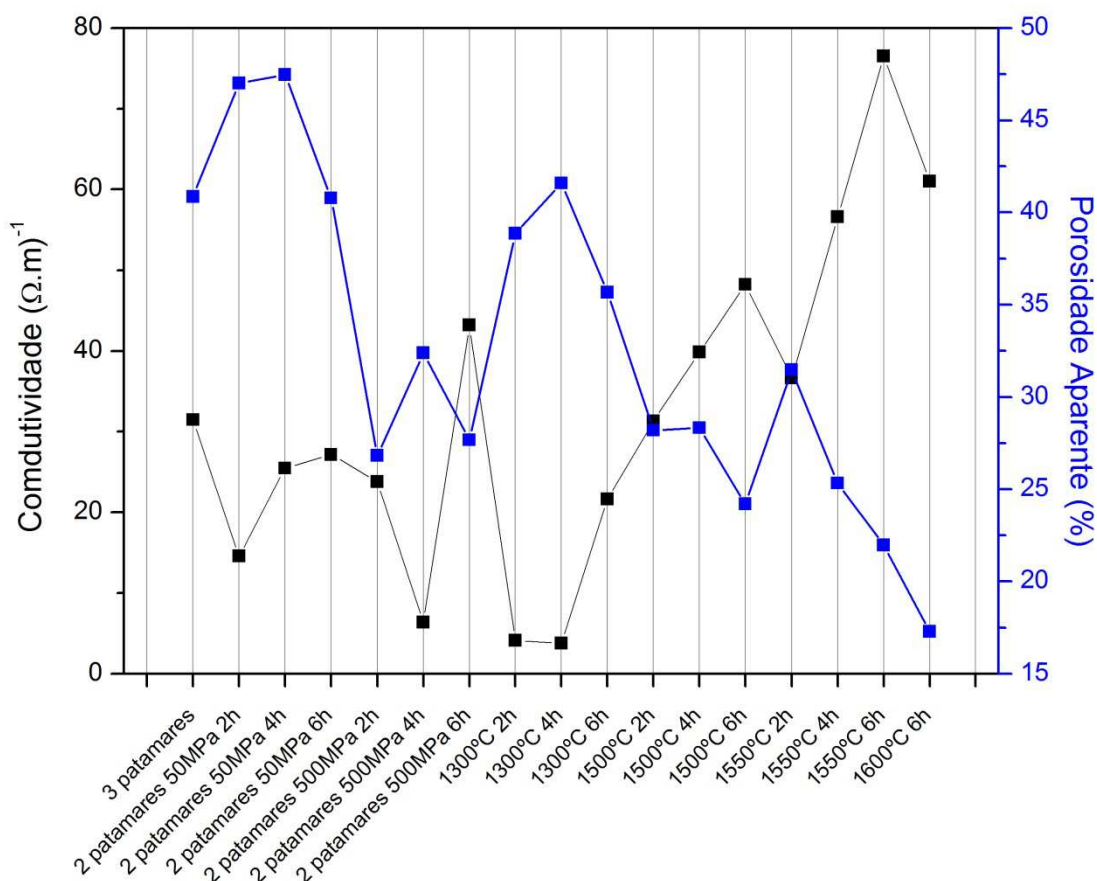


Fonte: Autor.

Os valores de condutividade a temperatura ambiente estão mostrados na figura 5.38, em comparação com os dados de porosidade aparente.

Observa-se que quando as amostras apresentam maior porosidade, a condutividade elétrica é inferior, e para menores porosidades a condutividade é maior. Este comportamento já era esperado, já que os poros são barreiras à condutividade.

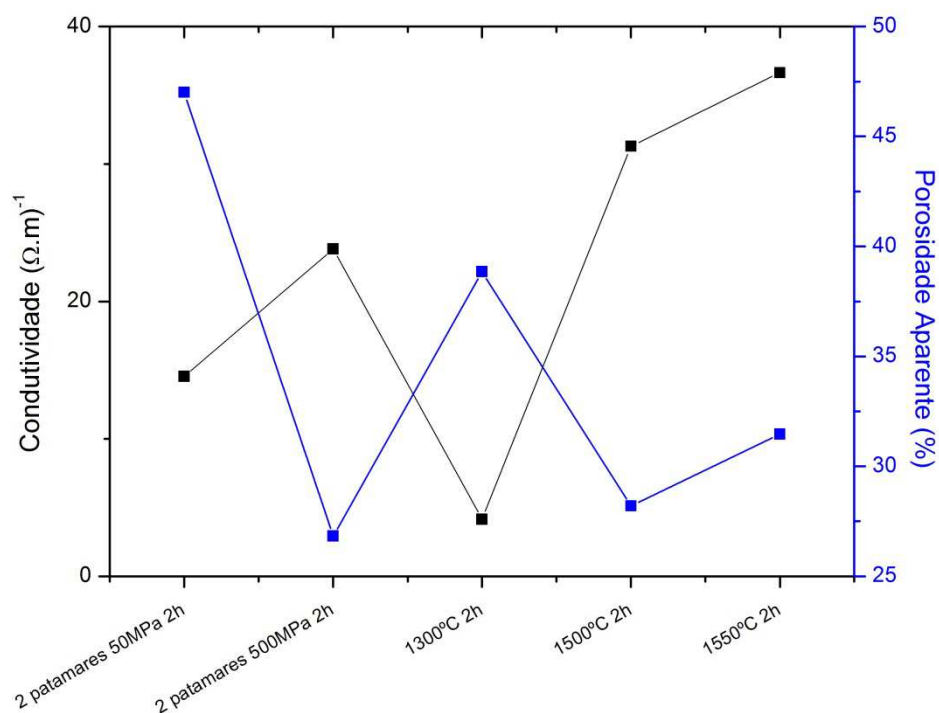
Figura 5.38. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas por todas as condições de calcinação e de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.



Fonte: Autor.

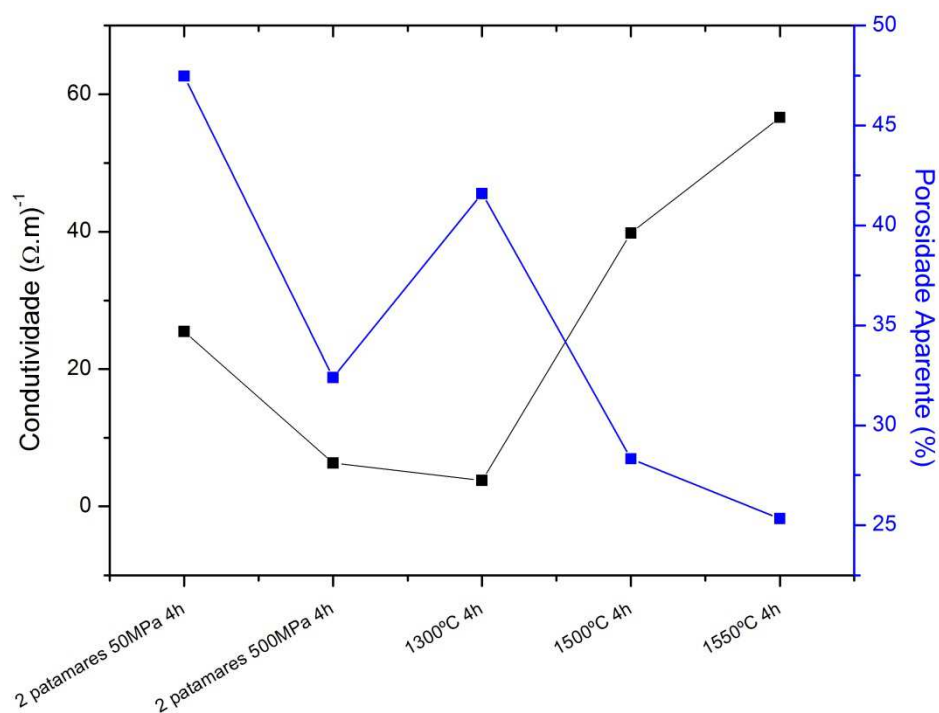
As Figuras 5.39 a 5.41 ilustram este efeito separadamente para as três condições de calcinação a 850°C utilizadas: 2 horas, 4 horas e 6 horas, respectivamente.

Figura 5.39. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 2 horas, de todas as condições de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.



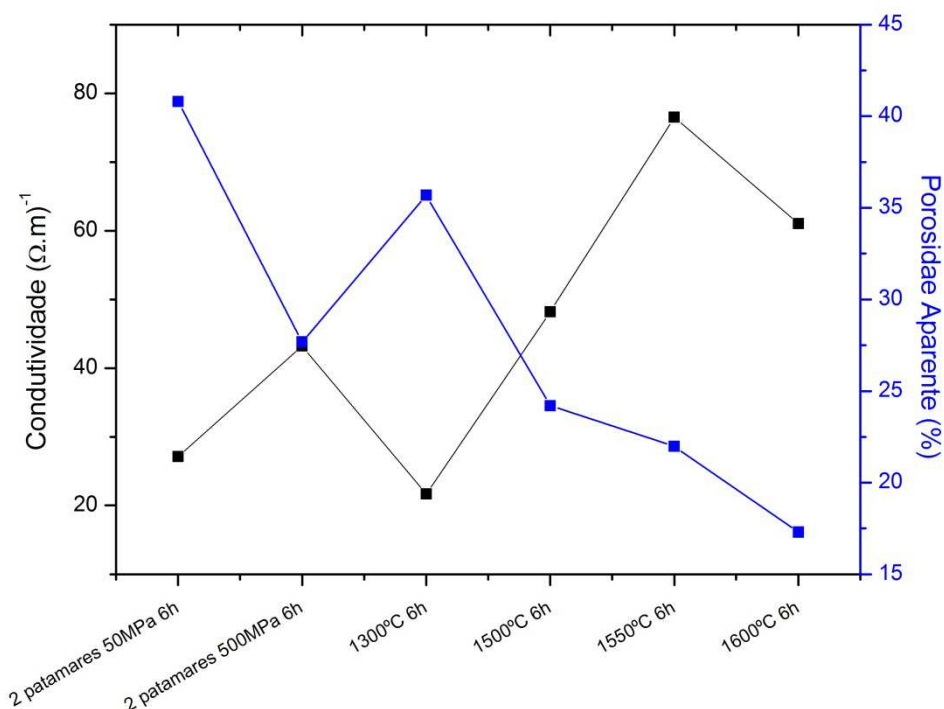
Fonte: Autor.

Figura 5.40. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 4 horas, de todas as condições de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.



Fonte: Autor.

Figura 5.41. Condutividade apresentada pelas amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 6 horas, de todas as condições de sinterização, em comparação com a porosidade aparente apresentada pelas mesmas.



Fonte: Autor.

5.3.5 Diâmetro Médio de Poros por Porosimetria de Mercúrio

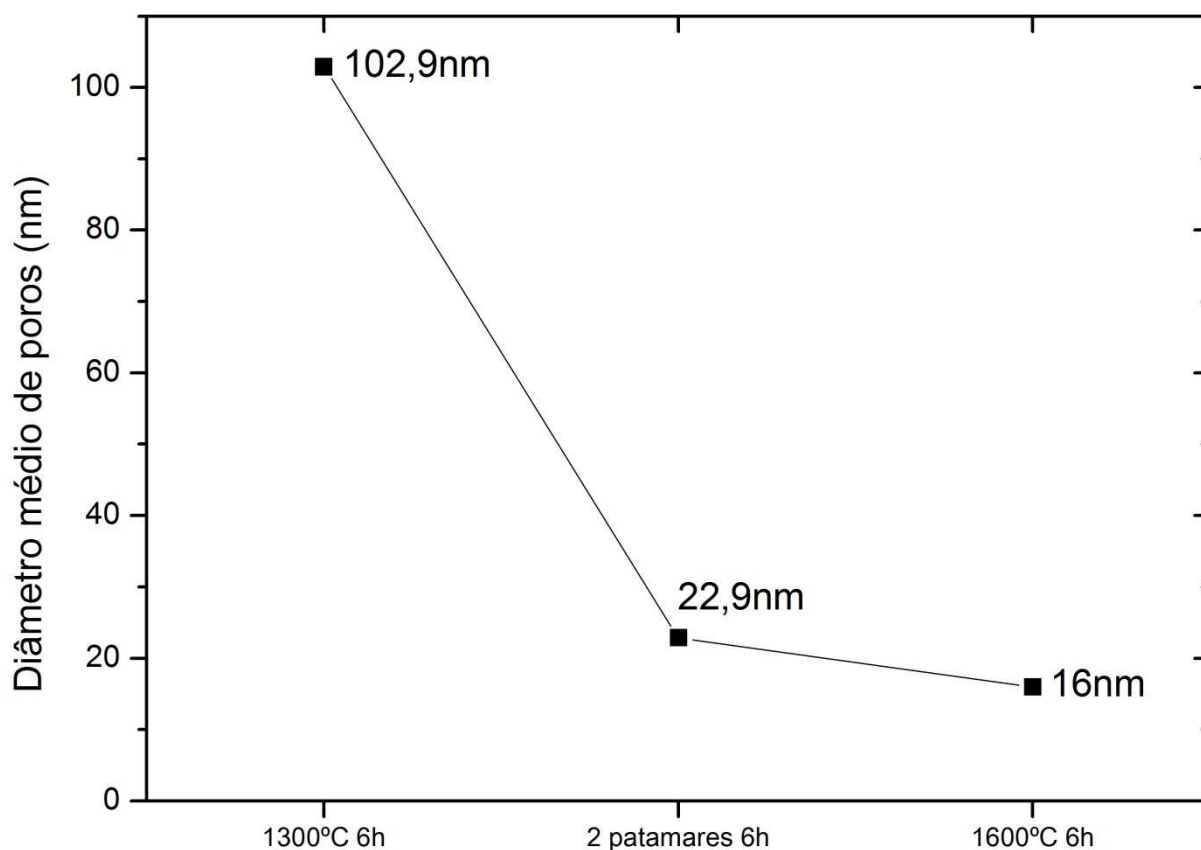
Foi determinada pela porosimetria de mercúrio o tamanho médio de poros das amostras sinterizadas.

Foram realizadas as medidas para três das condições utilizadas, sendo as três com o pó calcinado a 850°C por 6 horas, nos processos de sinterização 1300°C, com 2 patamares e 1600°C.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.42.

Observa-se que ocorreu uma grande diminuição do diâmetro médio dos poros em função do processo de sinterização. Os poros diminuíram de 102,9nm a 1300°C para 16nm a 1600°C. Isso explica a grande diminuição da porosidade aparente verificada para essas condições, juntamente com o aumento de densidade aparente de 4,3g/cm³ para 5,5g/cm³.

Figura 5.42. Diâmetro médio de poros das amostras produzidas com os pós calcinados a 850°C por 6h, compactadas com pressão de 500MPa, e sinterizadas nos processos 1300°C, 2 patamares e 1600°C.



Fonte: Autor.

De acordo com Sarikaya, Petrovsky e Dogan, os poros pequenos têm a função de atuar principalmente como sítios reativos para as reações eletroquímicas, enquanto que os poros grandes são os transportadores de gases (combustível e subprodutos das reações) [54]. Assim, a amostra sinterizada a 1600°C deve apresentar mais condições de atuar como catalisador das reações, enquanto que a amostra sinterizada a 1300°C forneceria melhores condições para o transporte de gases durante a operação da célula.

CONCLUSÃO

A utilização do método Pechini para síntese de pós cerâmicos com composição $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ mostrou-se eficiente, para obtenção dos pós com a estrutura perovisquita desejada, fase esta que não ocorreu em temperaturas de calcinação abaixo de 850°C .

Com o aumento do tempo de calcinação dos pós, a porosidade das pastilhas diminuiu, e ocorreu aumento de densidade aparente e de condutividade elétrica. A temperatura de calcinação foi a variável mais influente no processo.

A estrutura do material manteve-se estável na faixa de temperatura compreendida entre 850°C e 1600°C , cumprindo o requisito de estabilidade para ânodos de CaCOS.

A melhor condição de sinterização foi em dois patamares, pois minimizou o crescimento de grãos do material e forneceu elevada porosidade interconectada, que são requisitos para aplicação como ânodo.

Com base nas caracterizações realizadas o $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ obtido por método baseado no método Pechini, mostrou-se viável para uma possível aplicação como ânodo de células a combustível de óxido sólido.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo dos métodos de conformação para minimizar os problemas de processamento.
- Avaliação da influência da pressão de compactação no desenvolvimento da porosidade e da condutividade elétrica.
- Estudar o comportamento do material em condições que simulem a utilização como ânodo em CaCOS.

REFERÊNCIAS

- [1] N3E NÚCLEO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS DE ENERGIA. **Energia no Mundo:** Matrizes energéticas, matrizes elétricas e indicadores. Brasil, Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2012.
- [2] O'HAYRE, R. P. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [3] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. **Solid Oxide Fuel Cell Technology:** Principles, Performance and Operations. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [4] HOFFMANN, P. **Tomorrow's Energy:** Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. Massachusetts: The MIT Press, 2001.
- [5] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, 23 (4), 2000. 538-546.
- [6] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, 1, 2001. 5-39.
- [7] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2ª Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [8] ATKINSON, A. et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature Materials**, 3, 2004. 17-27.
- [9] SINGHAL, S.; KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells:** Fundamentals, Design and Applications. Oxford: Elsevier, 2003.
- [10] EG&G TECHNICAL SERVICES, I. **Fuel Cells Handbook**. U.S. Department of Energy. Morgantown, West Virginia. 2004.
- [11] GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidations of hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, 216, 2003. 477-486.
- [12] DE FLORIO, D. Z. et al. Materiais Cerâmicos para Células a Combustível. **Cerâmica**, 50, 2004. 275-290.
- [13] HUEBNER, W.; REED, D. M.; ANDERSON, H. U. **Solid Oxide Fuel Cell Performance Studies: Anode Development**. VI SOFC International Symposium, The Electrochemical Society Proceedings vol. 99-19, 1999. 503-512.

- [14] ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Materials Science and Engineering A**, 348, 2003. 227-243.
- [15] BADWAL, S. P. S. Stability of Solid Oxide Fuel Cells Components. **Solid State Ionics**, 143, 2001. 39-46.
- [16] MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of American Ceramic Society**, 76, 1993. 563-588.
- [17] FINNERTY, C. M. et al. Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane. **Catalysis Today**, 46, 1998. 137-145.
- [18] CHENG, Z. et al. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, in situ characterizations, modeling, and future perspectives. **Energy & Environmental Science**, 4, 2011. 4380-4409.
- [19] MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T. **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**. Amsterdã: Elsevier, 1995.
- [20] GOODENOUGH, J. B.; HUANG, Y. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, 173, 2007. 1-10.
- [21] MARINA, O. A. et al. A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance. **Solid State Ionics**, 123, 1999. 199-208.
- [22] LIVERMORE, S. J. A.; COTTON, J. W.; ORMEROD, R. M. Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs. **Journal of Power Sources**, 86, 2000. 411-416.
- [23] TAO, S.; IRVINE, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid oxide fuel cells. **Nature Materials**, 2, 2003. 320-323.
- [24] BOUKAMP, B. A. The amazing perovskite anode. **Nature Materials**, 2, 2003. 294-296.
- [25] ISHIHARA, Tatsumi. **Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells**. New York: Springer, 2009.
- [26] ZHA, S. et al. Electrical properties and sulfur tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under anodic conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 2005. 1844-1850.
- [27] HUANG, Y. et al. Double perovskite as anode materials for solid oxide fuel cells. **Science**, 312, 2006. 254-257.

- [28] MARINA, O. A.; CANFIELD, N. L.; STEVENSON, J. W. Thermal, electrical and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. **Solid State Ionics**, 149, 2002. 21-28.
- [29] CANALES-VÁZQUEZ, J.; TAO, S.; IRVINE, J. T. S. Electrical properties in $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$: a potential anode for high temperature fuel cells. **Solid State Ionics**, 159, 2003. 159-165.
- [30] RUIZ-MORALES, J. C. et al. Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation. **Nature**, 439, 2006. 568-571.
- [31] GRIECO, E. M. et al. **Catalytic cracking of tar with perovskite catalysts**. Processes and Technologies for a Sustainable Energy. Ischia, 2012. p. 7.
- [32] GRIECO, E. M.; GERVASIO, C.; BALDI, G. Lanthanum–chromium–nickel perovskites for the catalytic cracking of tar model compounds. **Fuel**, 103, 2013. 393-397.
- [33] ZHANG, G. J. et al. Synthesis and crystal structure of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0,0-1,0$) and electric conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$. **Materials Chemistry and Physics**, 73, 2002. 101-105.
- [34] HÖFER, H. E.; SCHMIDBERGER, R. Electronic Conductivity in the $\text{La}(\text{Cr},\text{Ni})\text{O}_3$ System. **Journal of The Electrochemical Society**, 141, 1994. 782-786.
- [35] SFEIR, J. et al. Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes. **Journal of Catalysis**, 202, 2001. 229-244.
- [36] VERT, V. B. et al. Redox Stability and Electrochemical Study of Nickel Doped Chromites as Anodes for H_2/CH_4 -fueled Solid Oxide Fuel Cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, 115-116, 2012. 346-356.
- [37] YANG, J. Structural analysis of perovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data. **Acta Crystallographica**, B64, 2008. 281-286.
- [38] STOIJANOVIĆ, M. et al. Synthesis and Characterization of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxide Catalysts. **Journal of Catalysis**, 165, 1997. 315-323.
- [39] STOIJANOVIĆ, M. et al. Reaction Kinetics of Methane Oxidation over $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Catalysts. **Journal of Catalysis**, 166, 1997. 324-332.
- [40] PECHINI, M. P. U.S. Patent n° 3.330.697, 1967.

- [41] CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 38-41.
- [42] VARGAS, R. A. et al. Síntese e Caracterização dos Pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. **Matéria**, 12, 2007. 8-21.
- [43] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application**. New York: John Wiley and Sons, 2004.
- [44] KLANČNIK, G.; MEDVED, J.; MRVAR, P. Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) as a method of material investigation. **Materials and Geoenvironment**, 57, 2012. 127-142.
- [45] WENDHAUSEN, P. A. P. **Análises Térmicas**. Apostila Universidade Federal de Santa Catarina.
- [46] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [47] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de raios X em Cristais**. Apostila Universidade Federal do Ceará, 2000.
- [48] 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**, Lisboa, 10, 2002. 207-216.
- [49] BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 1938. 309-319.
- [50] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Apostila Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC,
- [51] MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [52] GIESCHE, H. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. **Particle & Particle Systems Characterization**, 23, 2006. 1-11.
- [53] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005.

- [54] SARIKAYA, A.; PETROVSKY, V.; DOGAN, F. Development of the anode pore structure and its effects on the performance of solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 2013. 10081-10091.