

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

JANAINA SEMANECH BORCEZI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVISQUITA $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ PARA
UTILIZAÇÃO EM ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

PONTA GROSSA

2018

JANAINA SEMANECH BORCEZI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVISQUITA $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ PARA
UTILIZAÇÃO EM ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

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

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

PONTA GROSSA

2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de tratamento da informação BICEN/UEPG

B726s Borcezi, Janaina Semanech
 Síntese e caracterização da Perovisquita $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ para
 utilização em ânodo de células a combustível / Janaina Semanech
 Borcezi. Ponta Grossa, 2018.
 100 f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais –
 Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de
 Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa

 Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

 1. CaCO₃ 2. Ânodo. 3. Perovisquita - caracterização. I.
 Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta
 Grossa - Mestrado em Engenharia de Materiais. IV. T.

CDD : 621.312.429

JANAINA SEMANECH BORCEZI

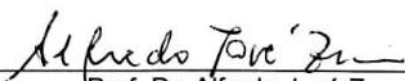
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVISQUITA $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$
PARA UTILIZAÇÃO EM ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Concentração Materiais Cerâmicos.

Ponta Grossa, 27 de Julho de 2018.



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto - Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Eryza Guimarães de Castro
Departamento de Química, UNICENTRO/PR

Dedico esse trabalho ao meu esposo Marlon, meu alicerce, e a minha mãe Iraci
que foi a pessoa que abdicou de tudo para que eu pudesse realizar o
impossível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me concedeu saúde, perseverança, força para os momentos de dúvidas e cansaço, e por me mostrar o caminho a seguir.

Agradeço ao meu orientador Professor Adilson, que me aceitou como aluna no programa de Mestrado, que me mostrou todos os passos para seguir na pesquisa, que com paciência e dedicação me ajudou e direcionou em todos os momentos, e que me inspirou por ser realmente um grande Professor. Jamais poderei expressar o tamanho da minha gratidão por toda ajuda e ensinamentos.

Agradeço a todos os professores que tive no programa, todos foram inspiradores em sala de aula e me incentivaram com seus conselhos para seguir com a pesquisa.

Agradeço a toda equipe de apoio do LABMU, Douglas, Milton, Joseline, Selma, Dirceu, e toda a equipe da UEPG por estarem sempre dispostos a ajudar.

Agradeço meus colegas e amigos que me acompanharam nessa jornada, em especial, minha amiga Patrícia Kruger que me ajudou, me deu força, e me fez rir nos dias que foram cansativos. Agradeço aos meus amigos Edson, Kaori, Cris, Melina, Thays, por sempre me ajudarem e me ensinarem nos momentos que tive dúvidas com experimentos ou análises. E agradeço aos meus amigos Talitha e Rodrigo que seguiram comigo durante a vida e também durante essa caminhada, me apoiando e não deixando que eu desanimasse. Minha gratidão será sempre eterna.

Agradeço aos meus pais e meus irmãos pelo apoio e incentivo em todas as horas, mas principalmente a minha mãe, por sempre me incentivar a estudar e nunca deixar que eu desistisse do meu sonho.

Agradeço em especial com muito amor e carinho, ao meu esposo Marlon que foi realmente meu apoio, meu suporte, meu alicerce para que esse grande sonho chamado Mestrado fosse possível. A você, eu agradeço infinitamente, porque só você sabe quanto esse meu sonho era grande, e você não só sonhou comigo, mas fez de tudo e o impossível para que eu pudesse realizar.

Sempre que houver alternativas, opte sempre pelo que faz o seu coração vibrar, pelo que realmente gostaria de fazer, apesar de todas as consequências.

(Osho)

RESUMO

As células a combustível são vistas como uma promissora tecnologia de geração de energia para o futuro. Estes dispositivos possuem várias vantagens como a opções de combustíveis a serem utilizados e uma simplicidade no sistema de operação. Existem muitos tipos de células a combustível e dentre elas a que estão despertando mais interesse são as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) por apresentarem maior eficiência de conversão, podendo chegar a 65%. Entre os dispositivos da célula a combustível, o ânodo é o que mantém contato com o combustível, assim, precisa apresentar características como estabilidade térmica, boa compatibilidade com o eletrólito, condutividade eletrônica e boa atividade catalítica. Pesquisas estão sendo desenvolvidas para os componentes da célula a combustível, a fim de tornar essa tecnologia comercialmente viável. Para o ânodo, as pesquisas desenvolvidas são com materiais a base de níquel, cobre, lantânio, platina e cobalto. As pesquisas também mostram que materiais com estrutura de perovisquita apresentam grande potencial quando utilizados como ânodo. Para o presente trabalho foi proposto o estudo da obtenção de perovisquitas do sistema $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$, e a verificação da possibilidade de utilização como ânodo para célula a combustível. Para isto foram estudadas 3 composições LNC37 ($x=7$), LNC55 ($x=5$) e LNC73 ($x=3$). A obtenção das composições foi realizada pelo método Pechini, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios x, espectroscopia de impedância. A composição LNC73 apresentou estrutura romboédrica do grupo espacial R-3c, entretanto nos valores de temperatura de sinterização estudados esta composição mostrou a presença de uma segunda fase formada por La_2NiO_4 , não demonstrando uma estabilidade estrutural adequada para uso em eletrodos de células a combustível. Dentre as composições estudadas as composições LNC37 e LNC55 apresentaram apenas uma fase com estrutura ortorrômbica do grupos espacial Pnma, e reuniram propriedades que indicam a possibilidade de serem utilizadas como anodo de células a combustível de óxido sólido.

Palavras-chave: CaCOS, ânodo, perovisquita, caracterização.

ABSTRACT

Fuel cells are seen as a promising energy-generating technology for the future. These devices have several advantages such as the variety of fuels to be used and a simplicity in the operating system. There are many types of fuel cells and the most interesting ones are the solid oxide fuel cells (SOFC), because they have a higher conversion efficiency, reaching 65%. Among the devices of the fuel cell, the anode is the one that maintains contact with the fuel, thus, it must present characteristics such as thermal stability, good compatibility with the electrolyte, electronic conductivity and good catalytic activity. Research is being developed for fuel cell components in order to make this technology commercially viable. For the anode, the researches developed are with materials based on nickel, copper, lanthanum, platinum and cobalt. The researches also show that materials with perovskite structure present great potential when used as anode. For the present work the study of the perovskites of the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ system was proposed, and the possibility of use as an anode for fuel cells was proposed. For this, 3 compositions LNC37 ($x = 0.7$), LNC55 ($x = 0.5$) and LNC73 ($x = 0.3$) were studied. The compositions were obtained by the Pechini method, the samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, x-ray dispersive energy spectroscopy, and impedance spectroscopy. The composition LNC73 presented a rhombohedral structure of the R-3c space group, however in the studied sintering temperature values this composition showed the presence of a second phase formed by La_2NiO_4 , not demonstrating a structural stability suitable for use in fuel cell electrodes. Among the studied compositions the compositions LNC37 and LNC55 presented only one phase with orthorhombic structure of the space group Pnma, and they gathered properties that indicate the possibility of being used as anode of solid oxide fuel cells.

Keywords: SOFC, anode, perovskite, characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária cúbica de ABO_3 , estrutura básica da perovisquita.....	25
Figura 2: Espectro de impedância idealizado: I) semicírculo associado ao interior dos grãos, II) semicírculo associado aos contornos de grãos; III) semicírculo associado aos eletrodos.	28
Figura 3: Circuito RC em paralelo	30
Figura 4: Diagrama esquemático da célula de combustível de óxido sólido (CaCOS) mostrando: (a) eletrólito condutor de íons de oxido e (b) eletrólito condutor de prótons durante a operação.	32
Figura 5: Composição durante a síntese	42
Figura 6: Aspecto da composição após 24 horas na estufa e levemente maceradas com pistilo dentro do Becker.	42
Figura 7: Aspecto da composição após calcinação à 900°C por 4 horas.	43
Figura 8: Curvas de DTA e de TG do reagente $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51
Figura 9: Curvas de DTA e de TG do reagente $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 10: Curvas de DTA e de TG do reagente $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 11: Curvas TG das composições LNC37, LNC55 e LNC73, calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas.	55
Figura 12: Espectros de infravermelho das composições LNC37, LNC55 e LNC73, calcinadas a 900°C por 4 horas.....	57
Figura 13: Difratoograma de raios X contínuo de todas as composições LNC37, LNC55 e LNC73 – Calcinadas a 350°C e 900°C por 4 hrs.....	59
Figura 14: Difratoograma de raios X contínuo da composição LNO – Calcinada a 900°C por 4 horas.	60
Figura 15: Micrografia das composições calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas: (a) LNC37,(b) LNC55, (c) LNC73.....	61
Figura 16: Micrografia das composições calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas: (a) LNC37,(b) LNC55, (c) LNC73.....	61
Figura 17: Micrografia das composições calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas: (a) LNC37,(b) LNC55, (c) LNC73.....	62
Figura 18: Resultados de EDS dos pós de LNC37 obtido pelo Método de Pechini: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.	63
Figura 19: Resultados de EDS dos pós de LNC55 obtido pelo Método de Pechini: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.	63
Figura 20: Resultados de EDS dos pós de LNC73 obtido pelo Método de Pechini: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.	64
Figura 21: Perfil de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC73 - Sinterizada à 1300°C / 4 hrs.	65
Figura 22: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC37– Sinterizada à 1400°C / 4 hrs.....	66
Figura 23: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC55 – Sinterizada à 1400°C / 4 hrs.	67

Figura 24: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC73 – Sinterizada à 1400°C / 4 hrs.	67
Figura 25: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC37 - sinterizada à 1500°C / 4 hrs.	68
Figura 26: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC55 - sinterizada à 1500°C / 4 hrs.	69
Figura 27: Difratoograma de Raios X contínuo da composição LNO – Comparativo entre a amostra Calcinada a 900°C/4h e Sinterizada a 1250°C/4h.	70
Figura 28: Difratoograma de Raios X contínuo da composição LNC73 – Comparativo entre a amostra Calcinada a 350°C e 900°C/4 h e Sinterizada a 1500°C/4h.	71
Figura 29: Cálculo das propriedades físicas pelo princípio de Arquimedes - porosidade e densidade.....	72
Figura 30: Micrografia da composição LNC37 (a) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (c) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (d) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (e) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (f) Sinterizada à 1500°C por 4 horas.	74
Figura 31: Micrografia da composição LNC55 (a) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (c) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (d) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (e) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (f) Sinterizada à 1500°C por 4 horas.	75
Figura 32: Micrografia da composição LNC73 (a) Sinterizada à 1300°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (c) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (d) Sinterizada à 1300°C por 4 horas, (e) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (f) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (g) Sinterizada à 1300°C por 4 horas, (h) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (h) Sinterizada à 1500°C por 4 horas.....	77
Figura 33: Micrografia da composição LNO (a) Sinterizada à 1250°C por 4 horas e (b) Sinterizada à 1250°C por 4 horas observada com maior aumento.....	78
Figura 34: Micrografia da composição LCO (a) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1500°C por 4 horas com um aumento maior.	78
Figura 35: Resultados de EDS da composição de LNO (amostra da fratura) sinterizada à 1250°C por 4 horas (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	79
Figura 36: Resultados de EDS da composição de LNC73 (amostra da fratura) sinterizada à 1300°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	80
Figura 37: Resultados de EDS da composição de LNC73 (amostra da fratura) sinterizada à 1400°C por 4 horas (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	80
Figura 38: Resultados de EDS da composição de LNC73 (amostra fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	81

Figura 39: Resultados de EDS da composição de LNC55 (amostra da fratura) sinterizada à 1400°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	81
Figura 40: Resultados de EDS da composição de LNC55 (amostra da fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	82
Figura 41: Resultados de EDS da composição de LNC37 (amostra da fratura) sinterizada à 1400°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	83
Figura 42: Resultados de EDS da composição de LNC37 (amostra fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	83
Figura 43: Resultados de EDS da composição de LCO (amostra fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.	84
Figura 44: Esquema de funcionamento do sistema de medidas elétricas: (a) multímetro, (b) controlador de temperatura do forno e da temperatura no sensor de oxigênio, (c) célula de medida elétrica, (d) suporte para o forno, (e) forno tubular, (f) kitassato contendo elemento modificador de atmosfera (sílica gel, água destilada e água pesada), (g) kitassato com água para avaliar o fluxo da saída de gases, (h) cilindros de gases, (i) Autolab para aquisição dos dados, (j) computador para interface com Autolab e (k) uma bomba de ar para garantir uma atmosfera rica em oxigênio dentro do sensor de oxigênio.	85
Figura 45: (a) molas na base metálica cuja função é garantir pressão sobre a amostra a ser ensaiada quando um fio duplo trançado de Kanthal (material metálico utilizado como resistência de fornos para altas temperaturas) dentro de um tubo de alumina; (b) tem-se a célula selada hermeticamente por meio de um tubo de alumina; (c) mostra em detalhe a disposição da amostra entre os fios de entrada e saída de sinal, sobre uma base de alumina, apoiada tubo de suporte, sob a pressão do conjunto Kanthal mais tubo de alumina	85
Figura 46: Resultados obtidos pelo potenciostato para as amostras LNC37, LNC55, LNC73, LNO e LCO, em temperaturas de sinterização conforme indicado no gráfico	86
Figura 47: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC37 sinterizada em 1400°C e 1500°C medida em Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV	87
Figura 48: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC55 sinterizada em 1400°C e 1500°C medida em Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV	88
Figura 49: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC73 sinterizada em 1300°C, 1400°C e	

1500°C medida em Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV.....	89
Figura 50: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC37 sinterizada em 1500°C medida em Nitrogênio, Oxigênio e Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV.....	90
Figura 51: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC55 sinterizada em 1500°C medida em Nitrogênio, Oxigênio e Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV.....	90
Figura 52: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC73 sinterizada em 1500°C medida em Nitrogênio, Oxigênio e Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV.....	91
Figura 53: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composições LNC37, LNC55 e LNC73. Medidas realizadas em Ar sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (Ea) dado em eV e os valores de porosidade aparente dados em %.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Oferta Interna de Energia (OIE)	21
Tabela 2: Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE)	22
Tabela 3: Oferta Interna de Energia Mundial (% e tep)	23
Tabela 4: Capacidade instalada de geração elétrica por região no mundo (GW)	23
Tabela 5: Classificação dos materiais	26
Tabela 6: Tipos de Célula a Combustível	33
Tabela 7: Materiais usados na produção do ânodo	38
Tabela 8: Reagentes utilizados na síntese de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$	41
Tabela 9: Composições a serem estudadas	41
Tabela 10: Parâmetros para ataque térmico.	47
Tabela 11: Parâmetros de prensagem e sinterização.	48
Tabela 12: Valores referente a porcentagem de perda massa obtidos através do cálculo de balanceamento dos reagentes $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para formar os respectivos óxidos.	53
Tabela 13: Referências de comprimentos de onda.....	58
Tabela 14: Número das fichas para a identificação de fases através de difratograma de raios X contínuo de todas as composições LNC37, LNC55, LNC73 e LNO - Calcinadas a 900°C por 4 horas.	59
Tabela 15: Parâmetros estruturais refinados, fatores R e χ^2 de dados de difratometria de raios X para a amostra: LNC73 – Sinterizada à 1300°C/4hrs.	66
Tabela 16: Parâmetros estruturais refinados, fatores R e χ^2 de dados de difratometria de raios X para as amostras LNC37, LNC55, LNC73 – Sinterizadas à 1400°C / 4 hrs.	68
Tabela 17: Parâmetros estruturais refinados, fatores R e χ^2 de dados de difratometria de raios X para as amostras: LNC37, LNC55 – Sinterizadas à 1500°C / 4 hrs.	69
Tabela 18: Cálculo das propriedades físicas pelo princípio de Arquimedes - porosidade e densidade.....	73
Tabela 19: Valores de condutividade composições LNC37, LNC55 e LNC73, LNO e LCO. São apresentados os valores das energias de ativação, os valores de condutividade medidos a 600°C e os valores de condutividade medidos a 600°C corrigidos pela relação de Archie. As medidas foram feitas em atmosfera de ar sintético.	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA.....	20
3.1 HISTÓRICO DA ENERGIA BRASILEIRA E MUNDIAL	20
3.2 MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL	22
4 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	24
4.1 ESTRUTURA PEROVISQUITA	24
4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS	26
4.3 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA	26
4.4 ESPECTROCOPIA DE IMPEDÂNCIA	27
5 REVISÃO TEÓRICA	31
5.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	31
5.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	32
5.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	33
5.4 COMPONENTES DA CÉLULA COMBUSTÍVEL	34
5.4.1 Eletrólito.....	34
5.4.2 Ânodo.....	35
5.4.3 Interconectores.....	36
5.4.4 Selantes.....	36
5.4.5 Cátodo.....	36
5.5 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM ÂNODOS	37
5.6 APLICAÇÕES DE LaNiO_3 E LaCrO_3	38
5.7 MÉTODO PECHINI.....	39
6 METODOLOGIA	41
6.1 MATERIAIS A SEREM UTILIZADOS.....	41
6.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS	41
6.2.1 Síntese das resinas.....	41
6.2.2 Secagem e desaglomeração da resina	42
6.2.3 Calcinação das resinas	43
6.2.4 Caracterização dos pós calcinados.....	43
6.3 CARACTERIZAÇÕES.....	44

6.3.1 Espectroscopia no Infravermelho	44
6.3.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	44
6.3.3 Difractometria de Raios X – DRX	45
6.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	46
6.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADO	47
6.4.1 Prensagem e sinterização	47
6.4.2 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes	48
6.4.3 Medidas de condutividade por espectroscopia de impedância	49
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
7.1 ANÁLISE TÉRMICA DOS REAGENTES	51
7.2 SÍNTESE DOS PÓS.....	53
7.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS.....	54
7.3.1 Análise térmica dos pós calcinados	54
7.3.2 Espectroscopia no Infravermelho	56
7.3.3 Difractometria de Raios X – DRX	58
7.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	60
7.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS	62
7.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	64
7.4.1 Difractometria de raios X – DRX.....	64
7.4.2 Propriedades físicas pelo princípio de Arquimedes	71
7.4.3 Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura MEV	73
7.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS	78
7.4.5 Determinação da Condutividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância.....	84
8 CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS.....	96

1 INTRODUÇÃO

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

As células a combustível são vistas como uma promissora tecnologia de geração de energia para o futuro. Estes dispositivos possuem várias vantagens como opções de combustíveis a serem utilizados e uma simplicidade no sistema de operação. Entre os vários tipos de células a combustível, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são as que apresentam a maior eficiência de conversão, podendo chegar a 65%.

O emprego de células a combustível pode também resultar em benefícios econômicos em virtude de sua alta eficiência quando comparada a de outros dispositivos usados para as mesmas finalidades. Entretanto, é provável que a razão mais importante para o amplo desenvolvimento desta tecnologia seja a flexibilidade de aplicações e combustíveis, alta eficiência e acoplamento potencial dentro de sistemas híbridos, e é umas das tecnologias mais promissoras para a conversão de energia ambientalmente amigável.

As principais limitações do uso desta tecnologia estão associadas as altas temperaturas de operações, as quais estão na faixa de 600°C a 1000°C. Neste sentido diversos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de encontrar novos materiais que possam ser utilizados no desenvolvimento de células a combustível que operem em temperaturas menores, possibilitando uma ampliação do uso destas células.

Uma maneira de baixar as temperaturas de operação destas células é com a utilização de eletrodos mais eficientes. Na literatura são encontrados vários trabalhos nos quais são utilizados materiais que possuem estrutura tipo perovisquita para aplicação como eletrodos. Desta maneira este trabalho visa estudar uma perovisquita baseada no sistema $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ para verificar a possibilidade de utiliza-la como ânodo em células a combustível tipo CaCOS, já que na literatura existem poucos relatos sobre a utilização dessa composição.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é estudar os materiais formados pela perovisquita do sistema $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ para verificar a possibilidade de utilização como ânodo em células à combustível do tipo CaCOS.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da variação de composição do $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ na formação da fase perovisquita.
- Estudar o efeito da variação de composição do $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ na microestrutura.
- Estudar o efeito da variação de composição do $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ nas propriedades elétricas.

3 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

3.1 HISTÓRICO DA ENERGIA BRASILEIRA E MUNDIAL

A energia, nas suas mais diversas formas, é indispensável à sobrevivência da espécie humana. E mais do que sobreviver, o homem procurou sempre evoluir, descobrindo fontes e formas alternativas de adaptação ao ambiente em que vive e de atendimento às suas necessidades. Dessa forma, a exaustão, escassez ou inconveniência de um dado recurso tendem a ser compensadas pelo surgimento de outro(s). Em termos de suprimento energético, a eletricidade se tornou uma das formas mais versáteis e convenientes de energia, passando a ser recurso indispensável e estratégico para o desenvolvimento socioeconômico de muitos países e regiões (1).

Matriz energética é toda energia disponibilizada para ser transformada, distribuída e consumida nos processos produtivos, é uma representação quantitativa da oferta de energia, ou seja, da quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país ou por uma região (2).

A Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil em 2017, ficou em 293,5 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo), ou Mtep, mostrando crescimento de 1,8% em relação a 2016, e equivalente a 2,12% da energia mundial (3).

O expressivo aumento da OIE em relação ao Produto Interno Bruto – PIB (1,0% em 2017), teve como principais indutores o consumo industrial de energia, com alta de 2,6%, e o de transportes (2,3%). A siderurgia, o açúcar e a produção agrícola tiveram expressivas altas (3).

Na OIE, o agregado outras renováveis teve a maior alta, de 9,3%, sustentado por fortes altas na geração eólica e na produção de biodiesel. O Gás Natural ficou com a segunda maior alta, de 6,7%, em razão do alto incremento na geração elétrica. O Carvão Mineral, com alta de 4,1%, teve na siderurgia a maior sustentação. Já a Hidráulica, mostra o maior recuo, de 3,4% (3).

A Tabela 1 mostra a composição da OIE de 2016 e 2017, na qual se observa um pequeno recuo na participação das fontes renováveis, de 43,5%

para 43,2%. O expressivo recuo da Hidráulica mais que anulou a performance positiva das demais fontes renováveis (3).

Tabela 1: Oferta Interna de Energia (OIE)

Especificação	Mil tep		17/16 %	Estrutura %	
	2016	2017		2016	2017
Não-Renovável	162.975	166.808	2,4	56,5	56,8
Petróleo e Derivados	105.354	106.276	0,9	36,5	36,2
Gás Natural	35.569	37.938	6,7	12,3	12,9
Carvão Natural	15.920	16.570	4,1	5,5	5,6
Urânio (U308) e Derivados	4.211	4.193	-0,4	1,5	1,4
Outras Não-Renováveis (*)	1.921	1.831	-4,7	0,7	0,6
Renovável	125.345	126.685	1,1	43,5	43,2
Hidráulica e Eletricidade	36.265	35.023	-3,4	12,6	11,9
Lenha e Carvão Vegetal	23.095	23.424	1,4	8,0	8,0
Derivados da Cana-de-açúcar	50.318	51.116	1,6	17,5	17,4
Outras Renováveis	15.667	17.122	9,3	5,4	5,8
Total	288.319	293.492	1,8	100,0	100,0
Fósseis	158.763	162.615	2,4	55,1	55,4
(*) Gás natural de alto forno, aciaria, coqueria, enxofre e de refinaria.					

Fonte: Resenha Energética ABEN, 2017 (4).

O Brasil possui no total 4.665 empreendimentos em operação, totalizando 151.687.403 kW de potência instalada (5).

Está prevista para os próximos anos uma adição de 24.688.163 kW na capacidade de geração do País, proveniente dos 240 empreendimentos atualmente em construção e mais 573 em empreendimentos com construção não iniciada (5).

Os dados da Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE) conforme Tabela 2, ficou em 624,3 TWh, montante 0,7% superior ao de 2016 (619,7 TWh). Por fonte, merecem destaque os aumentos de 26,5% na oferta por eólica, e de 16,2% por gás natural. A geração solar teve aumento de 876%, mas sobre uma base ainda baixa em 2016.

Tabela 2: Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE).

Especificação	GWh			Estrutura %	
	2016	2017	17/16%	2016	2017
Hidro	380.911	370.906	-2,6	61,5	59,4
Bagaço de Cana	35.236	35.655	1,2	5,7	5,7
Eólica	33.489	42.373	26,5	5,4	6,8
Solar	85	832	875,6	0,01	0,13
Outras Renováveis	15.805	15.617	-1,2	2,6	2,5
Óleo	12.103	12.733	5,2	2,0	2,0
Gás Natural	56.485	65.593	16,1	9,1	10,5
Carvão	17.001	16.257	-4,4	2,7	2,6
Nuclear	15.864	15.739	-0,8	2,6	2,5
Outras Não	11.920	12.257	2,8	1,9	2,0
Importação	40.795	36.355	-10,9	6,6	5,8
Total	619.693	624.317	0,7	100,0	100,0
Fósseis	506.320	501.739	-0,9	81,7	80,4

Fonte: ANEEL, 2018 (5).

A supremacia da geração hidráulica ficou menos acentuada em 2017, chegando a 65,2% da OIEE (incluindo a importação de Itaipu), contra os 68,1% verificados em 2016 (64% em 2015, 65,2% em 2014 e 70,6% em 2013) (5).

3.2 MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL

Nos últimos 40 anos, as matrizes energéticas do mundo apresentaram significativas alterações estruturais. No Brasil, houve forte aumento na participação da energia hidráulica, da bioenergia líquida e do gás natural. No bloco da OCDE, houve forte incremento da energia nuclear, e a seguir, do gás natural. Em alguns países, houve forte incremento do carvão mineral e do gás natural. O ponto comum é o incremento do gás natural (6). A oferta de energia Mundial está dividida conforme apresentado na Tabela 3 :

Tabela 3: Oferta Interna de Energia Mundial (% e tep)

Fonte	Mundo	
	1973	2015
Óleo	46,1	30,8
Gás Natural	16,0	21,4
Carvão	24,6	28,4
Urânio	0,9	4,9
Hidro	1,8	2,6
Outras não-renováveis	0	0,3
Outras Renováveis	10,6	11,6
Biomassa sólida	10,5	9,5
Biomassa líquida	0	0,57
Eólica	0	0,1
Solar	0	0,53
Geotérmica	0,1	0,51
Total (%)	100	100
fósseis	12,5	14,3
Total – Milhões tep	6.109	13.653

Fonte: ANEEL, 2017 (5).

A capacidade instalada de geração elétrica por região no mundo é mostrada na Tabela 4 :

Tabela 4: Capacidade instalada de geração elétrica por região no mundo (GW)

	2008	2009	2010	2011	2012	$\Delta\%$ (2012/2011)	Part. % (2012)
Mundo	4.529,5	4.727,7	4.964,5	5.204,7	5.549,6	6,6	100
Ásia & Oceania	1.606,5	1.720,8	1.855,3	2.013,8	2.191,8	8,8	39,5
América do Norte	1.173,5	1.198,3	1.216,1	1.230,8	1.260,7	2,4	22,7
Europa	868,5	895,7	940,6	978,5	1.075,3	9,9	19,4
Euroásia	346,9	348,3	353,5	357,3	364,4	2,0	6,6
América do Sul e Cent.	238,6	248,4	259,2	269,9	279,9	3,7	5,0
Oriente Médio	173,5	187,7	206,6	218,5	234,8	7,4	4,2
África	122,0	128,5	133,2	135,8	142,7	5,1	2,6

Fonte: Anuário estatístico de energia elétrica, 2017 (7).

Estudos mostram a preocupação mundial com energia mais limpa e de fácil cogeração, assim algumas soluções potenciais evoluíram e uma alternativa que tem ganhado destaque no cenário mundial, são as células a combustível, ou células de energia, e se mostraram uma opção para produzir eletricidade de uma maneira mais ecológica e eficiente, praticamente sem emissão de qualquer substância tóxica (8).

4 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

4.1 ESTRUTURA PEROVISQUITA

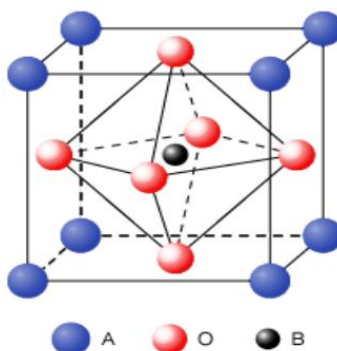
O mineral perovisquita começou a ser estudado a partir de amostras encontradas nos Montes Urais. Ele foi descoberto em 1839 e nomeado por Gustav Rose em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Von Perovski. Desde então considerável atenção tem sido dada à família dos materiais com estrutura tipo perovisquita (9).

A perovisquita é um mineral relativamente raro na crosta terrestre e se cristaliza em um sistema ortorrômbico (10). O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética (11). As aplicações abrangem a contenção ambiental (encapsulamento resíduos radioativos), a área de comunicações (materiais ressonador dielétrico) e produção de energia (tecnologia CaCOS).

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

Entre 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 $LaGaO_3$, $LaCrO_3$, $LaNiO_3$. Na Figura 1 está representado a célula unitária cúbica de ABO_3 , onde os cátions A se localizam nos vértices, o cátion B ocupa o centro do cubo e os ânions oxigênio se centralizam nas faces do cubo formando um octaedro.

Figura 1: Célula unitária cúbica de ABO_3 , estrutura básica da perovisquita.



Fonte: KORDESCH, K, SIMADER, G., 1996 (12).

Essa estrutura provocou uma mudança nos estudos de engenharia em meados dos anos de 1950, pois até então acreditava-se que a estrutura era o que definia em grande parte as propriedades dos materiais, sendo que na estrutura perovisquita apenas mudando os átomos, variações consideráveis aparecem nas propriedades. Sendo assim, essas propriedades de diferentes elementos dentro da família perovisquita permitem sua aplicação em vários setores, como de capacitores, piezoelétricos, isolantes, catalisadores, supercondutores, magneto resistores, condutores metálicos, ferroelétricos, além de apresentar compostos com elevado ponto de fusão (13).

Algumas perovisquitas apresentam semicondução intrínseca tipo p devido à formação de vacâncias catiônicas, ou seja, através da formação de portadores de carga do tipo buracos. A dopagem dos sítios A com cátions maiores, por exemplo, produz vacâncias extras aumentando a condutividade do materiais (14), (15). Nestas perovisquitas, quando os átomos do sítio B são maiores que o espaço gerado pelo octaedro de oxigênio que coordena os átomos sítio B, isto provoca um afastamento dos íons maiores (A) mais próximos, tornando os íons B instáveis, deslocando-os da posição central formando um dipolo permanente que se estende por toda a rede (16). Assim, esta propriedade deriva da geometria da estrutura da célula unitária, baseando-se na teoria das bandas de energia, onde cada banda é composta por uma quantidade muito grande de estados energéticos com energias muito próximas separadas por descontinuidades (17)

4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS

As propriedades elétrica são as respostas de um material quando aplicado um campo elétrico a ele. A condutividade elétrica é um indicativo da facilidade com que um material é capaz de conduzir cargas elétricas (elétrons ou íons) de uma posição para outra (18).

Uma forma para classificar os materiais com relação as suas propriedades elétricas é de acordo com a condutividade, sendo utilizadas três classificações: condutores, semicondutores, e isolantes (18), conforme Tabela 5:

Tabela 5: Classificação dos materiais

Material	Substância	Condutividade (Ωm^{-1})
Condutores	Prata	$6,8 \times 10^7$
	Cobre	$6,0 \times 10^7$
	Ouro	$4,3 \times 10^7$
	Alumínio	$3,8 \times 10^7$
	Ferro	$1,0 \times 10^7$
	Aço	$0,6 \times 10^7$
	Grafite	$1,7 \times 10^2$
Semi-Condutores	Germânio (puro)	2,1
	Silício (puro)	$4,6 \times 10^{-4}$
Isolantes	Vidro	$1,0 \times 10^{-11}$
	Borracha	$1,1 \times 10^{-15}$

Fonte: CALLISTER, W.D, 2002 (18)

Para avaliar a condutividade elétrica dos materiais, devem-se levar em conta algumas características importantes, como configuração eletrônica, tipo de ligação química, tipo de estrutura e microestrutura.

4.3 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA

A condutividade eletrônica existe em condutores, semicondutores e isolantes. Sua magnitude é dependente do número de elétrons disponíveis para participar da condução. O número de elétrons disponíveis para a condução está relacionado ao arranjo dos estados ou níveis eletrônicos em relação à energia, e a maneira na qual esses estados estão ocupados (18).

Na condutividade eletrônica os portadores de carga são elétrons ou buracos eletrônicos (19). Apenas os elétrons que possuem energias maiores do que a energia de Fermi (E_f), energia para a qual a probabilidade de encontrar um elétron é de 0,5 (20) podem ser influenciados e acelerados na presença de

um campo elétrico. Esses são os elétrons livres, que participam do processo de condução (18). Os buracos possuem energias menores do que E_f e também participam na condução eletrônica (18).

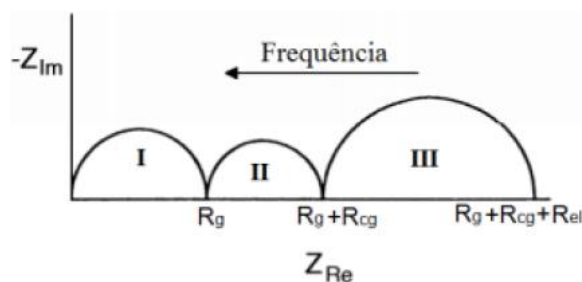
4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, entre eletrodos de intercalação iônica. A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequências, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, como baterias por exemplo, a resposta são circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise (21).

A espectroscopia de impedância permite avaliar a dependência da impedância complexa com a frequência do estímulo elétrico. É uma técnica experimental extremamente importante para o estudo de materiais cerâmicos poli-cristalinos, principalmente por causa da possibilidade de separação das diferentes respostas resultantes da interação do campo elétrico com o sistema físico constituído por eletrodos/grão/contorno de grão/segundas fases (22).

A resposta do material à aplicação deste sinal fornece semicírculos que representam, respectivamente, as contribuições das propriedades elétricas associadas aos eletrodos e contatos, contorno de grãos e do interior dos grãos semelhante ao esquema da Figura 2 (23).

Figura 2: Espectro de impedância idealizado: I) semicírculo associado ao interior dos grãos, II) semicírculo associado aos contornos de grãos; III) semicírculo associado aos eletrodos.



Fonte: BRANKOVIĆ, G. 2002 (23).

A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos.

Com os equipamentos comerciais disponíveis, essas medidas são feitas automaticamente numa faixa de frequência que pode ir desde microhertz até gigahertz.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias:

a) aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas.

b) aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga (24).

O espectro de impedância é obtido construindo-se, num mesmo gráfico, tanto a parte real como a parte imaginária de Z' em função da frequência (25).

É importante entender como cada região da microestrutura do material influencia nas propriedades elétricas do material e a espectroscopia de impedância mostra-se como uma excelente aliada na obtenção das características elétricas, tendo em vista todas as possibilidades de informações possíveis de se obter através de correlações a partir dos valores de resistência

e capacitância. Entender o que acontece no contorno de grão se torna especialmente importante porque este apresenta efeito bloqueante na presença de impurezas e segregação de dopantes, como é o caso devido a adição do auxiliar de sinterização (2).

Sendo assim, o cálculo da condutividade de cada contribuição importante leva em consideração uma amostra de microestrutura homogênea com o circuito equivalente (2) .

O cálculo da condutividade do grão é obtido pela equação :

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

L: espessura da amostra

R_g: Resistência do grão

A: área do eletrodo

Para o cálculo da resistência de todos os contornos de grão:

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

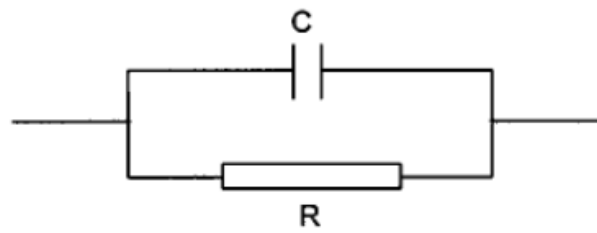
L: espessura da amostra

R_{cg}: Resistência do contorno de grão

A: área do eletrodo

Um circuito RC em paralelo conforme Figura 3, apresenta uma impedância cuja resposta em frequência também pode levar a um semicírculo como o da Figura 2 .

Figura 3: Circuito RC em paralelo



Fonte: RODRIGUES, 2010 (26).

A partir do comportamento da impedância em função da frequência é possível determinar um modelo equivalente de circuito, composto de resistores, capacitores e outros elementos (26).

5 REVISÃO TEÓRICA

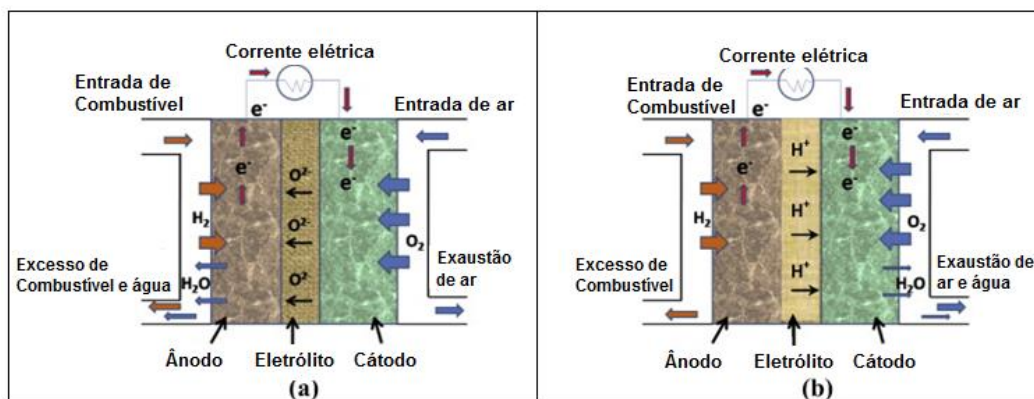
5.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Célula combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica. Podem também ser definidas como “baterias de funcionamento contínuo”, pois estes dispositivos funcionam continuamente enquanto estiver sendo fornecido o combustível (hidrogênio) e o oxidante (ar). Uma célula a combustível possui um funcionamento similar ao das baterias comuns, apesar de ambas necessitarem de reações eletroquímicas para funcionar, apenas nas células a combustível sua energia não fica armazenada em seus componentes, não havendo assim a necessidade de recarga, mas de um abastecimento contínuo de combustível (20), (27).

A CaCOS (Célula à combustível de óxido sólido) é composta por uma camada de eletrólito densa que é intercalada entre dois eletrodos porosos (cátodo e ânodo). A CaCOS pode usar um íon de oxigênio (Figura 4 a) ou a condução de prótons através do eletrólito (Figura 4 b). Os elétrons gerados através da oxidação do combustível no ânodo são aceitos para a redução do oxigênio no cátodo, que completa o circuito externo. A eletricidade é, portanto, produzida pelo fluxo de elétrons no circuito externo (do ânodo ao cátodo). Uma vez que a corrente é obtida através da difusão de íons oxigênio (ou prótons) através de um eletrólito sólido, torna-se imperativo usar altas temperaturas de operação (~800-1000°C) para alcançar alta condutividade iônica (de ~0,1S/cm) (28) .

Na Figura 4 está representado um esquema simplificado de funcionamento das células a combustível.

Figura 4: Diagrama esquemático da célula de combustível de óxido sólido (CaCO₃) mostrando: (a) eletrólito condutor de íons de óxido e (b) eletrólito condutor de prótons durante a operação.



Fonte: Adaptado de Mahato, Neelima, Banerjee, Amitava, Gupta, Alka, Shobit, Balani, Kantesh, 2015. (28)

Apesar de associarem a célula a combustível a tecnologias modernas, ela foi descoberta há mais de 170 anos. A história das células a combustível iniciou-se em 1839, quando o advogado e físico inglês William Robert Grove (1811 – 1896), observou que a combinação de hidrogênio e oxigênio resultava em água e corrente elétrica. O termo “célula a combustível” foi cunhado em 1889 por Ludwig Mond e Charles Langer que tentaram construir, sem sucesso, o primeiro dispositivo prático usando ar e gás industrial gerado de carvão.

5.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Uma variedade de células a combustível estão em desenvolvimento. As células a combustível são geralmente classificadas pelas características do eletrólito usado.

A Tabela 6 mostra as principais células a combustível, o eletrólito e o portador de carga, a faixa de temperatura de operação, as vantagens, as desvantagens e as aplicações (30).

Tabela 6: Tipos de Célula a Combustível

Tipo	Eletrólito (portador de carga)	Faixa de temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicação
Alcalina (AFC)	KOH	60-90	Alta eficiência (83% da teórica)	Sensível a CO ₂ , Gases ultra puros sem reforma do combustível	Espaçonaves, Aplicações militares.
Membrana (PEMFC)	Polímero Nafion	80-90	Alta densidade de corrente, Operação flexível	Custo da membrana, Potência e eficiência, Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores e catalisadores, Espaçonaves, Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ H ₃ O ⁺	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo, Sensibilidade a CO, Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias, Cogeração eletricidade/calor
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos fundidos CO ₃ ²⁻	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ , Eletrodos à base de níquel	Problema de materiais, Necessidade da reciclagem de CO ₂ , Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias, Cogeração eletricidade/calor
Óxido Sólido (CaCOS)	ZrO ₂ O ²⁻	800-900	Alta eficiência (cinética favorável), Reforma interna	Problemas de materiais, Expansão térmica, Necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de Kw, Cogeração eletricidade/calor

Fonte: H. Wendt, M. Götz, e M. Linardi (2000) (30)

Em termos gerais, a escolha do eletrólito determina a faixa de temperatura de operação e a temperatura de operação determina as propriedades físico-químicas dos materiais usados nos demais componentes da célula (29) (30).

5.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível de óxido sólido têm sido objetivo de pesquisa por muitos anos. Seu desenvolvimento teve início em 1899 com Nernst. A elevada eficiência elétrica em comparação com sistemas convencionais de geração de energia impulsionam o desenvolvimento das CaCOS (31) (32)

As células a combustível de óxido sólido operam na faixa de 600 a 1000°C e não necessitam do uso de metais nobres como catalisadores. Possuem maiores valores de eficiência teórica de conversão e têm uma alta capacidade de co-geração eletricidade/calor. A elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações eletroquímicas e permite a reforma de vários tipos de

combustível para produção de hidrogênio no próprio corpo da célula. A principal aplicação desse tipo de célula é a geração de energia em unidades estacionárias (27).

De uma maneira geral, podem-se destacar como principais vantagens da CaCOS:

- Reforma interna: devido ao transporte de íons de oxigênio pelo eletrólito, podendo ser usado para oxidar qualquer gás combustível. (33) (34)
- Apresentam a maior eficiência e possibilitam o uso de cogeração (33) (35)
- Seus componentes são tão sólidos, eliminando os riscos de vazamento (8) (33)
- Baixíssimo nível de ruído, sem reações de combustão, tampouco atrito entre as peças mecânicas (36)
- Não requer emprego de metais nobres como catalisadores (8) (29) (33)
- A temperatura aumenta a cinética das reações químicas (8) (29)
- Devido a sua tolerância a impurezas combustíveis mais baratos podem ser utilizados (8) (35)
- Possuem, potencialmente, uma expectativa de vida de 40.000 a 80.000 horas (8)

5.4 COMPONENTES DA CÉLULA COMBUSTÍVEL

Células combustíveis são compostas pelos seguintes componentes:

- Eletrólito
- Ânodo
- Interconectores
- Selantes.
- Cátodo

5.4.1 Eletrólito

O eletrólito tem como função isolar eletricamente os eletrodos, e ser um condutor iônico. Os materiais mais utilizados como eletrólitos são: zircônia, céria e galato de lantânio (37).

5.4.2 Ânodo

É no eletrodo onde ocorrem as reações de oxidação do combustível, ou seja, faz a interface entre o combustível e o eletrólito. Para exercer esta função o material deve ser um condutor iônico e eletrônico, ter alta porosidade, ser ativo eletroquimicamente (14).

No ânodo, a oxidação eletroquímica de combustíveis ocorre preferencialmente em certos locais de superfície chamados limites de fase tripla (LFT), que são essencialmente uma interface entre eletrólito, eletrodo e gás.

As principais funções do ânodo são (14):

- Disponibilizar sítios para reações eletroquímicas (catalíticas) de oxidação do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito;
- Facilitar a difusão do gás combustível para os sítios reativos ou zona tripla (LFT) região de encontro das fases “gás/condutor eletrônico/condutor iônico”, sendo que no caso dos eletrodos convencionais os dois últimos são constituídos de materiais de eletrodo e eletrólito, respectivamente;
- Promover com eficiência a remoção dos produtos das reações eletroquímicas externamente ao eletrodo;
- Conduzir para o circuito externo, através do interconector, os elétrons gerados durante as reações.

A polarização do ânodo é amplamente influenciada pela microestrutura do material do ânodo, morfologia do ânodo, área exposta / ativa, teor de porosidade, tamanho e distribuição da porosidade para o transporte eficiente de gás em meio de redução de altas temperaturas e promoção de atividades catalíticas (para a oxidação do combustível e reformando) na superfície intrínseca do material fabricado.

Os materiais para serem utilizados como ânodo devem possuir alta condutividade eletrônica e atividade eletrocatalítica suficiente para minimizar as perdas de polarização pela reação de oxidação do H_2 e obter uma oxidação completa do combustível. A condutividade eletrônica desejável é acima de 100S/cm, entretanto dependendo do formato da célula são aceitas

condutividades da ordem de 1S/cm. Além desses requisitos, ele também deve possuir boa estabilidade química e térmica, além de minimizar a incompatibilidade de coeficiente de expansão térmica com outros componentes celulares adjacentes e uma força mecânica suficiente para suportar o peso físico e as tensões mecânicas. Um material de ânodo CaCOS potencial deve exibir uma condutividade elétrica de aproximadamente 100S/cm ou superior a temperatura operacional (28) . A condutividade elétrica do Ni metálico é de 2×10^5 S/cm, enquanto que a Ni-YSZ porosa varia entre 10^2 e 10^4 S/cm a 1000°C . Além disso, é desejável que o material do ânodo seja capaz de operar com gases combustíveis comumente usados, por exemplo, hidrogênio, CO, gás natural e outros hidrocarbonetos, ao mesmo tempo que toleram a deposição de carbono, o envenenamento por enxofre e a reoxidação (38)(39). O desafio crítico de todos os tempos, no que diz respeito ao desenvolvimento do material de ânodo CaCOS, é o desenvolvimento de recursos convenientes, eficientes e econômicos (40).

5.4.3 Interconectores

Este componente tem como principal função fazer o contato elétrico, transferindo elétrons entre as células unitárias empilhadas, impedir o cruzamento de gases entre os extremos, isto é, o catodo entra em contato com a atmosfera do ânodo, ou o contrário, e distribuir o combustível para o ânodo e o ar para o catodo. Os materiais que estão sendo estudados para desenvolvimento de interconectores são: Cromitas de lantânio e ligas metálicas (14) (37) (41) (42).

5.4.4 Selantes

Tem como principal função a vedação das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os materiais aplicados são vidros e compósitos vitrocerâmicos (14) (43).

5.4.5 Cátodo

O cátodo é a interface entre o ar (oxigênio) e o eletrólito, tem como principal função catalisar a redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito

até o sítio da reação de redução. Deve apresentar propriedades específicas como condutividade elétrica, microestrutura porosa (entre 30 e 40%), atividade catalítica e compatibilidade física e química com o eletrólito, necessita o funcionamento em elevadas temperaturas, o que restringe a escolha dos materiais para essa aplicação (14).

Os materiais mais usados para essa aplicação são: a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e a cobaltita de samário dopada com estrôncio (SSC); porém a LSM é a mais comum em utilização em CaCOS, porque operam em alta temperatura (43).

5.5 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM ÂNODOS

O ânodo da célula a combustível de óxido sólido está exposto a uma atmosfera redutora que pode conter, por exemplo, H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e H_2O . Dependendo do combustível utilizado, o ânodo está sujeito à presença, em diferentes concentrações, de hidrocarbonetos e compostos de enxofre (44). A escolha e as propriedades do ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido estão diretamente relacionadas com o combustível utilizado (41) (45). O material de ânodo deve possuir nas condições de operação da célula a combustível boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade eletrônica e iônica e atividade catalítica para a oxidação do combustível (27) (40).

Com o objetivo de tentar melhorar a compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica, foram propostas algumas composições alternativas para o ânodo. Por exemplo, compósitos porosos de Al_2O_3 -Ni ou TiO_2 -Ni têm sido usados com uma fina camada interfacial de Ni-ZEI- CeO_2 entre o ânodo e o eletrólito (45). O Ni é utilizado porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas (60). Os materiais mais utilizados em ânodos em estudos são apresentados na Tabela 7:

Tabela 7: Materiais usados na produção do ânodo

Materiais à base de Níquel	Materiais a base de cobre	Materiais a base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ	CuO ₂ /CeO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x CrO ₃	CeO ₂ /GDC
NiO/SSZ	CuO ₂ /YSZ	LST	TiO ₂ /YSZ
NiO/GDC	CuO ₂ /CeO ₂ /SDC		Baseado em Cobalto
NiO/SDC		LAC	Baseado em Platina
NiO/YDC			Baseado em Platina
			Ru/YSZ

Fonte: Mahato, Neelima, Banerjee, Amitava, Gupta, Alka, Omar, Shobit, Balani, Kantesh, 2015 (28)

Existe uma variedade de possibilidades na seleção de ânodo, uma vez que o principal papel do ânodo é conduzir elétrons, também deve mostrar uma condutividade iônica razoável para alcançar LFT estendidos (46).

5.6 APLICAÇÕES DE LaNiO₃ E LaCrO₃

O LaNiO₃ é um óxido de metal de terras raras típico que tem sido extensivamente investigado como um estudo de caso entre perovisquitas de terras raras contendo Ni⁺³.

Sabe-se que LaNiO₃ tem uma condutividade eletrônica muito alta à temperatura ambiente (47), (48). No entanto, este material é instável acima de 850°C e decompõe-se em LaNiO₄ e NiO, cujas condutividades não são suficientemente elevadas. Esta instabilidade evita que este material seja utilizado como material catódico em CaCOS.

A cromita de Lantânio (LaCrO₃) apresenta alta temperatura de operação (800-1000°C), a qual apresenta uma alta condutividade elétrica e alta resistência à degradação em atmosfera oxidante, bem como, em atmosfera redutora (50), (51), (52). Este material exibe uma condutividade elétrica alta sob condições de operação CaCOS em comparação com cerâmicas típicas e a condutividade pode ser significativamente melhorada por dopagem com Mg, Sr ou Ca (27). O ponto de fusão de LaCrO₃ é 2450°C, e o material pode permanecer estável tanto no ambiente de cátodo como no ânodo (53).

Os materiais compósitos cerâmicos à base de níquel têm sido utilizados devido à sua capacidade catalítica. Além disso, a estabilidade química e mecânica, e o custo tornam o níquel um candidato forte em comparação com

outros metais possíveis (54) (55). Níquel puro tem coeficiente de expansão térmica (CET) maior do que os de óxidos normalmente utilizados (56) (57). Por conseguinte, a fase eletrolítica é adicionada ao Níquel para formar um cermeto (metal cerâmico) com CET aceitavelmente próximo dos outros componentes celulares e para inibir o engrossamento das partículas metálicas.

O material mais utilizado para o ânodo CaCOS é representado pelo níquel e suas ligas (58). No entanto, o Níquel é tóxico e seu uso deve ser evitado sem reduzir os desempenhos de CaCOS. Os materiais anódicos livres de Ni são baseados principalmente em quatro compostos diferentes como cobre e suas ligas, como Cu e Co e cermetos Cu-YSZ; cério; perovisquita e pirocloro. (28)

5.7 MÉTODO PECHINI

O processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método dos citratos ou técnica de mistura de líquidos ou método Pechini, foi desenvolvido por M. Pechini, e tem sofrido diversas alterações de modo a adaptar-se à produção dos mais variados materiais com elevada homogeneidade química (61).

Neste método de síntese química há a formação de um quelato de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos, e nitratos. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool polidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 120°C), até que seja obtida uma solução translúcida (61).

O uso de métodos químicos de síntese permite obter materiais com maior controle estequiométrico e maior pureza de fases, levando a um melhor controle da composição (62). Este método foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos multicomponentes. Sua base é o complexo polimerizável “in situ”, ou seja, um processo combinado de formação de complexo-metal (organometálico) e polimerização de orgânicos (63). Este método foi primeiramente desenvolvido por Pechini em 1967 e, em seguida, popularizado por H. Anderson que aplicou o método para fabricar pós de perovisquita. Em muitos casos, toma-se por base

a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, sendo possível incorporar diversos cátions metálicos na rede polimérica (64).

6 METODOLOGIA

6.1 MATERIAIS A SEREM UTILIZADOS

Neste trabalho foram sintetizadas pós com composição $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$ com x variando de 0 a 1 por meio do método Pechini.

A Tabela 8 mostra os reagentes utilizados para produção dos pós.

Tabela 8: Reagentes utilizados na síntese de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$

Reagente	Marca	Fórmula	Pureza
Nitrato de lantânio hexa-hidratado	FLUKA	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%
Nitrato de cromo nona-hidratado	VETEC	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%
Nitrato de níquel hexa-hidratado	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: A autora

Foram utilizadas as quantidades dos reagentes pré-estabelecidos com os cálculos estequiométricos.

6.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS

6.2.1 Síntese das resinas

Foram estudadas composições variando as quantidades de Ni e Cr, conforme Tabela 9:

Tabela 9: Composições a serem estudadas

Composição	Nome atribuído à composição
LaNiO_3	LNO
$\text{LaNi}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_{3-d}$	LNC73
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-d}$	LNC55
$\text{LaNi}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_{3-d}$	LNC37
LaCrO_3	LCO

Fonte: A autora

Para a síntese dos pós os nitratos de La, Ni e Cr foram dissolvidos no etilenoglicol a uma temperatura de 80°C durante 10 minutos, utilizando as

devidas quantidades estequiométricas para gerar as composições LNC73, LNC55, LNC37, LNO, LCO. Após a completa dissolução dos nitratos em etilenoglicol, foi adicionado o ácido cítrico para a formação da resina. O sistema foi mantido sob agitação magnética e aquecimento durante todo este processo. O tempo necessário da formação da resina após a reação foi de cinco minutos. A Figura 5 mostra o momento de formação da resina.

Figura 5: Composição durante a síntese



Fonte: A autora

A síntese foi realizada em capela com exaustor porque durante a formação de resina é liberado gás de óxido de nitrogênio – NO_2 .

6.2.2 Secagem e desaglomeração da resina

Após a produção das resinas estas foram mantidas em estufa na temperatura de 100°C por 24 horas para a eliminação de água. A Figura 6 mostra o aspecto da resina após secagem.

Figura 6: Aspecto da composição após 24 horas na estufa e levemente maceradas com pistilo dentro do Becker.



Fonte: A autora

Após secas as resinas foram maceradas com pistilo em almofariz de ágata antes de serem submetidas a calcinação para eliminação da fase orgânica.

6.2.3 Calcinação das resinas

As resinas secas e maceradas foram submetidas a duas calcinações. Uma a 350°C por 4 horas para eliminação da fase polimérica e outra a 900°C por 4 horas para a formação da fase desejada. Para as duas calcinações foram utilizadas uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. A Figura 7 apresenta o aspecto da amostra após as duas calcinações.

Figura 7: Aspecto da composição após calcinação à 900°C por 4 horas.



Fonte: A autora

As composições LNO e LCO foram calcinadas apenas a 900°C, em trabalhos anteriores realizados com a composição LaNiO_3 foi verificado que o material na primeira calcinação à 350°C já começava a formar a fase NiO e quando calcinado pela segunda vez a 900°C esta fase NiO permanecia estável, não se decompondo para formar a fase LNO. Por esse motivo foi definido apenas uma etapa de calcinação para as composições LNO e LCO.

6.2.4 Caracterização dos pós calcinados

Os pós calcinados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise térmica diferencial e termogravimétrica, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

6.3 CARACTERIZAÇÕES

6.3.1 Espectroscopia no Infravermelho

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 (65).

Os pós calcinados foram caracterizados por infravermelho para verificar as ligações químicas presentes, utilizando uma proporção de 2% de pó calcinado com relação ao brometo de potássio (KBr).

Essa análise foi realizada no LABMU com o equipamento Thermo Electron Corporation, modelo Nicolet 4700 Ft-IR utilizando intervalo de 400 – 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e número de varreduras igual a 32.

6.3.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno (66).

Por meio dessa técnica, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (66).

A Termogravimetria (TG) é a técnica onde a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A análise térmica diferencial foi realizada da temperatura ambiente até a temperatura de 1200°C para identificar as possíveis reações de formação das

fases em função da temperatura e das temperaturas de eliminação da fase orgânica. Para esta análise a taxa de aquecimento foi de 5°C por minuto, utilizando como atmosfera o ar sintético.

As duas análises foram realizadas utilizando o equipamento Simultaneous Thermal Analyses Modelo STA 409EP.

6.3.3 Difratometria de Raios X – DRX

O método de DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas por um cristal. Desde os primeiros estudos desses fenômenos, determinou-se a relação entre a radiação utilizada com o comprimento de onda λ , cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difratometria produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a relação de Bragg (67).

Através da técnica de difratometria de raios X, foi possível verificar quais fases cristalinas foram obtidas após a calcinação dos pós.

Para a identificação das fases para os pós calcinados foi utilizada uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto e um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90°. Para a análise por DRX, as amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV.

Para a análise da difratometria de DRX das amostras sinterizadas foi realizado o refinamento utilizando o método de Rietveld. Esse é um método de refinamento de estruturas cristalinas, a partir de dados de difratometria de raios x ou nêutrons, que permite verificar características de uma estrutura a partir de um modelo estrutural conhecido. O método tem como princípio realizar um ajuste do padrão de difratometria, refinando os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos da amostra a ser analisada (parâmetro de rede, posições atômicas, anisotropia, parâmetros de alargamento relacionados com tensões de rede e tamanho de cristalitos). E ainda a técnica permite identificar as fases presentes no material (68).

Para a análise por DRX, as amostras sinterizadas foram moídas em almofariz de ágata, e analisadas utilizando um difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV. Os parâmetros utilizados para o *step scan* foram o passo de 0,02° com tempo de coleta de 4 segundos. Esses dados foram utilizados para o refinamento baseado no método de Rietveld com a utilização do software Full Prof Suite.

6.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As amostras dos pós calcinados foram preparadas e depositadas (em forma de pó) sobre uma fita dupla face condutora, sem a necessidade de deposição de camada de metal sobre sua superfície porque o material da amostra é condutor. Na microscopia foi possível verificar e caracterizar a morfologia dos pós formados.

Para as amostras sinterizadas, o objetivo da caracterização por MEV foi o de verificar a microestrutura formada. Para isso as amostras sinterizadas foram embutidas em resina poliéster para facilitar o manuseio durante o lixamento e polimento. As amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometria de 320, 400, 600 e 1200, e em seguida as amostras foram polidas com pasta de diamante de 3 µm. As amostras foram limpas através de um banho de ultrassom e então desembutidas, para posterior ataque térmico (para revelar contorno de grão).

Para o ataque térmico o procedimento realizado foi 50°C abaixo da temperatura de sinterização por 10 minutos, e taxa de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de 10°C por minuto. Para isso foi utilizado o forno elétrico Lindberg Blue. A apresenta as temperaturas de sinterização e temperaturas de ataque térmico utilizadas.

Tabela 10: Parâmetros para ataque térmico.

Composição	Temperatura de Sinterização	Temperatura de ataque térmico
LNC37	1400°C	1350°C
LNC55	1400°C	1350°C
LNC73	1400°C	1350°C
LNC37	1500°C	1450°C
LNC55	1500°C	1450°C
LNC73	1500°C	1450°C
LNC73	1300°C	1250°C
LNO	1300°C	1250°C
LCO	1500°C	1450°C

Fonte: A autora

As amostras foram analisadas no microscópio de varredura MIRA3 TESCAN, e não foi necessário o recobrimento com o ouro porque o material é condutor. Durante as observações foi utilizado a microanálise por EDS para identificar e quantificar os elementos presentes nas diversas fases observadas.

6.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADO

Foram preparados corpos de prova com os pós calcinados. Estes foram prensados na forma de pastilhas e sinterizados. Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por medida de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando o princípio de Arquimedes. Foram também analisados por difratometria de raios X, por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva, e por espectroscopia de impedância.

6.4.1 Prensagem e sinterização

As amostras foram prensadas na forma de pastilhas, sendo compactadas em moldes cilíndricos com diâmetro de 6 mm e 8 mm utilizando a máquina de ensaio Shimadzu AG-I 300kN com tensão de 300MPa.

As amostras foram sinterizadas utilizando os seguintes parâmetros conforme Tabela 11:

Tabela 11: Parâmetros de prensagem e sinterização.

Composição	1ª Calcinação	2ª Calcinação	Temperatura de Sinterização	Tempo de sinterização
LNO	900°C – 4 horas	---	1250°C	4 horas
LNC73	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1300°C	4 horas
LNC37	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1400°C	4 horas
LNC55	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1400°C	4 horas
LNC73	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1400°C	4 horas
LNC37	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1500°C	4 horas
LNC55	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1500°C	4 horas
LNC73	350°C – 4 horas	900°C – 4 horas	1500°C	4 horas
LCO	900°C – 4 horas	---	1500°C	4 horas

Fonte: A autora

Todas as sinterizações foram feitas utilizando um forno elétrico modelo Lindberg Blue.

6.4.2 Cálculo das Propriedades Físicas pelo Princípio de Arquimedes

As medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção da água foram feitas para avaliar a densificação das amostras após a sinterização.

Para realização desses cálculos foram utilizadas as equações 4, 5 e 6.

$$DA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$PA = \frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$AA(\%) = \frac{m_U - m_S}{m_S} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

DA(%): densidade aparente (em g/cm³)

PA(%): porosidade aparente

AA(%): absorção de água

ps: peso do corpo seco

pu: peso do corpo úmido

pi: peso do corpo imerso em água

ρ_{H_2O} : densidade da água na temperatura de ensaio

6.4.3 Medidas de condutividade por espectroscopia de impedância

Para medir as propriedades elétricas, as amostras foram preparadas conforme a seguir: as superfícies foram lixadas com lixa 600 mesh para garantir que as duas faces estivessem paralelas, depois foram pintadas com tinta de platina marca Fuelcellmaterials, e então aquecidas até a temperatura de 1100°C por 30 minutos. O equipamento utilizado foi o forno box Lindberg Blue. A tinta de platina é usada para distribuir a diferença de potencial (DDP) na amostra de maneira uniforme.

As amostras foram submetidas à análise de medida elétrica, o equipamento utilizado foi um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30, onde as amostras foram alocadas dentro de um forno de formato cilíndrico para que fosse possível a realização das medidas em temperaturas de 300°C a 700°C, sendo feita a leitura a cada 50°C. A tensão alternada utilizada foi de 300mV e frequência de 1 Hz até 1MHz.

Foram utilizadas para as medidas: ar sintético, gás oxigênio, gás nitrogênio para averiguar qual o tipo de condução do material.

Os dados gerados pelo potenciostato foram enviados para o software FRA (Frequency Response Analyser), esses dados foram inseridos no software Zplote Zview, onde os resultados puderam ser analisados e determinar assim a resistividade do material. Os resultados fornecidos pelo software, pela interseção da curva de ensaio com o eixo real Z' , foi possível converter os valores de resistividade e condutividade.

$$\rho = \frac{R \cdot e}{A} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq. 8})$$

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

Para verificar a energia de ativação (E_a), a equação utilizada é a de Arrhenius.

$$\sigma^T = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (\text{Eq. 9})$$

Sendo que:

T = a temperatura absoluta (K)

E_a = energia de ativação (eV)

k = constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}$)

Para eliminar o efeito da porosidade nas medidas de condutividade total foi utilizado a correção proposta Archie (69) apresentada na equação 10:

$$\sigma^{Ap} = \sigma^o (1 - P)^m \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde σ^{Ap} é a condutividade aparente, medida na amostra que possui uma fração de porosidade total P , σ^o é a condutividade e m é uma constante baseada em condições geométricas (m).

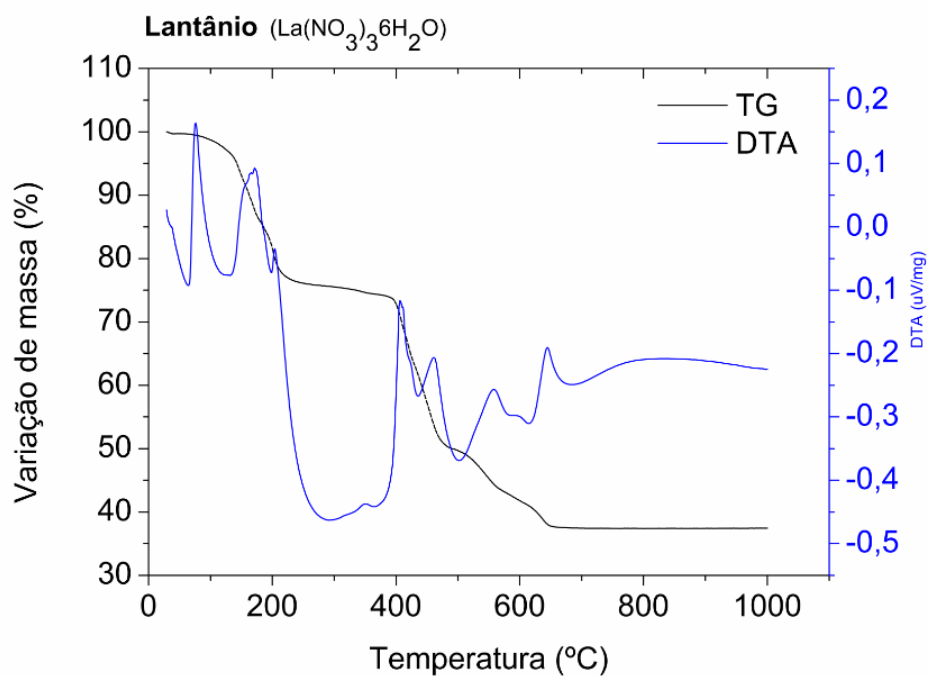
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados deste trabalho são apresentados, sendo divididos em tópicos referentes ao estudo do processo de síntese, calcinação, compactação, sinterização e medida elétrica de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{3-d}$.

7.1 ANÁLISE TÉRMICA DOS REAGENTES

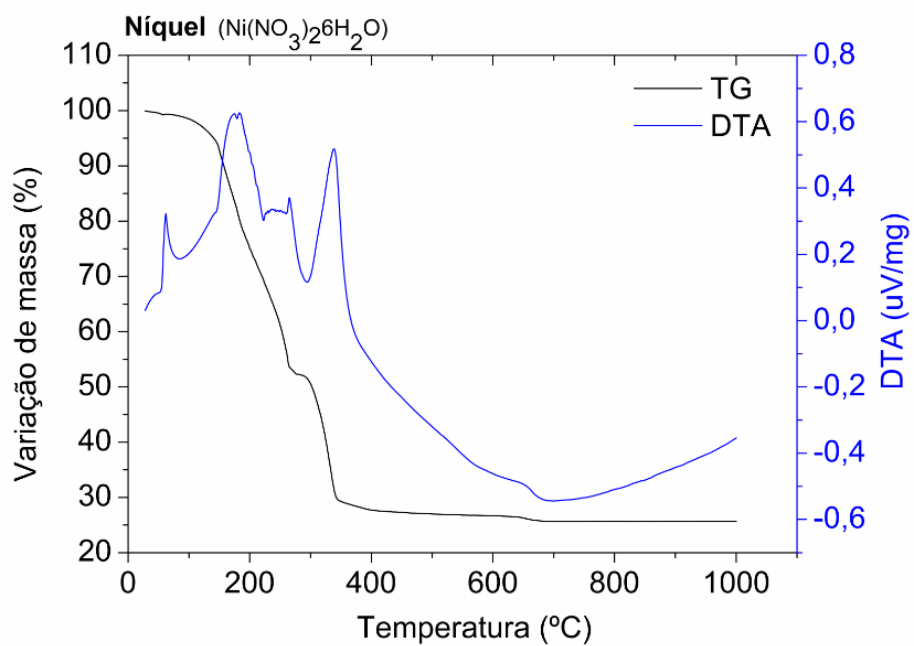
As curvas de DTA e da TG foram feitas para os reagentes $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Os resultados são apresentados na , Figura 9 e Figura 10:

Figura 8: Curvas de DTA e de TG do reagente $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



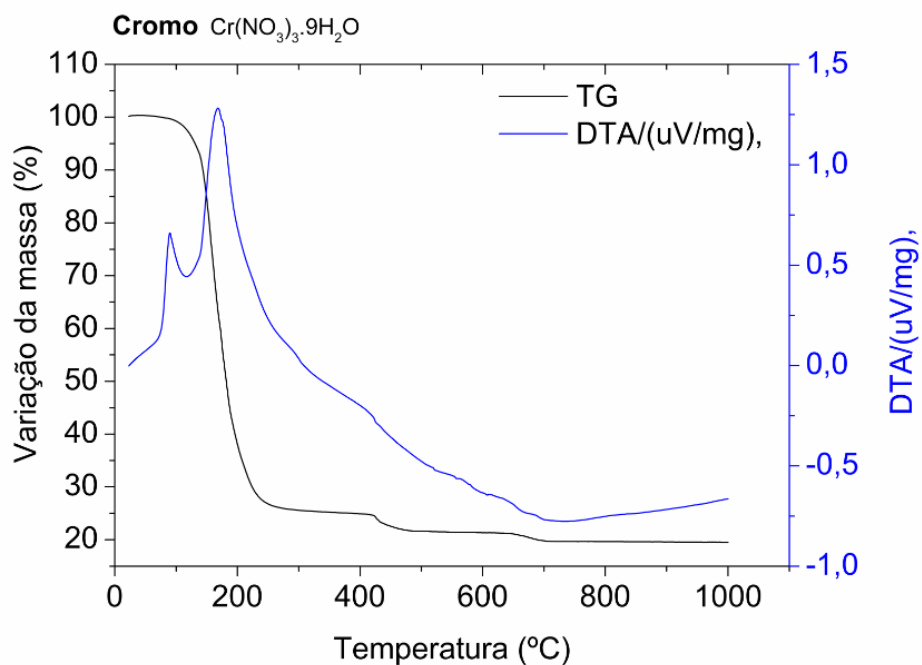
Fonte: A autora

Figura 9: Curvas de DTA e de TG do reagente $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Fonte: A autora

Figura 10: Curvas de DTA e de TG do reagente $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Fonte: A autora

A análise de DTA e TG foi realizada nas matérias primas para confirmação das quantidades de águas existentes nos reagentes.

As curvas de DTA e TG simultâneas forneceram informações sobre o comportamento térmico desses compostos (desidratação, estabilidade e etapas de decomposição térmica), e mostram que a decomposição dos compostos ocorre em duas etapas, sendo a primeira correspondente à desidratação em TG, onde apresenta uma queda acentuada entre 100° e 300°C referente à eliminação da água estrutural com correspondente pico na curva DTA caracterizando a reação exotérmica.

E na segunda etapa os materiais continuam perdendo massa de forma mais amena até aproximadamente 700°C referente à eliminação do nitrogênio, havendo uma redução em relação à massa inicial, conforme mostra a TG dos três gráficos.

Analizando os resultados dos gráficos das figuras 8, Figura 9 e Figura 10 com os cálculos de balanceamento previamente realizados, os materiais se comportaram conforme previsto para se transformar de nitrato para óxido, como pode ser observado na Tabela 12:

Tabela 12: Valores referente a porcentagem de perda massa obtidos através do cálculo de balanceamento dos reagentes $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para formar os respectivos óxidos.

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37,62
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,69
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	18,99

Fonte: A autora

Foi possível confirmar através dos cálculos de balanceamento em conjunto com os gráficos obtidos, que nos reagentes havia somente a quantidade de água indicadas nos rótulos.

7.2 SÍNTESE DOS PÓS

Os pós com composição $\text{LaNi}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_{2,85}$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{2,75}$, $\text{LaNi}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_{2,65}$, LaNiO_3 , LaCrO_3 foram preparados por meio do método Pechini.

No procedimento os reagentes foram dissolvidos em etilenoglicol, adicionado o ácido cítrico somente quando a mistura atingiu a temperatura de 80°C. A composição foi mantida em aquecimento e agitação durante todo o processo.

Quanto à característica, após 24 horas na estufa apresentou cor azulada e aspecto quebradiço e esponjoso.

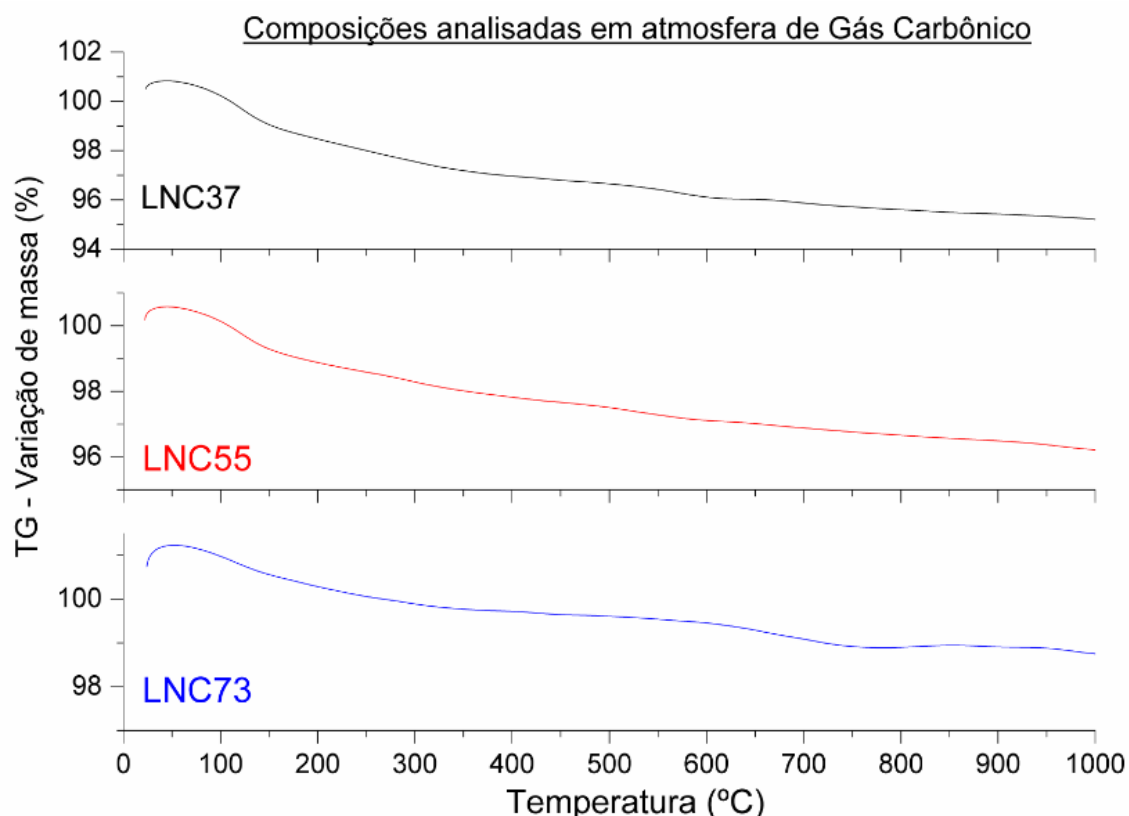
7.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CALCINADOS

Definida a etapa de síntese dos pós, os mesmos foram submetidos às condições de calcinação descritas na Seção 6.2.3.

7.3.1 Análise térmica dos pós calcinados

Foram realizadas análises térmicas em atmosfera de gás carbônico, para as composições LNC37, LNC55 e LNC73, calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas. Na Figura 11 é mostrado as curvas de TG para as composições citadas acima:

Figura 11: Curvas TG das composições LNC37, LNC55 e LNC73, calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas.



Fonte: A autora

O objetivo das análises de TG em atmosfera com gás carbônico foi o de verificar a estabilidade do pó na presença de carbono.

Uma das questões de materiais utilizados como ânodo em célula à combustível, é saber se ele vai sofrer envenenamento por carbono. O ânodo composto à base de Ni convencional possui boas propriedades eletroquímicas para a catálise de combustíveis; no entanto, eles também sofrem com sérios problemas, como coqueificação (depósito de carbono) quando são utilizados combustíveis com baixo grau de pureza ou quando são utilizados hidrocarbonetos (70).

Em células à combustível pode ser utilizado como combustível um gás, como o hidrogênio ou um hidrocarboneto. Esses combustíveis são utilizados para que seja criado um gradiente de pressão de oxigênio entre os dois lados da célula. Quando utilizado um hidrocarboneto, durante a reação ele gera CO, CO₂, água e carbono. Durante essas reações, tanto utilizando hidrogênio com baixa

pureza ou hidrocarboneto, o carbono gerado dessas reações, pode reagir com o material levando a uma diminuição da eficiência da célula combustível.

Essa análise em atmosfera de gás carbônico foi realizada com o pó calcinado porque quando o material está em pó, apresenta maior área superficial, o que potencializa uma possível reação com o carbono.

Nos resultados obtidos pode ser observado que mesmo o pó sendo calcinado, ainda houve perda de massa referente a material orgânico proveniente do Pechini. Foi possível, ainda, verificar que o material não apresentou ganho de massa, mostrando que não houve interação com o carbono, o que é um sinal positivo pois ele poderá ser usado com hidrocarbonetos como combustível ou com hidrogênio com baixa pureza.

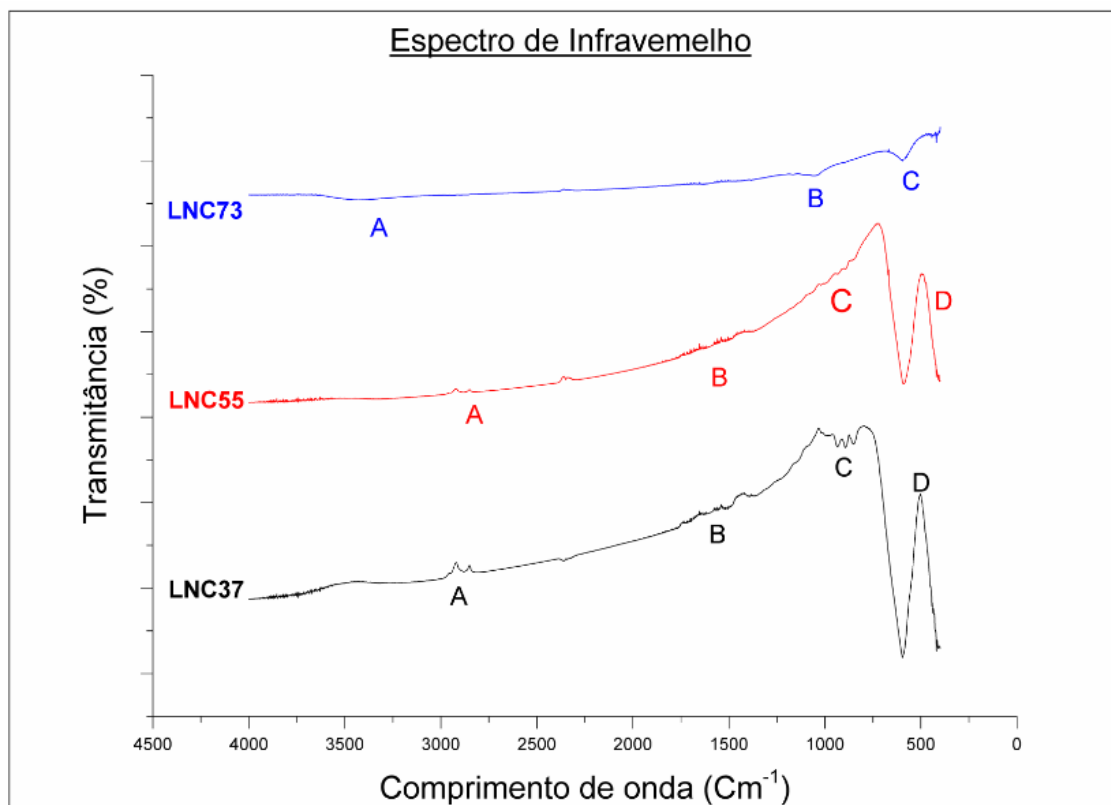
7.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada para verificar quais os tipos de ligações químicas encontradas nas composições após a calcinação.

Os espectros no infravermelho obtidos das composições LNC37, LNC55 e LNC73, calcinadas a 350°C e em seguida a 900°C por 4 horas são apresentados na Figura 12.

Foram observados picos em quatro bandas conforme Figura 12, as quais foram identificadas como: A, B, C e D.

Figura 12: Espectros de infravermelho das composições LNC37, LNC55 e LNC73, calcinadas a 900°C por 4 horas.



Fonte: A autora

Os picos correspondem a comprimentos de ondas de vibração de ligações químicas. A região identificada como A de 3000 a 2900 cm⁻¹ refere-se a região de estiramento simétrico e assimétrico da ligação N-H; O-H. A região identificada como B de 1600 a 1400 cm⁻¹ refere-se ligações duplas C=C; C=O; C=N. A região identificada como C de 1000 a 700 cm⁻¹, e a região identificada como D de 600 a 400 cm⁻¹, referem-se a que representam organometálicos, referentes a compostos inorgânicos.

Na Tabela 13 podemos observar as referências dos comprimentos de ondas.

Tabela 13: Referências de comprimentos de onda

Comprimentos de onda	Definição
4000 a 3200 cm^{-1}	Região de estiramento simétrico e assimétrico da ligação N-H; O-H
3200 a 2600 cm^{-1}	Região de estiramento C-H
2300 a 2100 cm^{-1}	Região referente às vibrações de Ligações triplas $\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{N}$
1800 a 1500 cm^{-1}	Ligações duplas $\text{C}=\text{C}$; $\text{C}=\text{O}$; $\text{C}=\text{N}$
1400 a 600 cm^{-1}	Picos abaixo de 600 cm^{-1} representam organometálicos, referentes a compostos inorgânicos.

Fonte: Hewitt, P.G., 2002 (65)

As análises de espectroscopia no infravermelho das resinas mostraram que não houve mudança significativa no comportamento entre as diversas composições dos pós calcinados, apenas uma pequena variação na intensidade geral de transmitância.

Os espectros das composições, mostraram que a parte orgânica foi quase totalmente eliminada, conforme pode ser observado nas regiões de A até B, permanecendo apenas picos referentes a compostos inorgânicos observados nas regiões C e D (abaixo de 600cm^{-1}). Estes resultados mostraram que as calcinações foram suficientes para eliminar quase totalmente os compostos inorgânicos.

7.3.3 Difratometria de Raios X – DRX

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X contínuos dos pós provenientes das calcinações a $350^\circ\text{C}/4$ horas e em seguida a $900^\circ\text{C}/4$ horas das composições LNC37, LNC55 e LNC73. O difratograma da composição LNO é apresentado na Figura 14.

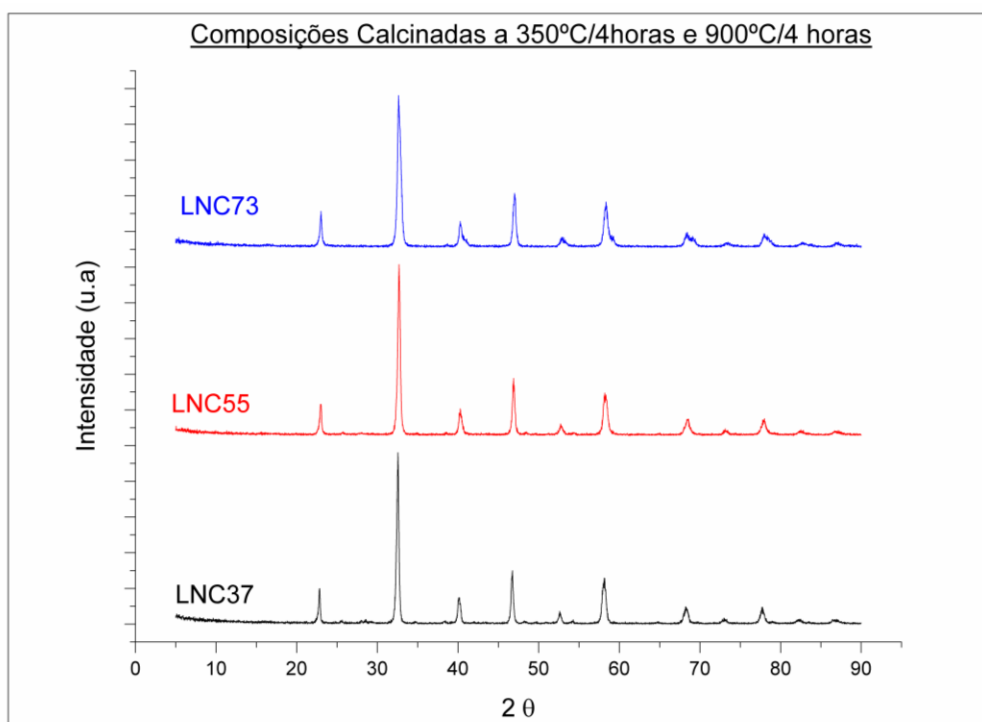
Utilizando as fichas das fases LaCrO_3 e LaNiO_3 apresentadas na Tabela 14, foi possível identificar que após as calcinações foi formada apenas uma fase com estrutura tipo perovisquita para todas as composições estudadas.

Tabela 14: Número das fichas para a identificação de fases através de difratograma de raios X contínuo de todas as composições LNC37, LNC55, LNC73 e LNO - Calcinadas a 900°C por 4 horas.

Composição	Ficha correspondente
LNC37	24-1016 Lanthanum Chromium Oxide - LaCrO_3
LNC55	24-1016 Lanthanum Chromium Oxide - LaCrO_3
LNC73	24-1016 Lanthanum Chromium Oxide - LaCrO_3
LNO	33-0712 Lanthanum Nickel Oxide - LaNiO_3

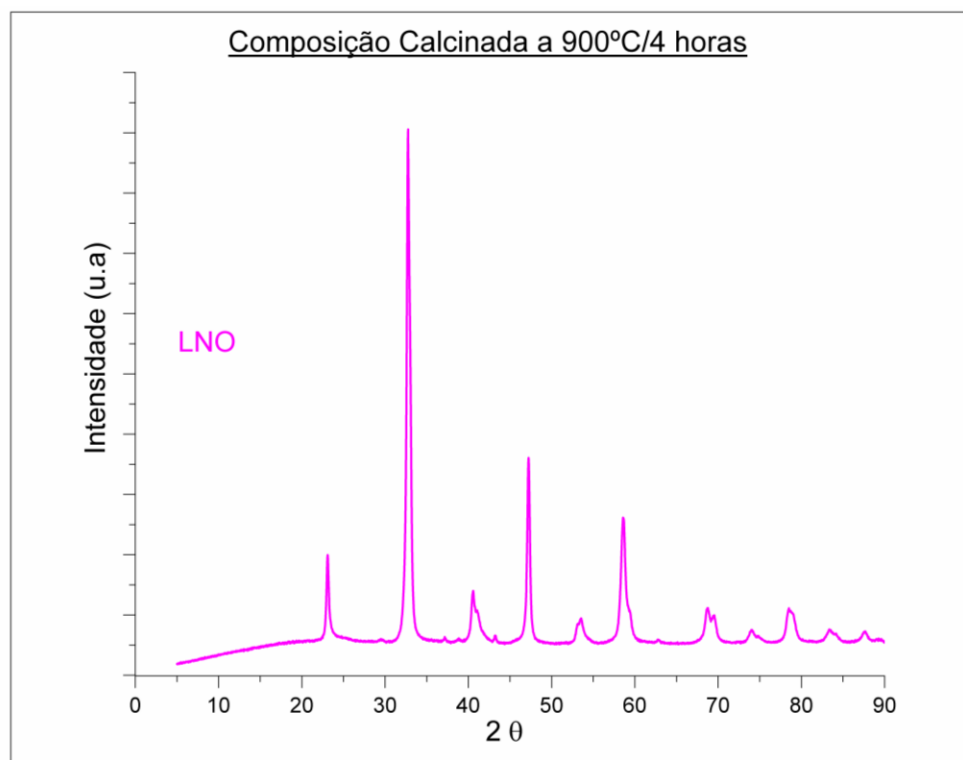
Fonte: A autora

Figura 13: Difratograma de raios X contínuo de todas as composições LNC37, LNC55 e LNC73 – Calcinadas a 350°C e 900°C por 4 hrs.



Fonte: A autora

Figura 14: Difratograma de raios X contínuo da composição LNO – Calcinada a 900°C por 4 horas.



Fonte: A autora

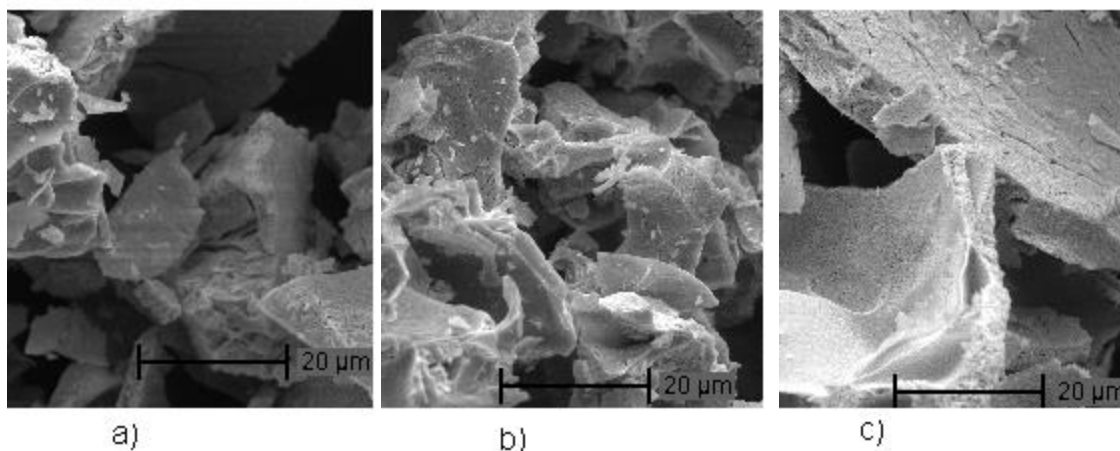
Estes resultados mostram que a temperatura de calcinação de 900°C por 4 horas foi suficiente para gerar as composições desejadas.

7.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para verificar a morfologia dos pós formados.

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, observou-se as amostras dos pós das composições LNC37, LNC55, LNC73 como mostrado na Figura 15 - calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas. As micrografias mostram aglomerados de partículas com morfologia irregular.

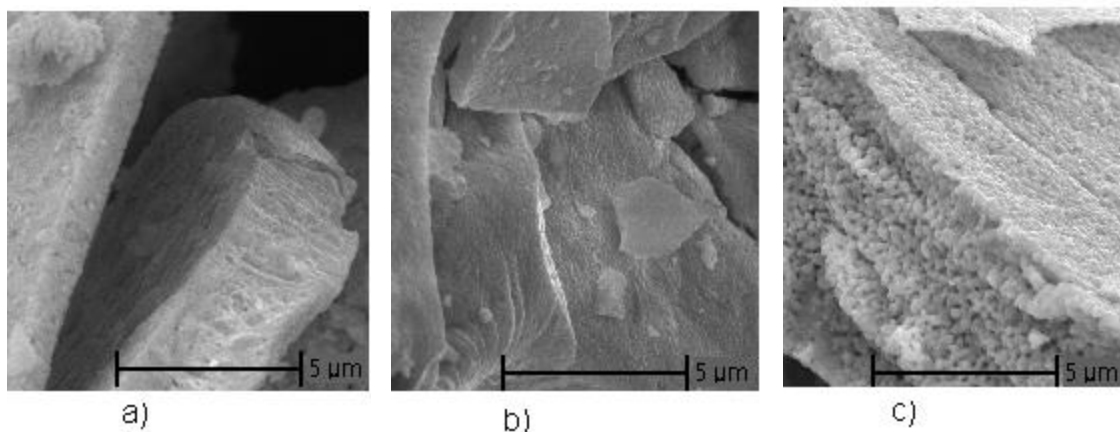
Figura 15: Micrografia das composições calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas: (a) LNC37,(b) LNC55, (c) LNC73.



Fonte: A autora

Em aumentos maiores, Figura 16, observa-se que os aglomerados tem aparência de placas e as superfícies não tem aparência lisa, o que mostra que após a calcinação a 900°C, não houve resíduo de fase polimérica do processo de síntese, como já comprovado pelas medidas de espectroscopia de infravermelho e de TG.

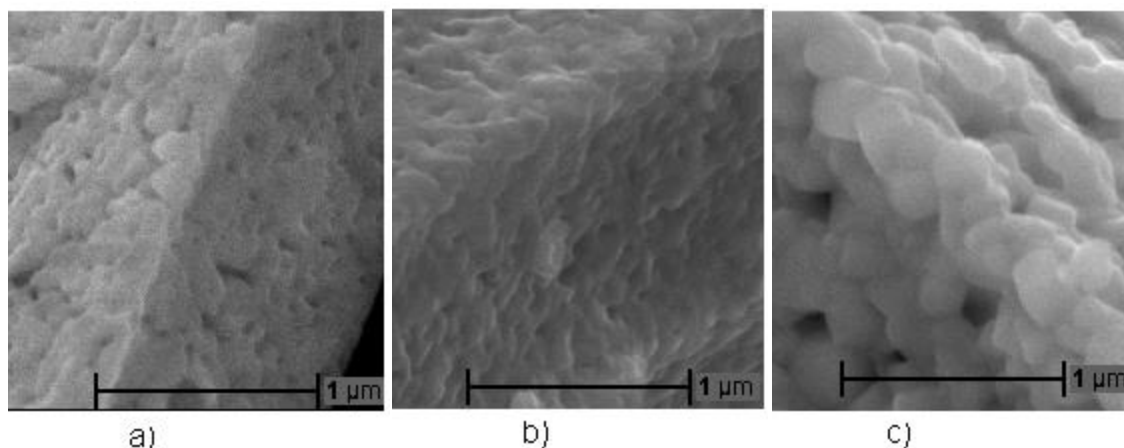
Figura 16: Micrografia das composições calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas: (a) LNC37,(b) LNC55, (c) LNC73.



Fonte: A autora

Na Figura 17 pode-se observar que as partículas formadoras dos aglomerados possuem tamanho submicrométrico. Também observou-se uma porosidade com tamanho submicrométrico no interior destes aglomerados.

Figura 17: Micrografia das composições calcinadas a 350°C e 900°C por 4 horas: (a) LNC37, (b) LNC55, (c) LNC73.



Fonte: A autora

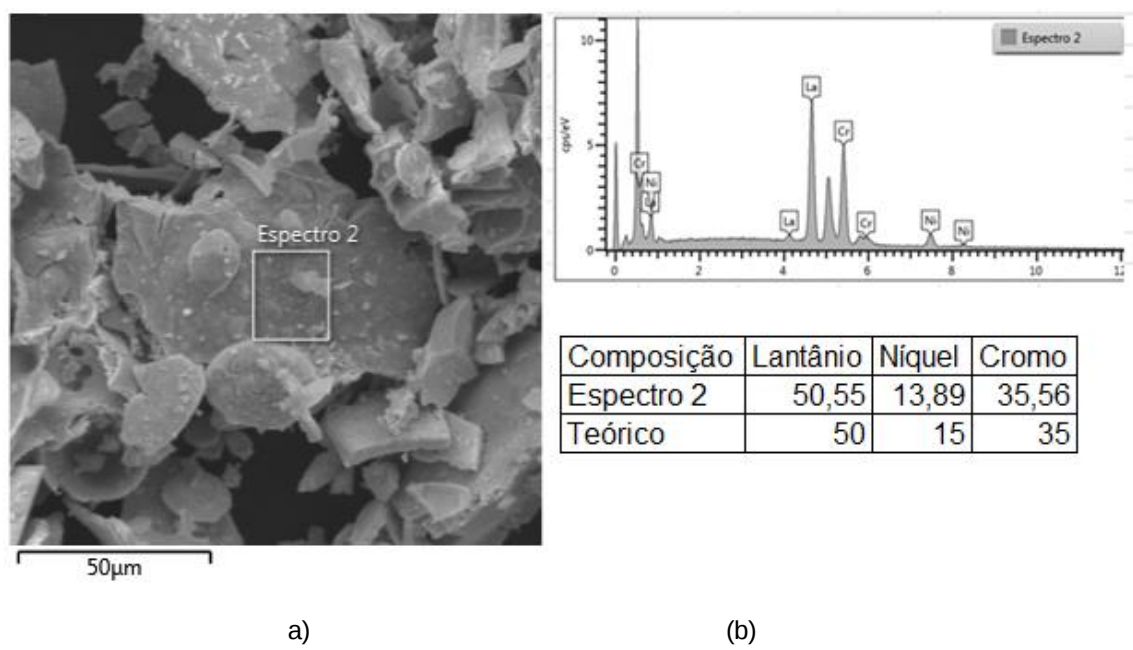
Foi possível verificar nas micrografias com barra de aumento de 1 µm que há um início de sinterização das partículas no interior dos aglomerados.

7.3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

O EDS é uma análise semi-quantitativa, que auxilia na observação dos elementos presentes, e em conjunto a difratometria de raios X permitiu comprovar as relações entre os diversos elementos presentes nas composições estudadas. Foram realizadas análises em diversas regiões em cada composição, sendo apresentado aqui apenas um resultado de quantificação para cada composição.

A Figura 18 mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes obtido por EDS, em comparação com o valor teórico calculado do pó da composição LNC37 calcinado à 350°C e 900°C por 4 horas.

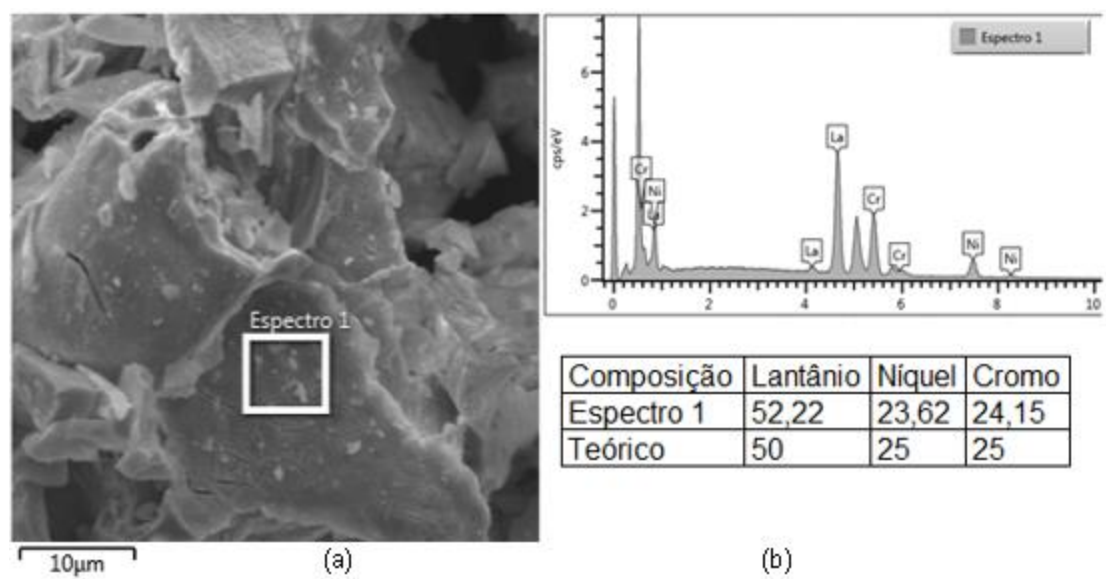
Figura 18: Resultados de EDS dos pós de LNC37 obtido pelo Método de Pechini: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

A Figura 19 mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes obtido por EDS, em comparação com o valor teórico calculado do pó da composição LNC55 calcinado à 350°C e 900°C por 4 horas.

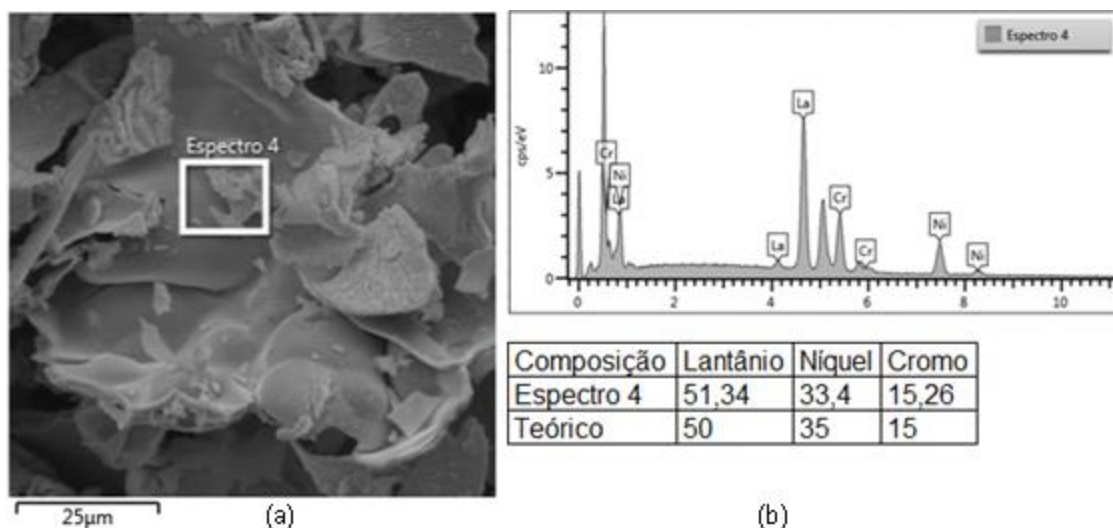
Figura 19: Resultados de EDS dos pós de LNC55 obtido pelo Método de Pechini: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

A Figura 20 mostra a micrografia da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes obtido por EDS, em comparação com o valor teórico calculado do pó da composição LNC73 calcinado à 350°C e 900°C por 4 horas.

Figura 20: Resultados de EDS dos pós de LNC73 obtido pelo Método de Pechini: (a) área analisada e (b) gráfico em porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

Foi possível observar em todos os resultados de EDS que não houve variações significativas das áreas analisadas e que todos os resultados apresentaram uma boa concordância com as composições teóricas previstas para estas composições. Estes resultados mostraram que as diversas partículas dos pós obtidos em cada composição possuíam composição homogênea e corroboram os resultados obtidos por difratometria de raios X.

7.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

7.4.1 Difratometria de raios X – DRX

Neste trabalho foi utilizado o método de Rietveld com a finalidade de confirmar as fases formadas após a sinterização. Os resultados das análises são apresentados nas Figura 21 a Figura 28 e nas Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17

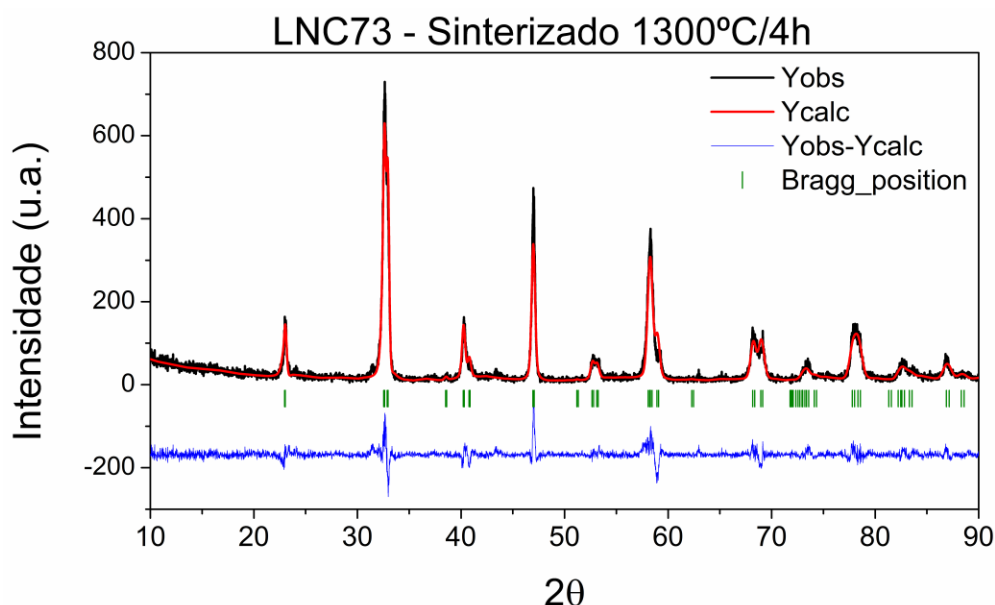
Da Figura 21 até a Figura 26, são apresentados os resultados das difrações de raios X das composições LNC73 (sinterizado a 1300°C), LNC37 (sinterizado a 1400°C), LNC55 (sinterizado a 1400°C), LNC73 (sinterizado a

1400°C), LNC37 (sinterizado a 1500°C) e LNC55 (sinterizado a 1500°C), respectivamente. Para estas composições foi possível observar que em todas as temperaturas de sinterização ocorreu o aparecimento de apenas uma fase com estrutura tipo perovisquita. As fases encontradas foram as mesmas apresentadas pelos pós calcinados, mostrando que mesmo variando as temperaturas de sinterização, não houve alterações das fases formadas.

A composição LNC73 nas duas temperaturas de sinterização (Tabela 15 e Tabela 16) apresentaram estruturas romboédricas R-3C. Já as composições com menor porcentagem de níquel, LNC37, LNC55 apresentaram grupo espacial ortorrômbico Pnma (Tabela 16 e Tabela 17) para as duas temperaturas de sinterização. Essa fase da estrutura perovisquita era esperada, uma vez que o LaCrO_3 possui estrutura ortorrômbica Pnma (71) e estas composições possuem maior quantidade de Cr.

Nas Figura 21 e Figura 24 é possível observar a formação de uma pequena quantidade de segunda fase que foi identificada como sendo da fase La_2NiO_4 .

Figura 21: Perfil de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC73 - Sinterizada à 1300°C / 4 hrs.



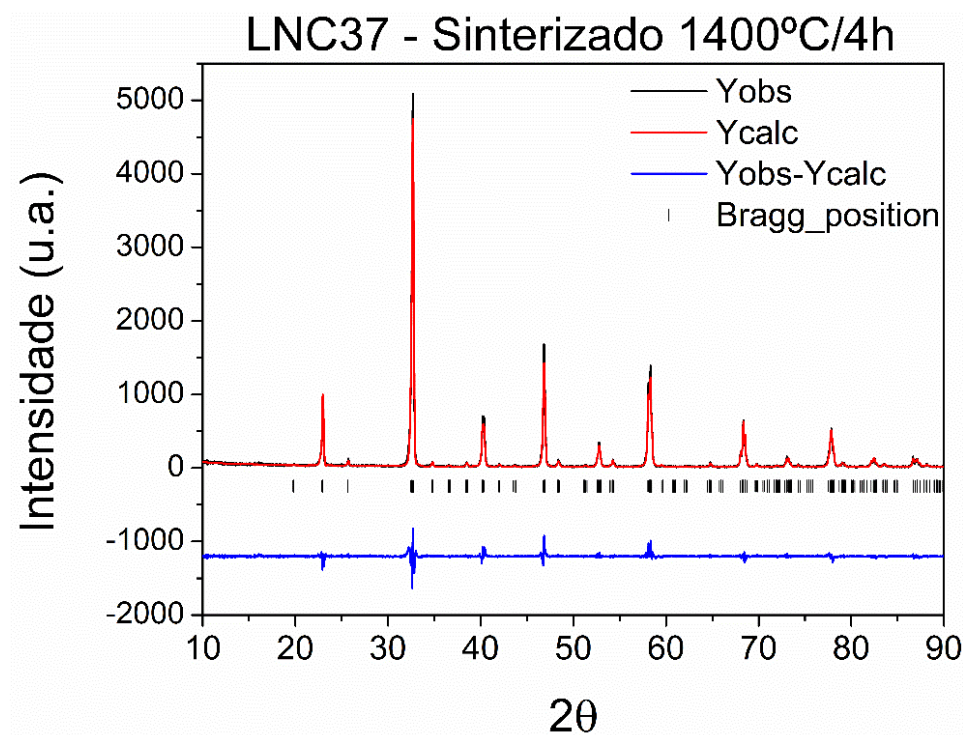
Fonte: A autora

Tabela 15: Parâmetros estruturais refinados, fatores R e Chi2 de dados de difratometria de raios X para a amostra: LNC73 – Sinterizada à 1300°C/4hrs.

Amostra sinterizada à 1300°C / 4 horas	
Parâmetros de amostra	
Grupo espacial	R -3 c
Nº do grupo espacial	167
Chi ²	1.75
Parâmetros da célula (Å)	
a	5.4971
b	5.4971
c	13.2680
Vol. (UMA)	347.2192
Fatores R (%)	
R _p	15.6
R _{wp}	20.8

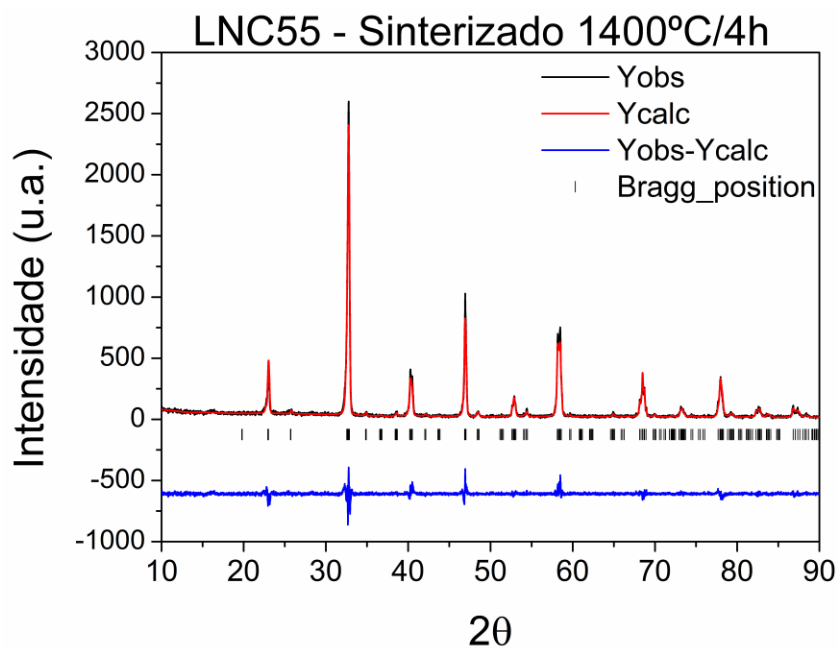
Fonte: A autora

Figura 22: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC37– Sinterizada à 1400°C / 4 hrs.



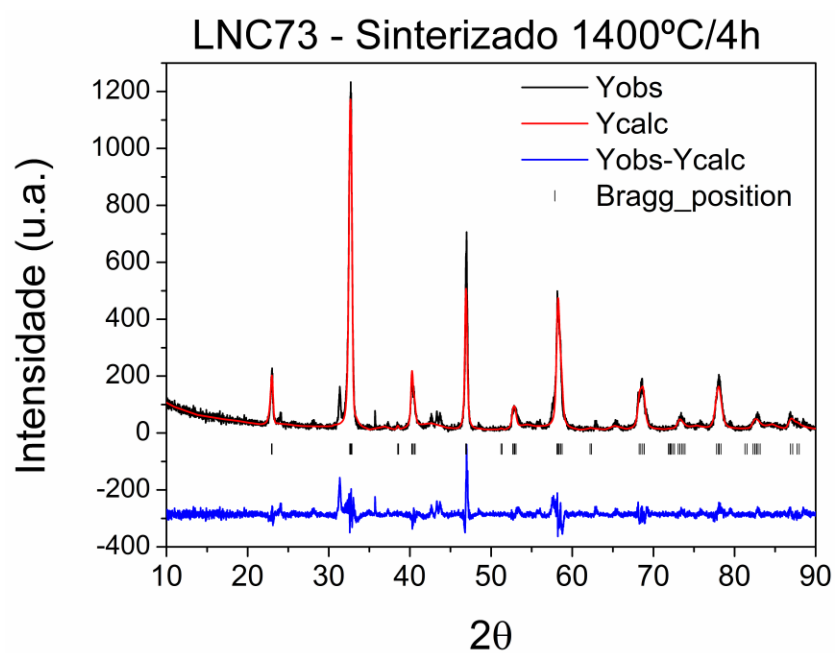
Fonte: A autora

Figura 23: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC55 – Sinterizada à 1400°C / 4 hrs.



Fonte: A autora

Figura 24: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC73 – Sinterizada à 1400°C / 4 hrs.



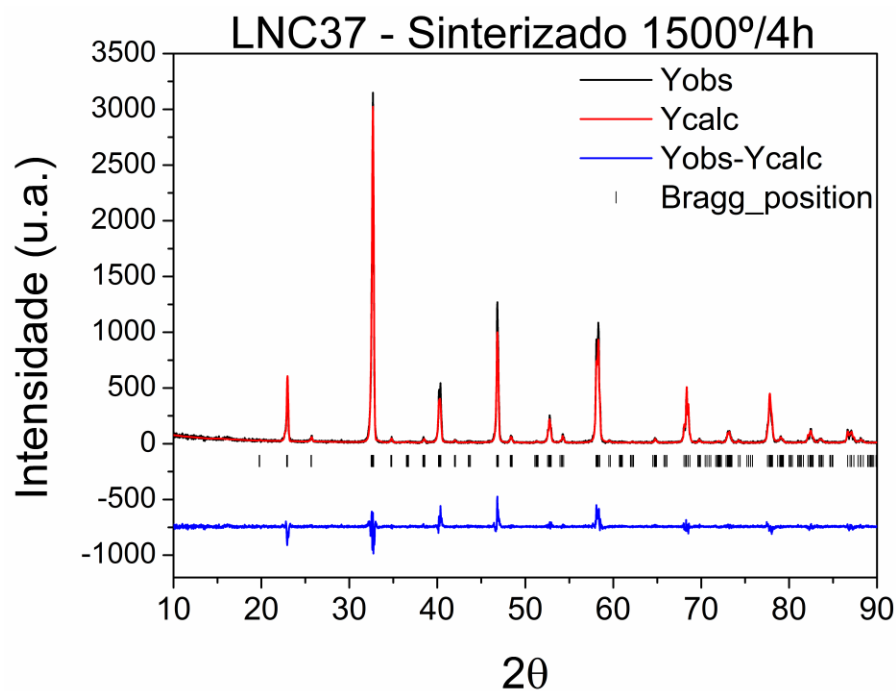
Fonte: A autora

Tabela 16: Parâmetros estruturais refinados, fatores R e Chi2 de dados de difratometria de raios X para as amostras LNC37, LNC55, LNC73 – Sinterizadas à 1400°C / 4 hrs.

Amostras sinterizadas à 1400°C / 4 horas			
Parâmetros de amostra	LNC37	LNC55	LNC73
Grupo espacial	P n m a	P n m a	R -3 c
Nº do grupo espacial	62	62	167
Chi ²	1.88	1.48	2.46
Parâmetros da célula (Å)			
a	5.4726	5.4589	5.4919
b	7.7532	7.7403	5.4919
c	5.5068	5.5005	13.3414
Vol. (UMA)	233.6568	232.4140	348.4842
Fatores R (%)			
R _p	11.3	11.2	14.7
R _{wp}	15.5	14.9	20.9

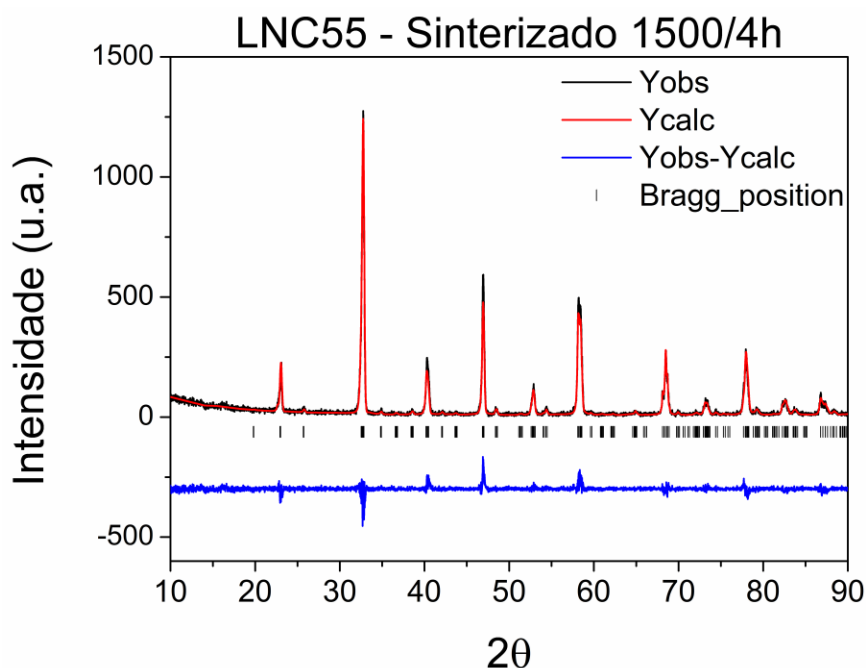
Fonte: A autora

Figura 25: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC37 - sinterizada à 1500°C / 4 hrs.



Fonte: A autora

Figura 26: Perfis de intensidade DRX observados (linha preta) e calculados (linha vermelha) para a amostra LNC55 - sinterizada à 1500°C / 4 hrs.



Fonte: A autora

Tabela 17: Parâmetros estruturais refinados, fatores R e Chi2 de dados de difratometria de raios X para as amostras: LNC37, LNC55 – Sinterizadas à 1500°C / 4 hrs.

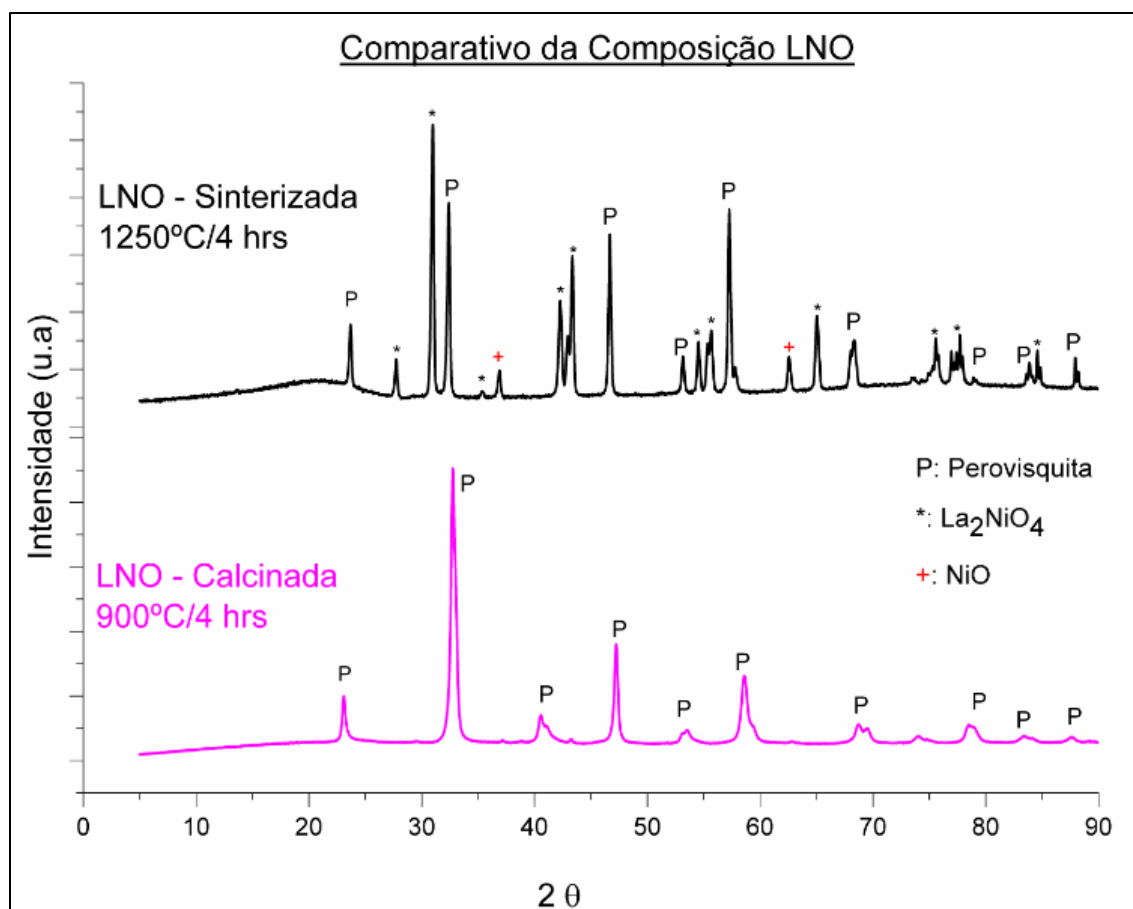
Amostras Sinterizadas à 1500°C / 4 horas		
Parâmetros de amostra	LNC37	LNC55
Grupo espacial	P n m a	P n m a
Nº do grupo espacial	62	62
Chi ²	1.76	1.43
Parâmetros da célula (Å)		
a	5.4731	5.4600
b	7.7544	7.7416
c	5.5063	5.5019
Vol. (UMA)	233.6915	232.5602
Fatores R (%)		
R _p	12.9	13.2
R _{wp}	17.6	18.1

Fonte: A autora

A Figura 27 apresenta as difrações da composição LNO sinterizada a 1250°C por 4 horas e dos pós calcinados da composição LNO. É possível observar que a composição LNO ao ser calcinada a 900°C por 4 horas formou apenas uma fase, perovisquita (conforme apresentado na sessão 7.3.3). Ao ser

sinterizada na temperatura de 1250°C por 4 horas formou três fases, se decompondo em uma fase de perovisquita, uma fase La_2NiO_4 e uma fase NiO . Estudos mostram que a composição LaNiO_3 mostra-se instável à altas temperaturas podendo se decompor em La_2NiO_4 e NiO , devido mudança de estado de oxidação do Ni (49). A estrutura La_2NiO_4 também foram observadas em trabalhos que prepararam um óxido do tipo perovisquita LaNiO_3 (72) (73).

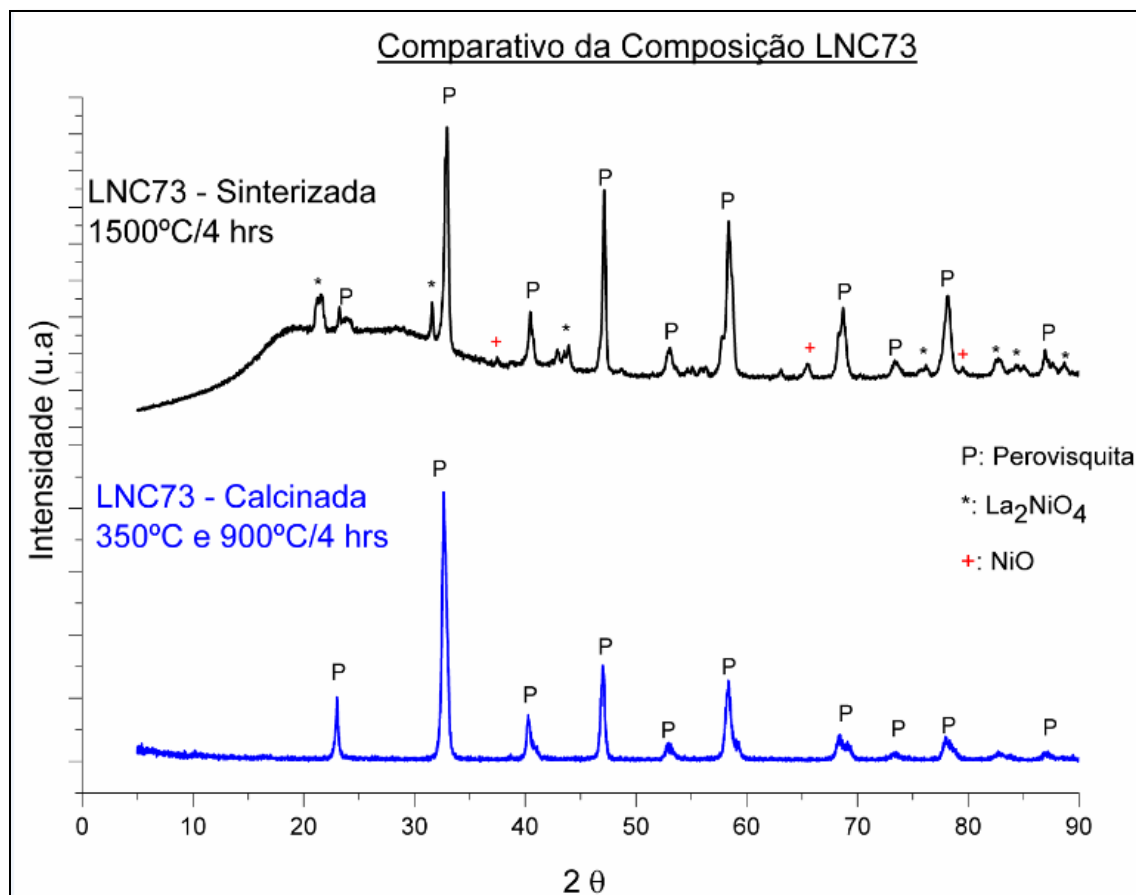
Figura 27: Difratoograma de Raios X contínuo da composição LNO – Comparativo entre a amostra Calcinada a 900°C/4h e Sinterizada a 1250°C/4h.



Fonte: A autora

A Figura 28 apresenta os resultados da difratometria de raios X da composição LNC73 sinterizado a 1500°C e do pó da composição LNC73 calcinado. É possível observar que a composição LNC73 apresentou o mesmo comportamento da composição LNO. Ao ser calcinada formou apenas uma fase perovisquita (conforme apresentado na sessão 7.3.3). Já ao ser sinterizada na temperaturas de 1300°C (Figura 21), de 1400°C (Figura 24) e 1500°C (Figura 28) apresentou quantidades crescentes de fase La_2NiO_4 e NiO .

Figura 28: Difratoograma de Raios X contínuo da composição LNC73 – Comparativo entre a amostra Calcinada a 350°C e 900°C/4 h e Sinterizada a 1500°C/4h.



Fonte: A autora

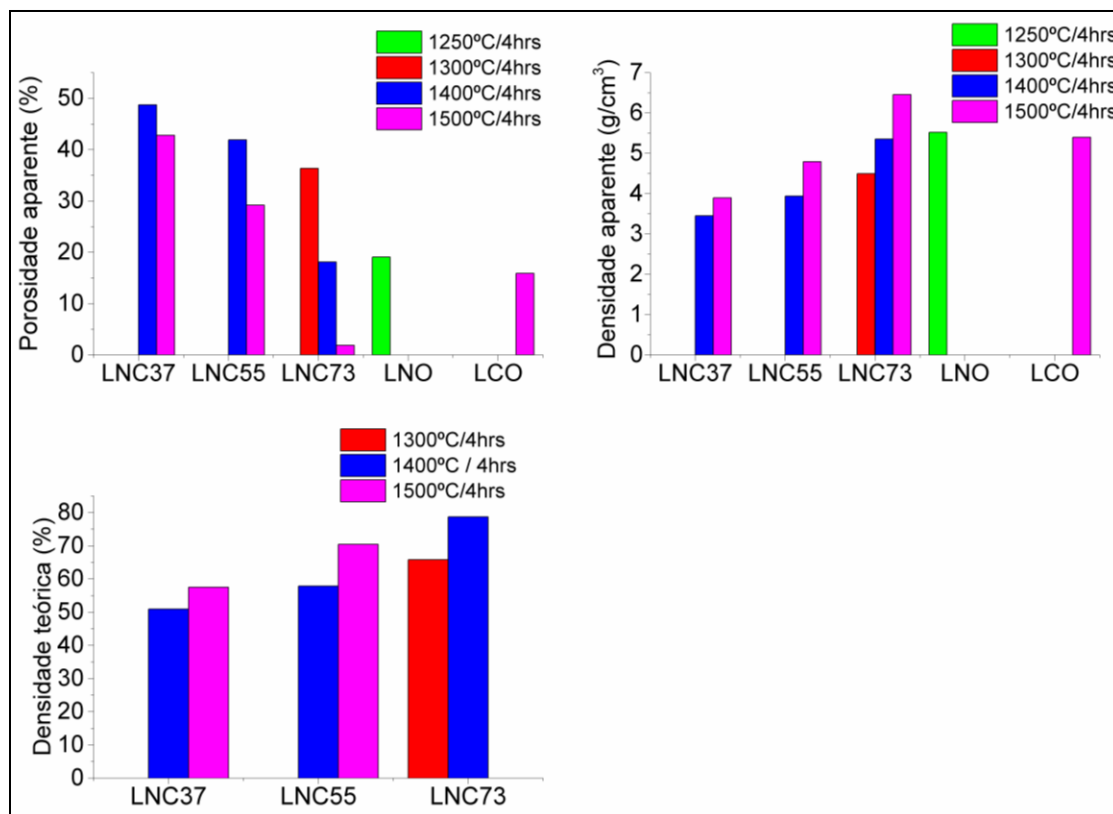
Estes resultados mostram a instabilidade da fase LNC73 com ao aumento da temperatura de sinterização.

7.4.2 Propriedades físicas pelo princípio de Arquimedes

A Figura 29 mostra os valores de porosidade aparente e densidade aparentes das amostras sinterizadas.

Comparando as composições sinterizadas na mesma temperatura, pode ser observado que quanto mais níquel na composição, a porosidade diminui e a densidade aumenta.

Figura 29: Cálculo das propriedades físicas pelo princípio de Arquimedes - porosidade e densidade



Fonte: A autora

A Tabela 18 apresenta os dados de Porosidade Aparente, Densidade Aparente e o percentual da Densidade Teórica das composições sinterizadas.

Para a utilização de materias em eletrodos, é necessário que estes tenham uma porosidade interconectada, o que ocorre quando a porosidade aparente está acima de 20% e que tenham uma resistência mecânica mínima, o que ocorre quando a porosidade está abaixo de 40% (77). De acordo com a Tabela 18, para a composição LNC37 as temperaturas de sinterização devem ser superiores a 1500°C para atingir as porosidades adequadas para serem utilizados como eletrodos. A composição LNC55 atinge a porosidade adequada entre 1500°C e 1400°C. Já a composição LNC73 necessita de temperaturas de sinterização abaixo de 1400°C. A composição LNO necessita de temperaturas abaixo de 1250°C para atingir a porosidade adequada para ser utilizada como eletrodo.

Tabela 18: Cálculo das propriedades físicas pelo princípio de Arquimedes - porosidade e densidade

		LNC37	LNC55	LNC73	LNO	LCO
Porosidade Aparente (%)	1250°C	---	---	---	19,07	---
	1300°C	---	---	36,37	---	---
	1400°C	48,73	41,91	18,14	---	---
	1500°C	42,80	29,19	1,85	---	15,92
Densidade (g/cm³)	1250°C	---	---	---	5,52	---
	1300°C	---	---	4,49	---	---
	1400°C	3,45	3,94	5,35	---	---
	1500°C	3,89	4,79	6,45	---	5,40
Densidade Teórica (%)	1300°C	---	---	65,9	---	---
	1400°C	50,9	57,9	78,7	---	---
	1500°C	57,5	70,4	94,8	---	---

Fonte: A autora

Com estes resultados pode-se concluir que em relação à sinterização o níquel ajuda a densificar o material.

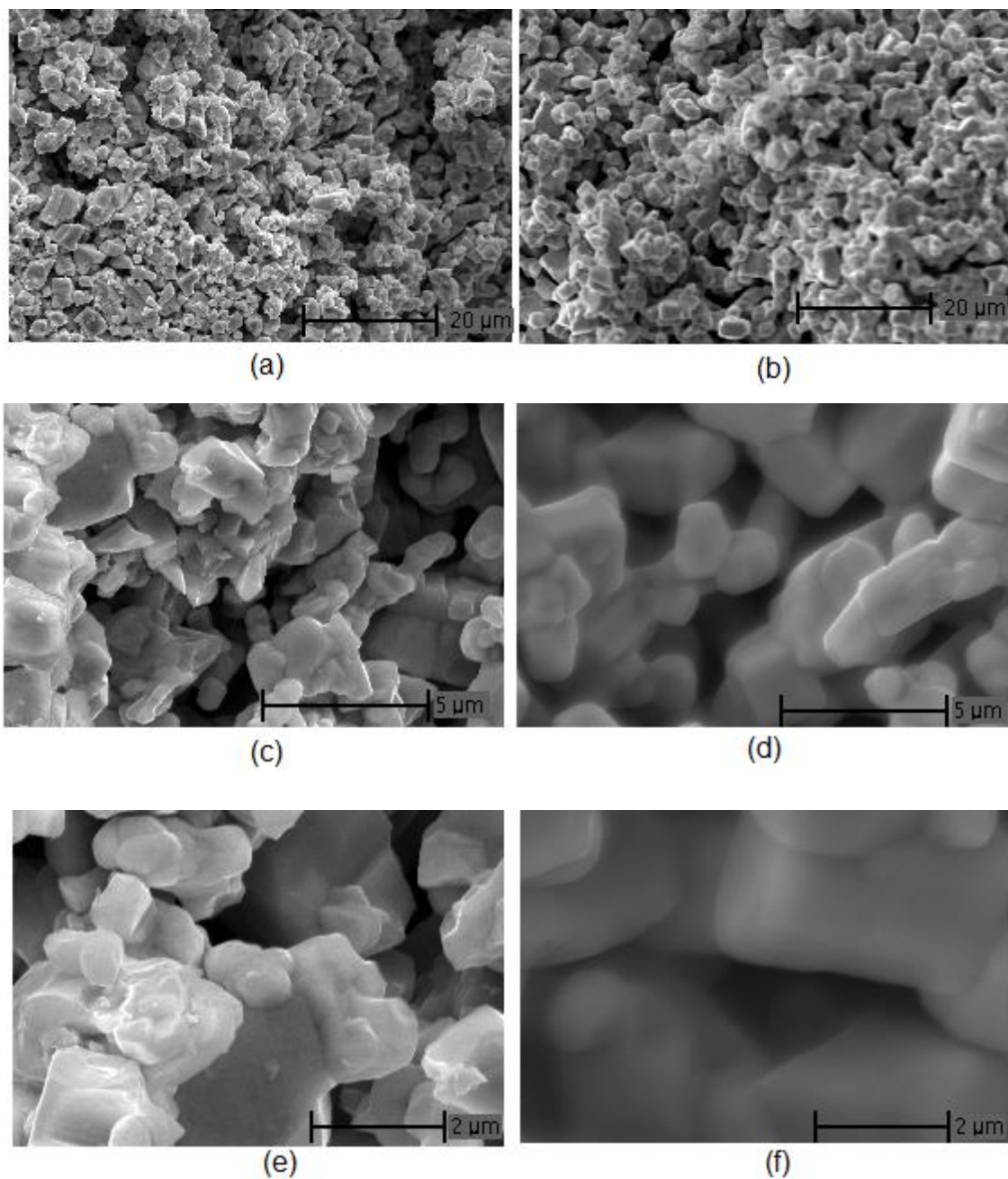
7.4.3 Microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

A microscopia eletrônica de varredura mostra as microestruturas das amostras sinterizadas para cada composição e as diferentes temperaturas nas Figura 30 a Figura 34.

Na Figura 30 pode ser observado a microestrutura da composição LNC37 sinterizada a 1400°C e a 1500°C em diversos aumentos. Foi possível observar que não houve grande diferença na microestrutura com a mudança de temperatura de sinterização. O material apresentou uma pequena diminuição na porosidade com o aumento de temperatura de sinterização (Figura 30 (a) e (b)), corroborando os dados obtidos pelas medidas de porosidade. Com o aumento da temperatura ocorreu um aumento significativo no tamanho dos grãos (Figura 30 (c), (d), (e) e (f)). De maneira geral as microestruturas formadas são

homogêneas, constituídas de grãos com formatos irregulares e uma porosidade interconectada.

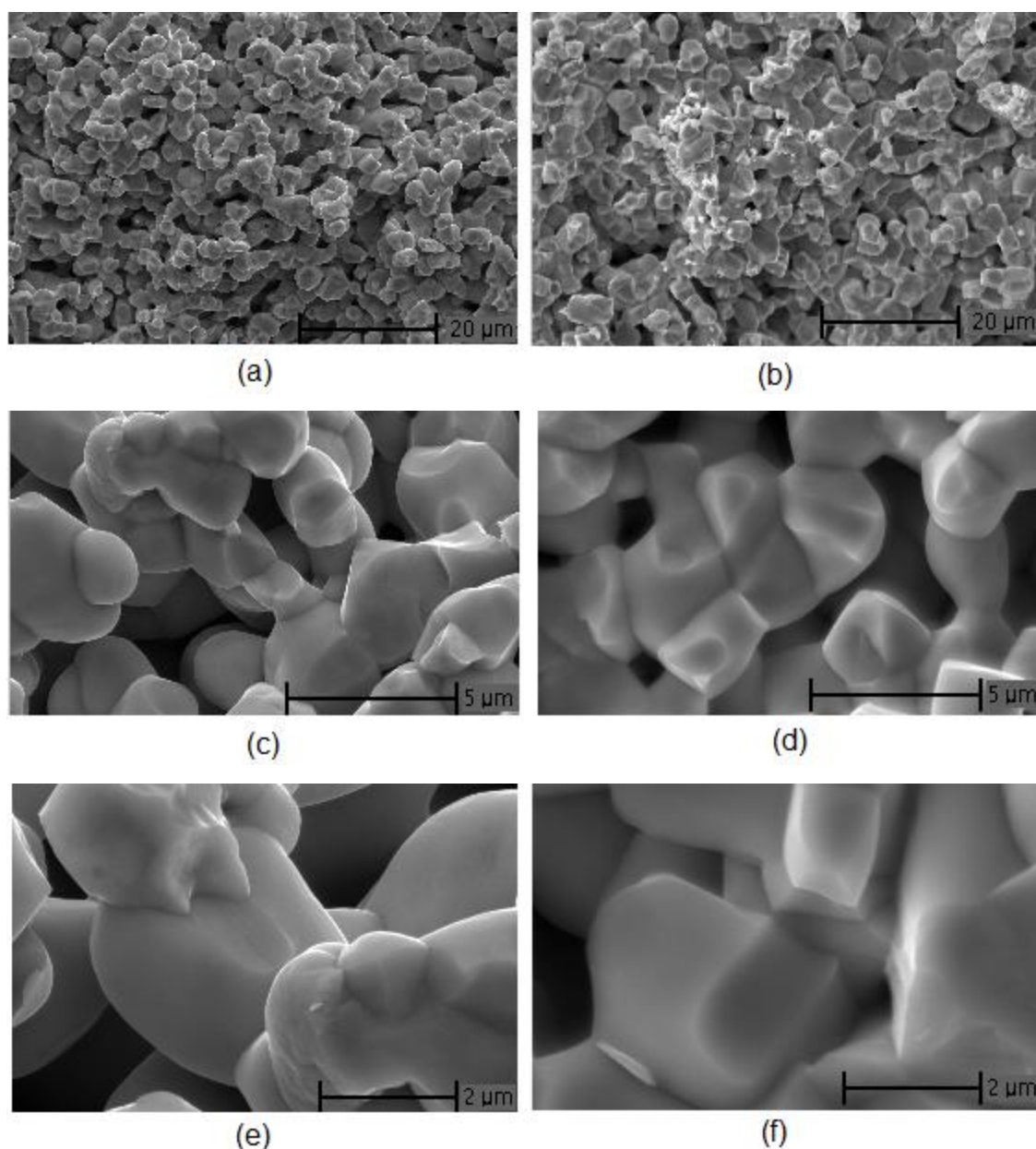
Figura 30: Micrografia da composição LNC37 (a) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (c) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (d) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (e) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (f) Sinterizada à 1500°C por 4 horas.



Fonte: A autora

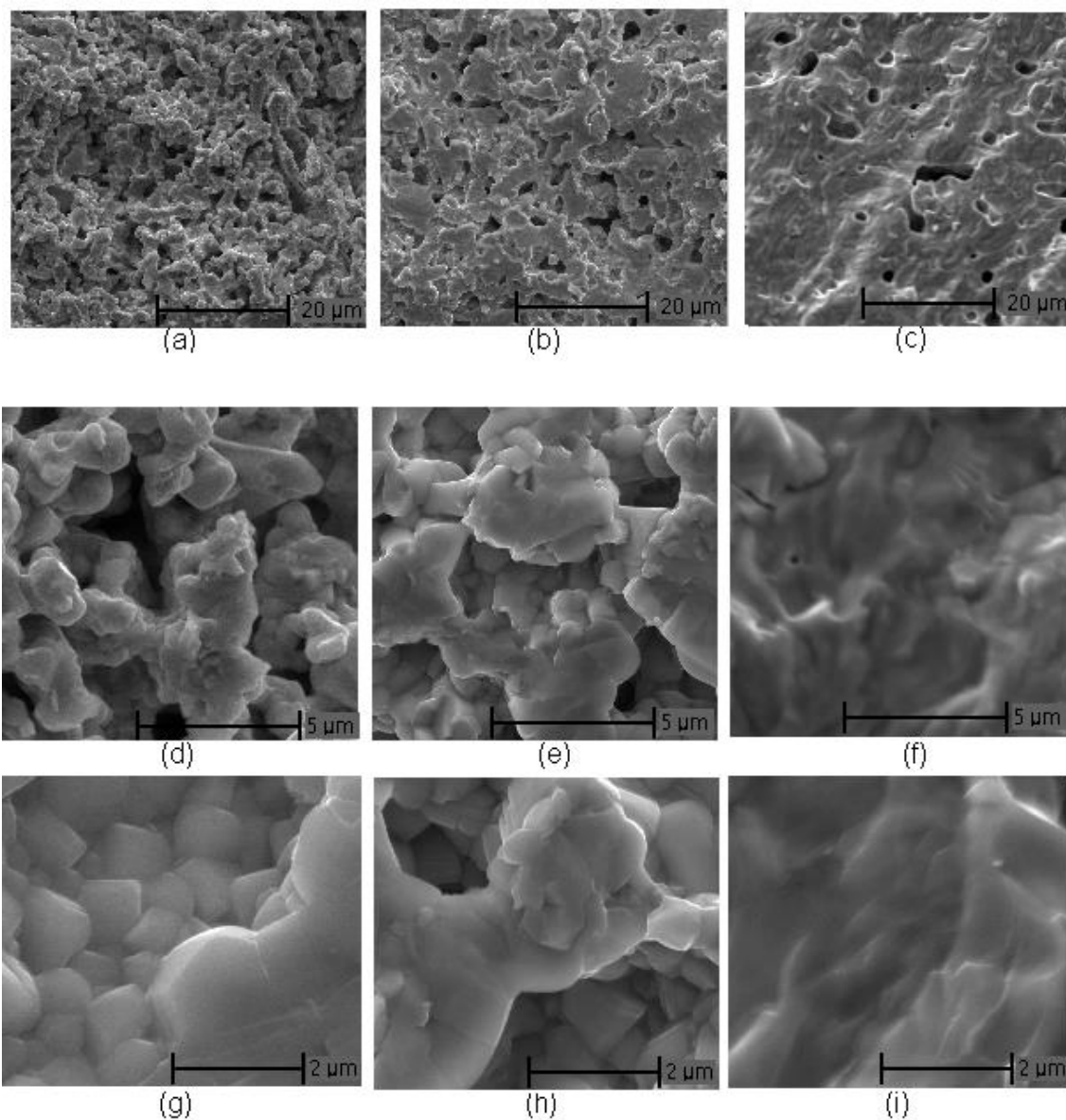
Na Figura 31 pode ser observado a microestrutura da composição LNC55 sinterizada a 1400°C e a 1500°C em diversos aumentos. O material apresentou uma maior diminuição na porosidade com o aumento de temperatura de sinterização (Figura 31 (a) e (b)), quando comparado com a composição LNC37. Com o aumento da temperatura praticamente não foi alterado o tamanho dos grãos (Figura 31 (c), (d), (e) e (f)). Esta composição apresentou uma microestrutura homogênea com relação ao formato dos grãos e a porosidade.

Figura 31: Micrografia da composição LNC55 (a) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (c) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (d) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (e) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (f) Sinterizada à 1500°C por 4 horas.



Na Figura 32 pode ser observado a microestrutura da composição LNC73 sinterizada a 1300°C, 1400°C e a 1500°C em diversos aumentos. Na Figura 32 (a), (b) e (c) foi possível observar uma grande diferença na porosidade do material com a mudança de temperatura de sinterização. Na temperatura de sinterização de 1300°C (Figura 32 (a)) a composição apresentou porosidade interconectada, já na temperatura de 1500°C (Figura 32 (c)) os poros não estão interconectados devido a menor porosidade. O aumento da densificação com a consequente eliminação da porosidade, pode ser observada também nos aumentos maiores (Figura 32 (d), (e), (f), (g), (h) e (i))

Figura 32: Micrografia da composição LNC73 (a) Sinterizada à 1300°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (c) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (d) Sinterizada à 1300°C por 4 horas, (e) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (f) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (g) Sinterizada à 1300°C por 4 horas, (h) Sinterizada à 1400°C por 4 horas, (h) Sinterizada à 1500°C por 4 horas

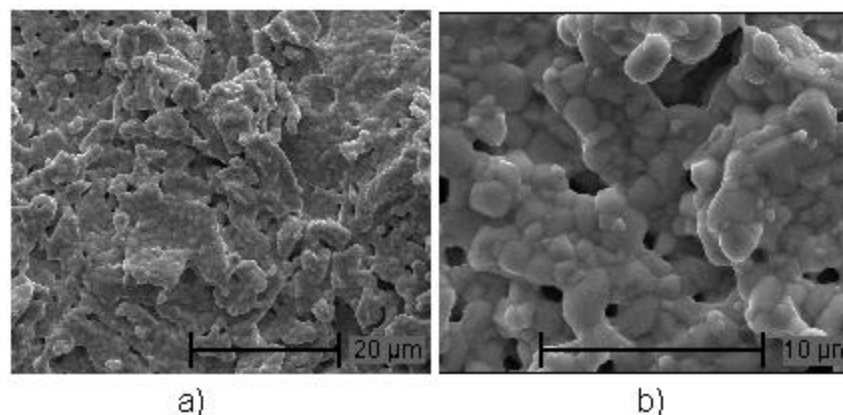


Fonte: A autora

Na Figura 33 (a) e (b) é apresentado a micrografia da composição LNO sinterizado a 1250°C em dois aumentos diferentes. Pode ser observado a baixa porosidade do material corroborando as medidas de porosidade feitas pelo princípio de Arquimedes. Devido à baixa porosidade encontrada, os poros aparentemente não estão todos interconectados. De maneira geral a

microestrutura é homogênea com relação ao formato dos grãos e a porosidade formada.

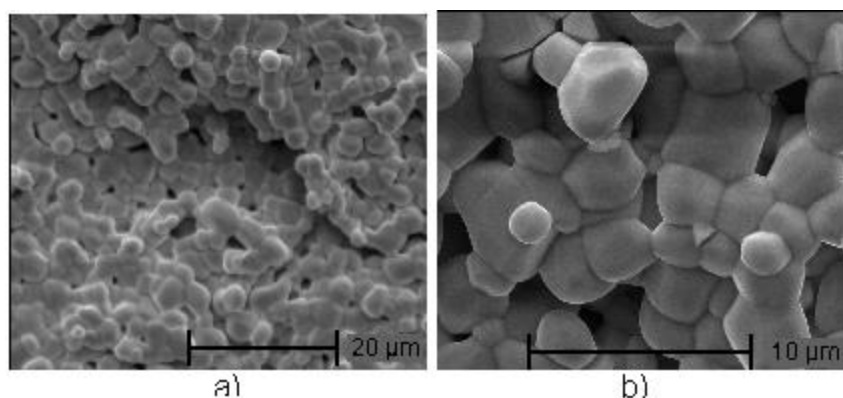
Figura 33: Micrografia da composição LNO (a) Sinterizada à 1250°C por 4 horas e (b) Sinterizada à 1250°C por 4 horas observada com maior aumento.



Fonte: A autora

Na Figura 34 foi possível observar que o material da composição LCO apresentou baixa porosidade, onde os poros não estão interconectados. De maneira geral a microestrutura formada é homogênea quanto ao tamanho dos grãos e a porosidade.

Figura 34: Micrografia da composição LCO (a) Sinterizada à 1500°C por 4 horas, (b) Sinterizada à 1500°C por 4 horas com um aumento maior.



Fonte: A autora

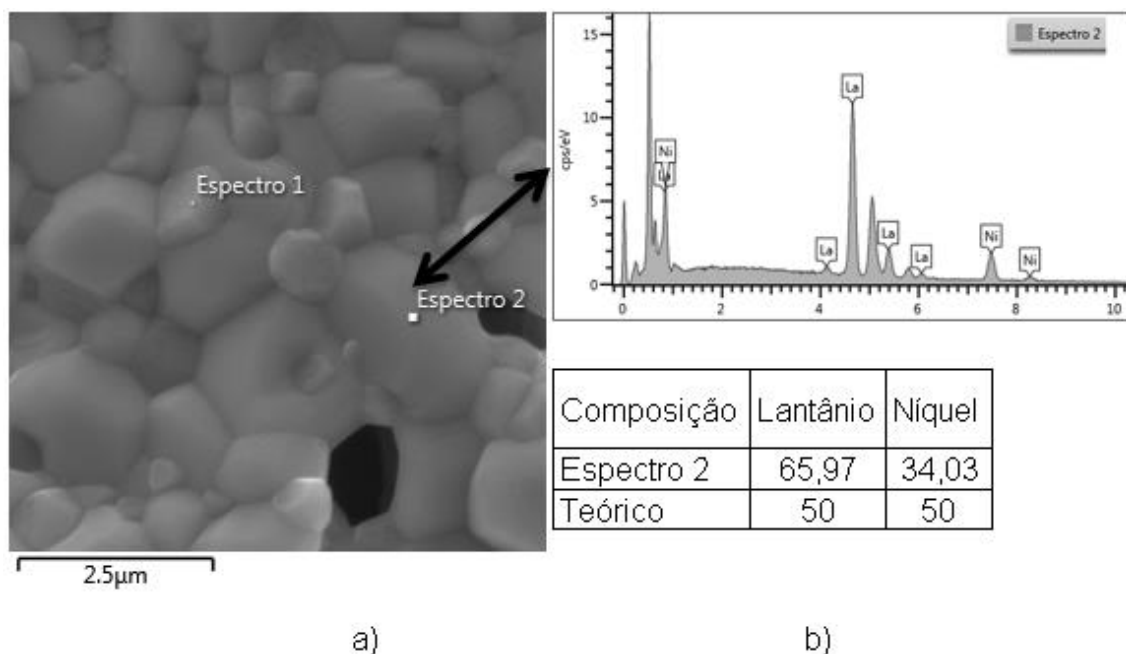
7.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

Da Figura 35 a Figura 43 são apresentadas as micrografias da área analisada e o respectivo gráfico de elementos presentes obtido por EDS, em

comparação com o valor teórico calculado para a produção das perovisquitas das diferentes composições estudadas.

A Figura 35 mostra os resultados de EDS da composição LNO sinterizada a 1250°C. Para a composição LaNiO_3 era esperado uma relação entre La e Ni de 50:50, entretanto a análise do espectro marcado como espectro 2 mostrou uma relação de 66:34. Este resultado é compatível com o do composto La_2NiO_4 , desta forma este resultado corrobora o resultado encontrado para a difratometria de raios X, que identificou a presença da fase La_2NiO_4 , além da fase LaNiO_3 .

Figura 35: Resultados de EDS da composição de LNO (amostra da fratura) sinterizada à 1250°C por 4 horas (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.

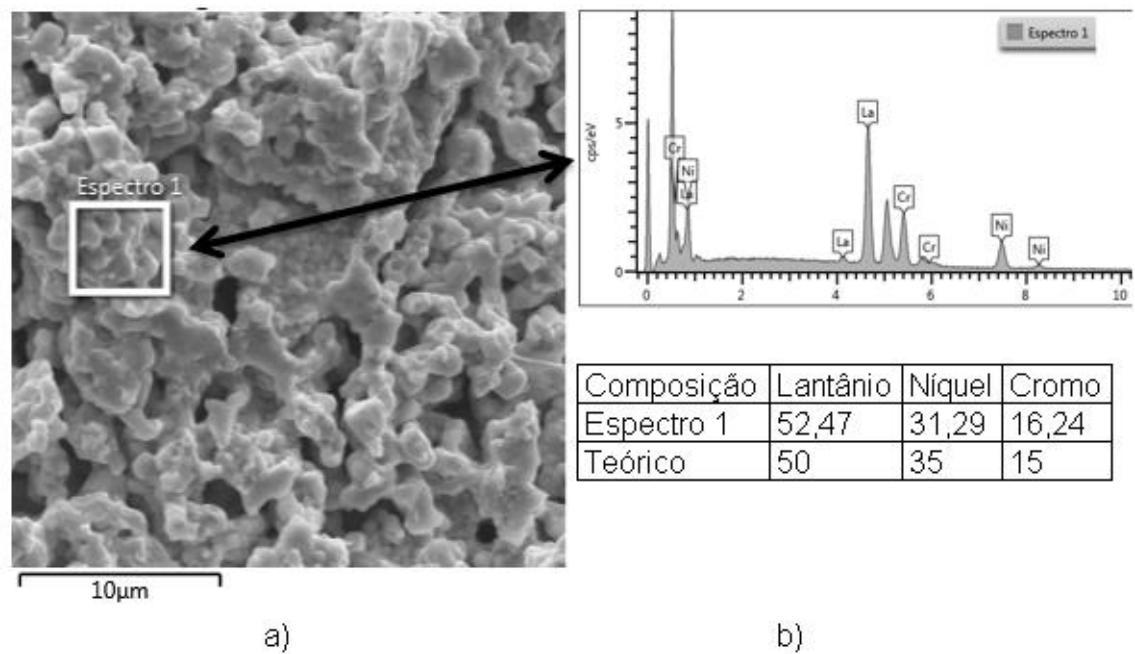


Fonte: A autora

As Figura 36, Figura 37 e Figura 38 apresentam os resultados de EDS da composição LNC73 sinterizada a 1300°C, 1400°C e 1500°C, respectivamente. Para esta composição era esperado uma relação entre La:Ni:Cr de 50:35:15. Como pode ser observado nestas Figuras, a relação encontrada foi de 52:31:16, 55:30:15 e 52:30:18. Embora as relações entre os componentes estejam próximas ao valor calculado para a composição, foi observado uma quantidade de La um pouco acima do esperado e uma quantidade de Ni um pouco abaixo

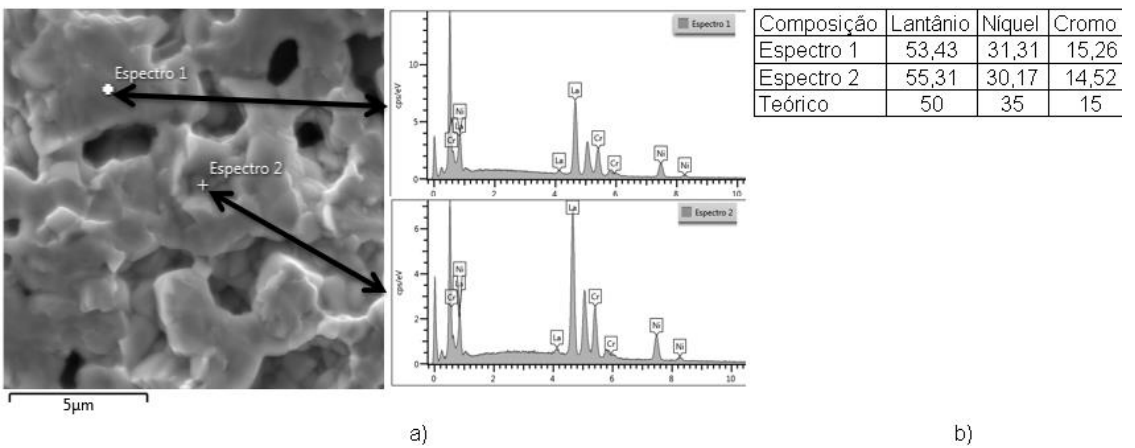
do esperado, isto pode estar associado a formação de pequenas quantidades de La_2NiO_4 .

Figura 36: Resultados de EDS da composição de LNC73 (amostra da fratura) sinterizada à 1300°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



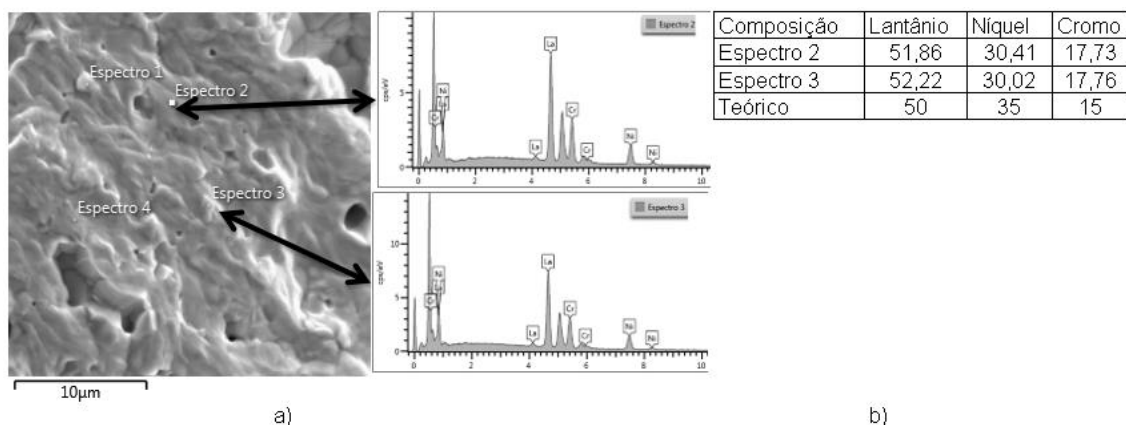
Fonte: A autora

Figura 37: Resultados de EDS da composição de LNC73 (amostra da fratura) sinterizada à 1400°C por 4 horas (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

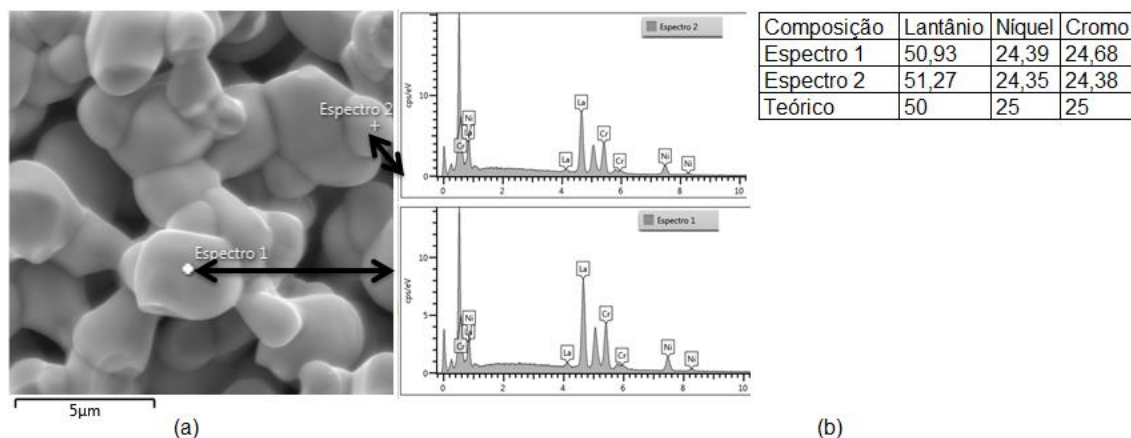
Figura 38: Resultados de EDS da composição de LNC73 (amostra fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

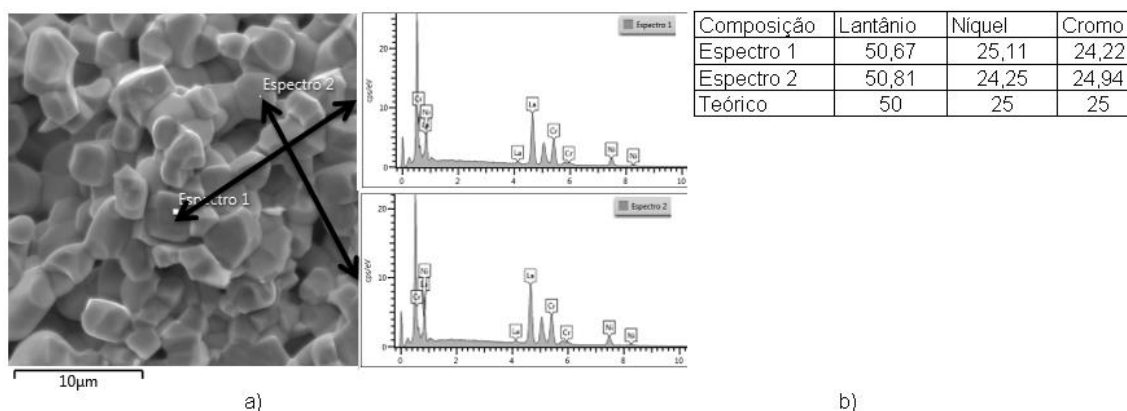
As Figura 39 e Figura 40 apresentam os resultados de EDS da composição LNC55 sinterizadas a 1400°C e 1500°C, respectivamente. Para esta composição a relação esperada entre La:Ni:Cr era de 50:25:25. Os resultados encontrados para esta composição sinterizada ao redor de 51 de La entre 24 e 25 de Ni e entre 24 e 25 de Cr para as duas temperaturas de sinterização. Estes resultados mostram que a composição está de acordo com a composição teórica, e que esta composição mantém uma boa homogeneidade de composição nas duas temperaturas de sinterização.

Figura 39: Resultados de EDS da composição de LNC55 (amostra da fratura) sinterizada à 1400°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

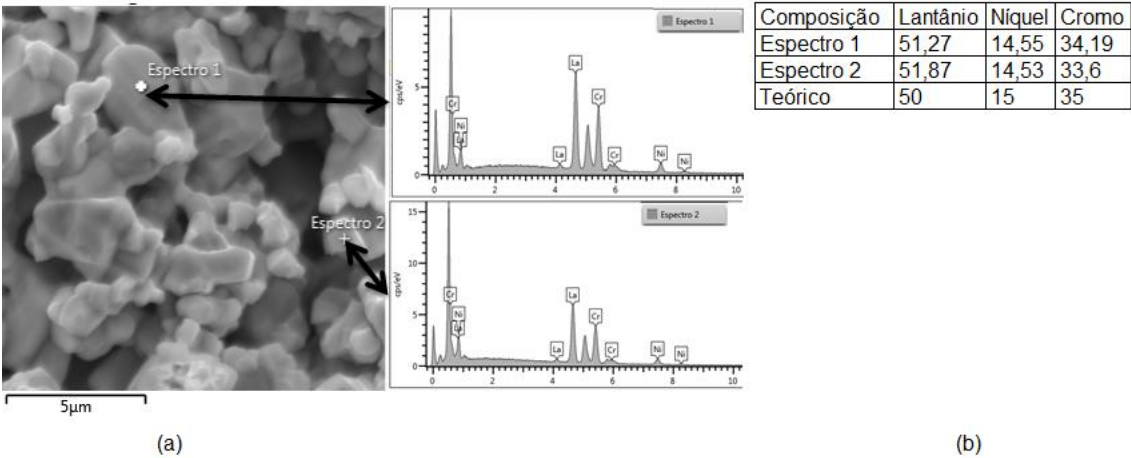
Figura 40: Resultados de EDS da composição de LNC55 (amostra da fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

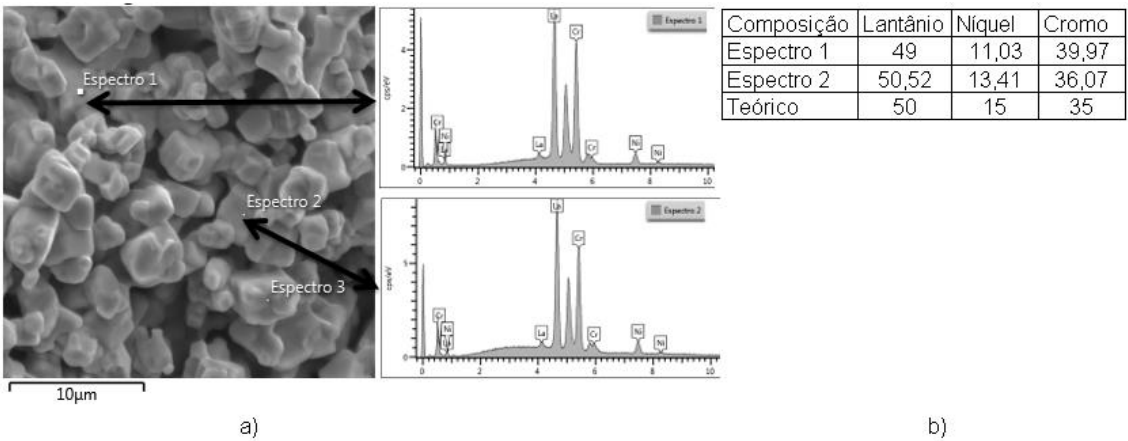
A Figura 41 e Figura 42 apresentam os resultados de EDS da composição LNC37 sinterizadas a 1400°C e 1500°C, respectivamente. Para esta composição a relação esperada entre La:Ni:Cr era de 50:15:35. Os resultados encontrados para esta composição sinterizada ao redor de 51 de La, 15 de Ni e 34 de Cr para temperatura de 1400°C. Estes resultados mostram que a composição sinterizada a 1400°C está de acordo com a composição teórica. Entretanto para a temperatura de sinterização de 1500°C a composição apresentou uma pequena variação de composição, onde o La variou entre 49 e 51, o Ni entre 11 e 13 e o Cr entre 36 e 40. Estes resultados mostram que para a temperatura de sinterização de 1500°C começa a ocorrer uma variação de composição entre os dois pontos analisados, indicando uma menor homogeneidade com relação a composição.

Figura 41: Resultados de EDS da composição de LNC37 (amostra da fratura) sinterizada à 1400°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

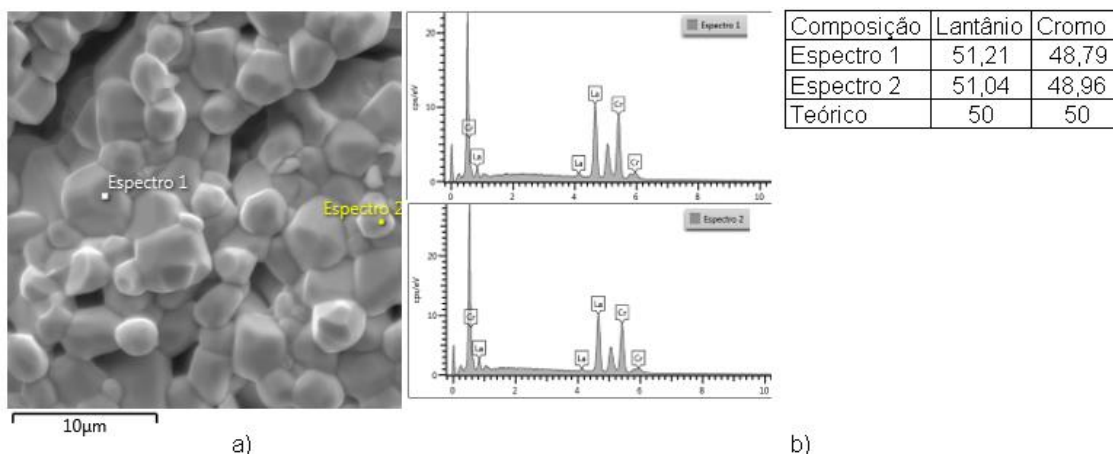
Figura 42: Resultados de EDS da composição de LNC37 (amostra fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

A Figura 43 mostra os resultados de EDS da composição LCO sinterizada a 1500°C. Para esta composição a relação entre La:Cr deve ser de 50:50. Os resultados mostraram que a quantidade de La foi ao redor de 51 e a de Cr foi de 49.

Figura 43: Resultados de EDS da composição de LCO (amostra fratura) sinterizada à 1500°C por 4 horas: (a) área analisada e (b) gráfico e porcentagem de elementos.



Fonte: A autora

Estes resultados estão próximos ao valor teórico e a análise nas duas regiões da amostra mostram uma boa homogeneidade composicional para esta composição.

7.4.5 Determinação da Condutividade Elétrica por Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância foi realizada para avaliar a condutividade elétrica das perovisquitas de LNC37, LNC55, LNC73 e verificar se os valores são suficientes para aplicação como ânodo em CaCOS.

Com os resultados foi possível avaliar os efeitos de porosidade, da atmosfera de medida e da variação de composição.

Na Figura 44 e Figura 45 está representado o equipamento utilizado para determinar a condutividade elétrica por espectroscopia de impedância (74).

Figura 44: Esquema de funcionamento do sistema de medidas elétricas: (a) multímetro, (b) controlador de temperatura do forno e da temperatura no sensor de oxigênio, (c) célula de medida elétrica, (d) suporte para o forno, (e) forno tubular, (f) kitassato contendo elemento modificador de atmosfera (sílica gel, água destilada e água pesada), (g) kitassato com água para avaliar o fluxo da saída de gases, (h) cilindros de gases, (i) Autolab para aquisição dos dados, (j) computador para interface com Autolab e (k) uma bomba de ar para garantir uma atmosfera rica em oxigênio dentro do sensor de oxigênio.

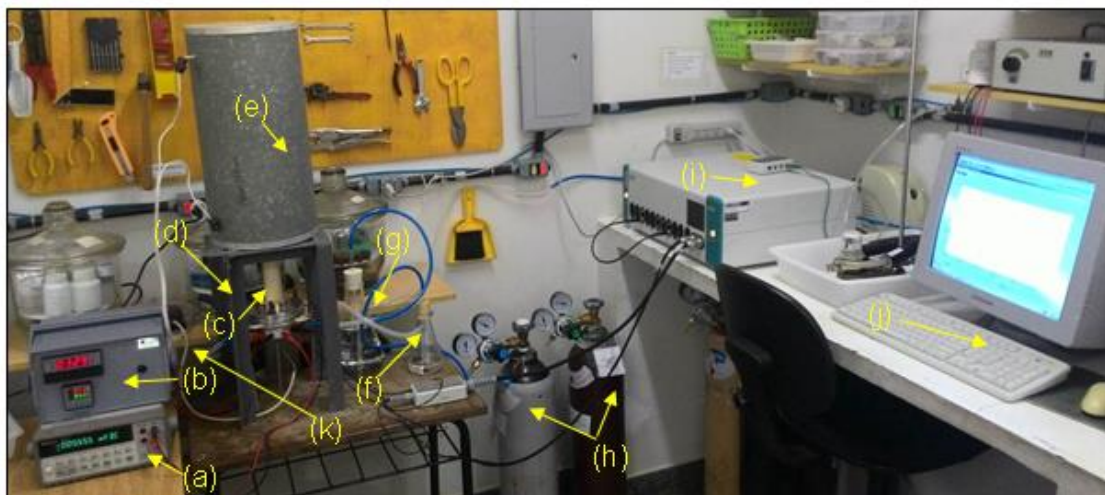
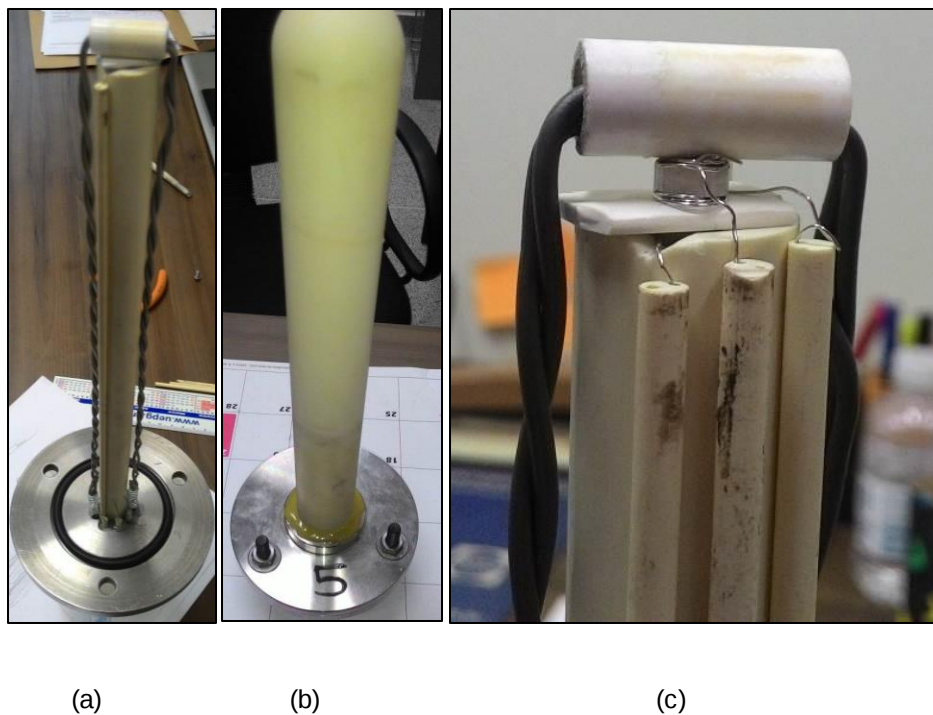


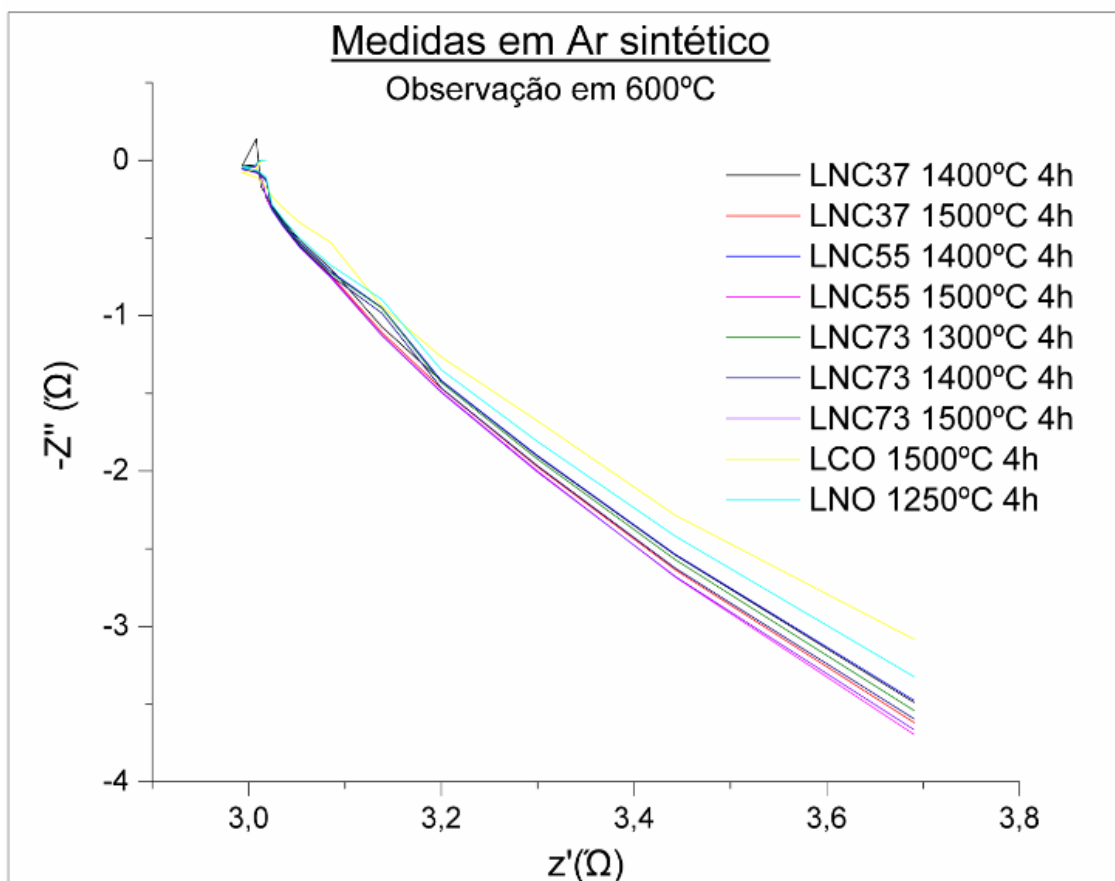
Figura 45: (a) molas na base metálica cuja função é garantir pressão sobre a amostra a ser ensaiada quando um fio duplo trançado de Kanthal (material metálico utilizado como resistência de fornos para altas temperaturas) dentro de um tubo de alumina; (b) tem-se a célula selada hermeticamente por meio de um tubo de alumina; (c) mostra em detalhe a disposição da amostra entre os fios de entrada e saída de sinal, sobre uma base de alumina, apoiada tubo de suporte, sob a pressão do conjunto Kanthal mais tubo de alumina



Os resultados obtidos pelo potenciostato estão mostrados na Figura 46. Com essa análise foi possível confirmar a alta condutividade do material, visto que os valores de $-Z''$ são negativos, indicando uma componente indutiva de impedância.

Figura 46: Resultados obtidos pelo potenciostato para as amostras LNC37, LNC55, LNC73, LNO e LCO, em temperaturas de sinterização conforme indicado no gráfico

Fonte



Fonte: A autora

Da Figura 47 a Figura 49 são apresentados os diagramas de Arrhenius das condutividades totais em função da temperatura. Nestas Figuras é possível verificar o efeito de porosidade na condutividade total para as composições estudadas.

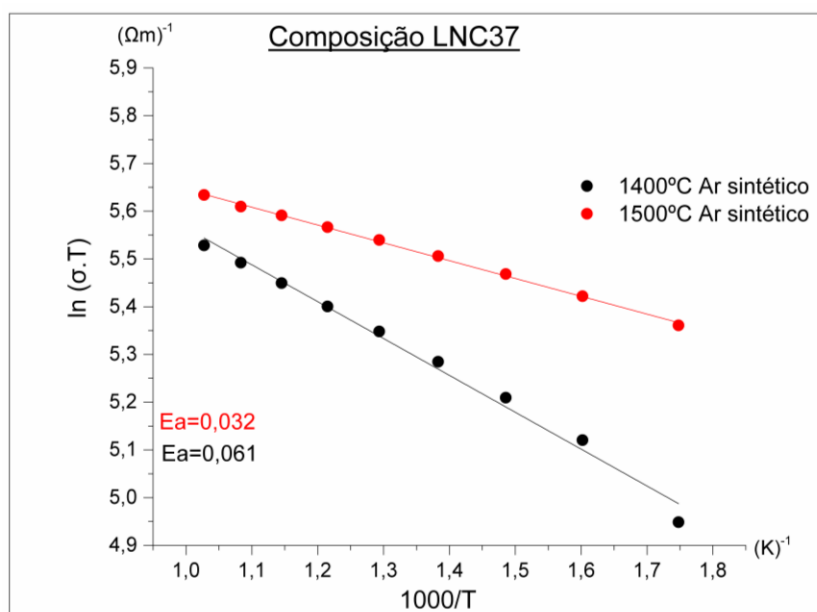
Para a composição LNC37 os resultados dos difratogramas de raios X mostraram a presença de uma única fase tanto para a temperatura de 1400°C quanto para a temperatura de 1500°C. Os resultados de EDS mostraram uma

pequena variação composicional entre as regiões analisadas a 1500°C, mas mantendo-se próxima ao valor da composição teórica.

Desta forma, na Figura 47 a variação da condutividade total com a temperatura de sinterização está associada apenas a variação de porosidade do material. O aumento de temperatura de sinterização, levou a porosidade de 48,73% obtida na temperatura de 1400°C para 42,80% obtido na temperatura de 1500°C, fazendo com que a amostra sinterizada a 1500°C apresentasse uma condutividade maior que a da amostra sinterizada a 1400°C.

O efeito da porosidade também alterou o valor da energia de ativação, o qual passou de 0,061eV para a temperatura de sinterização de 1400°C, para 0,032eV para a temperatura de sinterização de 1500°C. Estes valores de energia de ativação são compatíveis com valores encontrados para a condutividade do tipo eletrônica. O maior valor encontrado para a amostra sinterizada a 1400°C está associado a maior dificuldade na movimentação dos elétrons devido a maior porosidade.

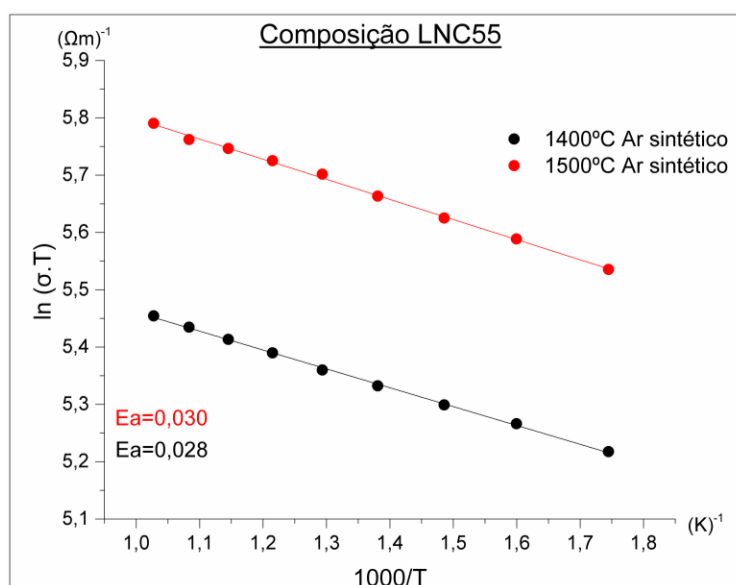
Figura 47: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC37 sinterizada em 1400°C e 1500°C medida em Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV.



Fonte: A autora

A Figura 48 apresenta o efeito da porosidade na condutividade total em função da temperatura para a composição LNC55. Os resultados de difratometria de raios X desta composição (LNC55) mostraram a presença de apenas uma fase para as duas temperaturas de sinterização, e os resultados de EDS mostraram uma boa estabilidade composicional para as duas temperaturas de sinterização. Para a composição LNC55 os resultados de condutividade total apresentados na Figura 48 mostra que os valores de porosidade obtidos nas temperaturas de 1400°C (41,91%) e 1500°C (29,19%) praticamente não alteraram o valor da energia de ativação, entretanto influenciaram o valor da condutividade total de maneira análoga ao discutido para a composição LNC37.

Figura 48: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC55 sinterizada em 1400°C e 1500°C medida em Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV.

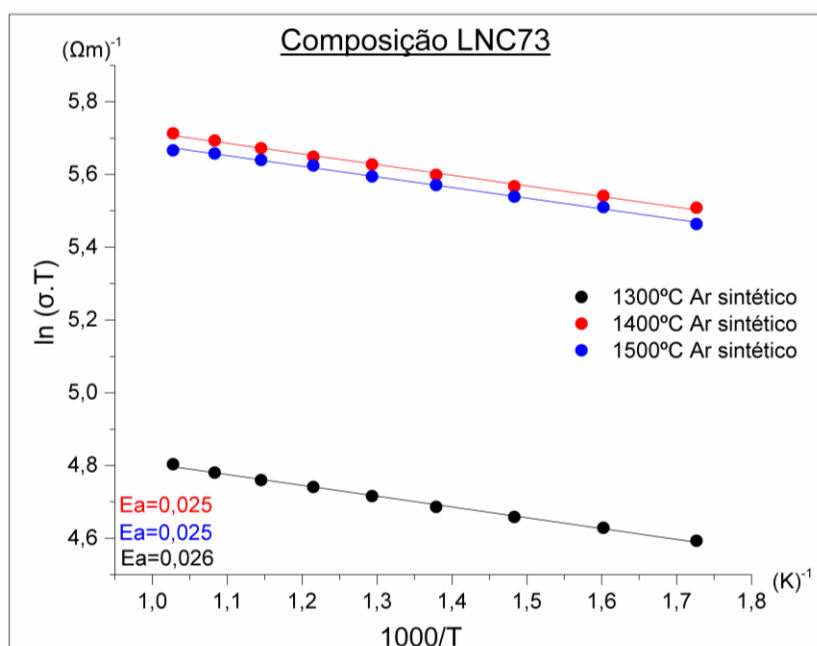


Fonte: A autora

A Figura 49 apresenta o diagrama de Arrhenius da composição LNC73. Para esta composição a difratometria de raios X mostrou a presença da fase La_2NiO_4 , a qual aumenta em quantidade com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores das porosidades aparentes para esta composição foram de 36,37% para a amostra sinterizada a 1300°C, de 18,14% para a amostra sinterizada a 1400°C e de 1,85% para a amostra sinterizada a 1500°C.

A redução na porosidade para a amostra sinterizada a 1500°C em relação a amostra sinterizada a 1400°C, não foi acompanhada por uma mudança nos valores de condutividade total, assim como ocorreu entre as temperaturas de sinterização de 1400°C e 1300°C e com as demais composições. Este comportamento está associado a dois fatores: a variação da porosidade, e ao aumento da quantidade da fase La_2NiO_4 .

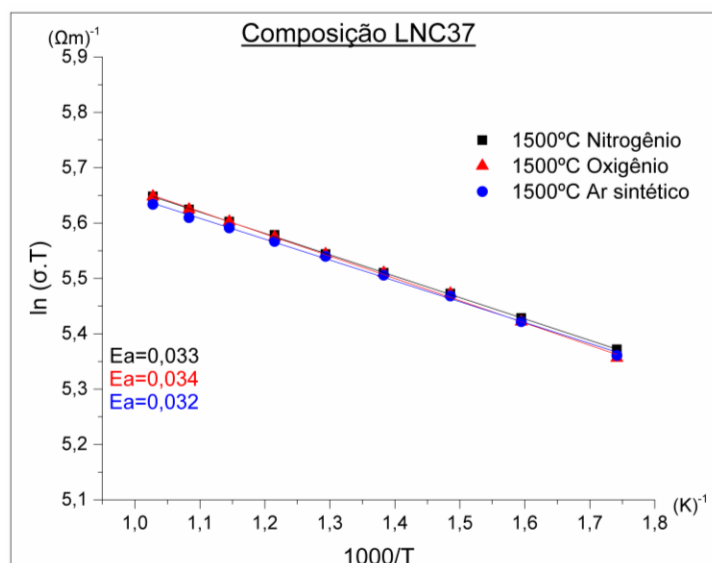
Figura 49: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC73 sinterizada em 1300°C, 1400°C e 1500°C medida em Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV.



Fonte: A autora

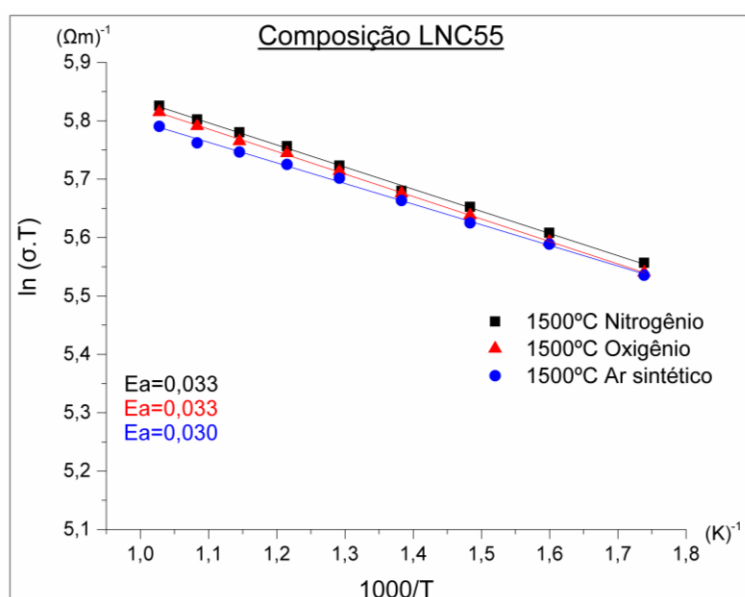
Foram realizadas medidas em três atmosferas (nitrogênio, oxigênio e ar sintético) no intuito de verificar a influência da atmosfera nas medidas de condutividade. Os resultados dessas medidas são apresentados nos diagramas de Arrhenius nas Figura 50 (LNC37), Figura 51 (LNC55) e Figura 52 (LNC73). Estas atmosferas visavam detectar a presença de condutividade tipo iônica por meio de íons de oxigênio (O^{2-}). Foi possível observar que para todas as composições não houveram mudanças significativas nos valores de condutividade e de energia de ativação com a atmosfera utilizada. Estes resultados demonstram que a condutividade é majoritariamente do tipo eletrônica.

Figura 50: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC37 sinterizada em 1500°C medida em Nitrogênio, Oxigênio e Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV.



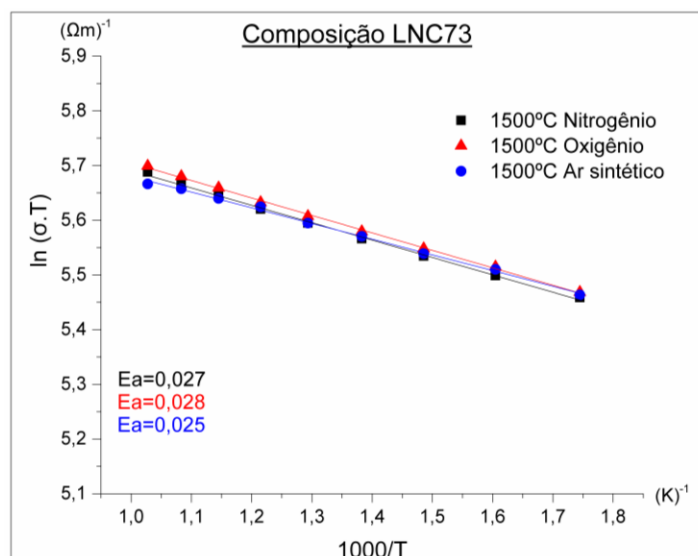
Fonte: A autora

Figura 51: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC55 sinterizada em 1500°C medida em Nitrogênio, Oxigênio e Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV.



Fonte: A autora

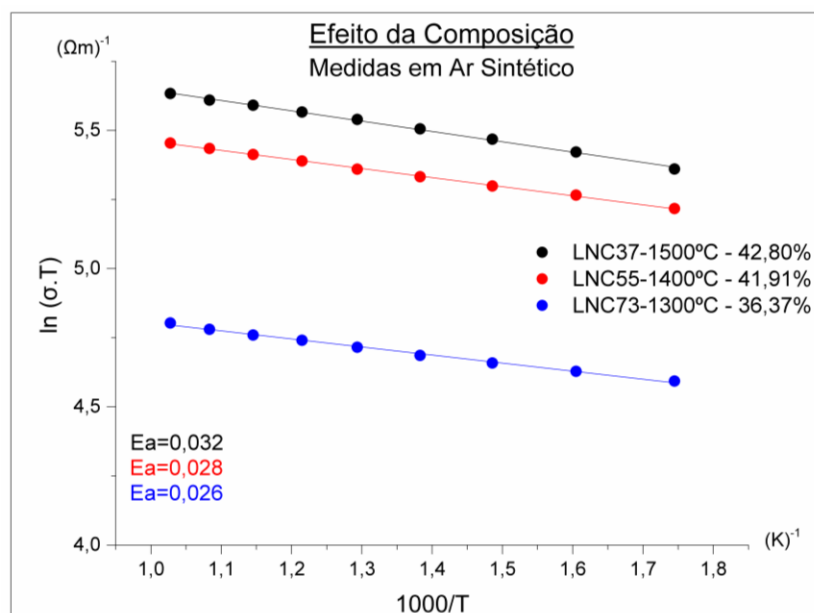
Figura 52: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composição LNC73 sinterizada em 1500°C medida em Nitrogênio, Oxigênio e Ar Sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV.



Fonte: A autora

Na Figura 53 são apresentados os dados de condutividade por meio do diagrama de Arrhenius das composições LNC37, LNC55 e LNC73. Como cada amostra possui uma porosidade diferente, os valores de condutividade apresentados possuem a interferência da composição e da porosidade. Como os valores de condutividade não são muito diferentes, entre as diversas composições, a determinação de qual composição possui maior condutividade fica comprometida pelo efeito da porosidade.

Figura 53: Diagrama de Arrhenius da condutividade total em função da temperatura para a composições LNC37, LNC55 e LNC73. Medidas realizadas em Ar sintético. Na figura é indicado o valor da Energia de Ativação (E_a) dado em eV e os valores de porosidade aparente dados em %.



Fonte: A autora

A Tabela 19 apresenta os dados das medidas de condutividade medidos a 600°C com e sem a correção pela relação de Archie para todas as composições estudadas.

Tabela 19: Valores de condutividade composições LNC37, LNC55 e LNC73, LNO e LCO. São apresentados os valores das energias de ativação, os valores de condutividade medidos a 600°C e os valores de condutividade medidos a 600°C corrigidos pela relação de Archie. As medidas foram feitas em atmosfera de ar sintético.

Composição	Temperatura de sinterização	Condutividade a 600°C (S/cm).	Condutividade a 600°C corrigida por Archie (S/cm)
LNC37	1400°C	2,66E-01	5,89E-01
	1500°C	3,07E-01	5,88E-01
LNC55	1400°C	2,57E-01	6,54E-01
	1500°C	3,59E-01	6,54E-01
LNC73	1300°C	1,34E-01	3,65E-01
	1400°C	3,33E-01	5,93E-01
	1500°C	3,22E-01	3,67E-01
LNO	1250°C	1,50E-01	2,55E-01
LCO	1500°C	6,95E-02	8,52E-02

Fonte: A autora

Estes resultados mostram que os maiores valores de condutividade foram encontrados para a composição LNC55, embora os valores de condutividade entre as diversas composições não variem muito.

As composições LNC37 e LNC55 apresentaram uma condutividade de 0,59S/cm e 0,64S/cm as quais permitem a utilização como eletrodo.

Dentre as composições estudadas as composições LNC37 e LNC55 reúnem propriedades que indicam a possibilidade de serem utilizadas como anodo de células a combustível de óxido sólido.

8 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho chegou-se as seguintes conclusões.

O método Pechini mostrou-se eficiente para a obtenção dos pós com composição LNO, LNC37, LNC55, LNC73 e LCO, pois após a calcinação foram obtidas apenas uma fase com estrutura tipo perovisquita para todas as composições estudadas.

A temperatura de calcinação a 900°C foi suficiente para formar as fases cristalinas esperadas para cada composição, conforme foi demonstrado pelos resultados de difratometria de raios X e por análise por EDS. Os pós obtidos após a calcinação apresentaram tamanho de partículas submicrométrico.

A análise de estabilidade dos pós calcinados feitos na presença de atmosfera de CO₂, mostrou que as composições LNC37, LNC55 e LNC73 não reagiram com o carbono, indicando que estas composições são resistentes a coqueificação, condição importante para atuar como ânodo em células a combustível.

Para a utilização de materias em eletrodos, é necessário que estes tenham uma porosidade entre 20% e 40%. Pelos resultados de porosidade aparente para a composição LNC37 as temperaturas de sinterização devem ser superiores a 1500°C para atingir as porosidades adequadas para serem utilizados como eletrodos. A composição LNC55 atinge a porosidade adequada entre 1500°C e 1400°C. Já a composição LNC73 necessita de temperaturas de sinterização abaixo de 1400°C. A composição LNO necessita de temperaturas abaixo de 1250°C para atingir a porosidade adequada para ser utilizada como eletrodo.

Para as composições sinterizadas, foi determinado que as composições LNO e LNC73 apresentaram estruturas romboédricas do grupo espacial R-3c, entretanto nos valores de temperatura estudados estas composições apresentaram a presença de uma segunda fase formada por La₂NiO₄, não demonstrando uma estabilidade da estrutural para uso em eletrodos de células a combustível. As composições LNC55 e LNC37 apresentaram estruturas ortorrômbricas do grupo espacial Pnma, apresentando apenas a fase perovisquita desejada até as temperaturas de sinterização de 1500°C,

demonstrando estabilidade estrutural necessária para uso em eletrodo de células a combustível.

As composições LNC37 e LNC55 apresentaram uma condutividade de 0,59S/cm e 0,64S/cm as quais permitem a utilização como eletrodo.

Dentre as composições estudadas as composições LNC37 e LNC55 reúnem propriedades que indicam a possibilidade de serem utilizadas como anodo de células a combustível de óxido sólido.

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Realizar medidas de Potência em células usando como ânodo as composições LNC37 e LNC55
- Realizar dilatação Térmica para verificar a compatibilidade térmica entre o eletrodo, eletrólito e interconector
- Estudar a variação de composição entre LNC55 e LNC73 e verificar o limite para estabilidade

REFERÊNCIAS

1. Energia, Livro Atlas. **Livro Atlas energia**. [Online] Março de 2017. www2.aneel.gov.br.
2. TADOKORO, S. K. e MUCCILLO, E. N. S. **Microestrutura e condutividade elétrica em $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{-xR}_x\text{O}_{2-\text{d}}$ ($\text{R}=\text{Pr, Tb}$)**. Cerâmica, v.53, n.325, 2007.
3. Energia, Ministério de Minas e. **Ministério de Minas e Energia**. [Online] 2018. www.eletronuclear.gov.br.
4. Energética, Resenha. **Resenha Energética**. Aben. [Online] www.aben.com.br/.
5. Brasil, Capacidade de Geração do. **Capacidade de Geração do Brasil Aneel**. [Online] www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm.
6. Mundo, Energia no. **Energia no mundo**. [Online] www.eletronuclear.gov.br.
7. elétrica, Anuário estatístico de energia. **Anuário estatístico de energia elétrica**. [Online] www.epe.gov.br.
8. STAMBOULI, A. B. e TRAVERSA, E. **Fuel cells, an alternative to standard sources of energy**., v.6, p. 295–304. 2002.
9. SENTHILINGAM, M. **A brighter future: five ideas that will change solar energy**. CNN Wire. 2014.
10. FLORESA, J. A. e VALÊNCIA, J. E. e RODRIGUEZ, A. **Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc's**. Revista Mexicana de Física, v.61, p. 32 - 57, 2015.
11. SILVA, P. R. N. **Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO**. Quim. Nova, v.27, n.1, p. 35 - 41, 2004.
12. KORDESCH, K., SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**, 1 ed., New York-Cambridge, 1996.
13. Bhalla, A.S., Guo, R. e Roy, R. **Mat.Res.Inn.**2000,4,3.
14. Florio, D.Z, et al. **Materiais cerâmicos para células a combustível**. Cerâmica, V.50, p. 275-290, 2004.
15. Rodrigues, R.A. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, IPEN, 2007.
16. Kingery, W.D. (Editor). **In Physical Ceramics**; Ed. John Wiley & Sons, Inc; Boston, 1997, p38.
17. Benvenutti, E. V. **In Química Inorgânica**; p 174. Porto Alegre : Ed. UFRGS, 2003.

18. CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**, Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002.
19. VANVLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Brasil: Edgard Blücher, 2000.
20. BARSOUM, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. London: Institute of Physics Publishing. 2003.
21. Macdonald, J. Ross. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
22. Fapesp, Biblioteca Virtual. 33- **Biblioteca Virtual Fapesp**. Disponível em <http://www.bv.fapesp.br>; acesso em 16 de Fevereiro de 2017.
23. BRANKOVIĆ, G. **Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas à base de SnO₂**. Araraquara : Tese, 2002.
24. M. Meier, S. Karg and W. Ries. **Journal of Applied Physics** **82**, 1961 (1997).
25. Coors, W. Grover e Readey, Dennis W. **Proton conductivity easurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy**. J. Am. Ceram. Soc., v. 85 [11], p. 2637-2640, 2002.
26. RODRIGUES, HERBERT DE OLIVEIRA. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO₃(BFO) com aditivos Bi₂O₃ e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos**. Fortaleza : s.n., 2010.
27. MINH, N.Q. **Ceramic Fuel Cells**. J.Am.Ceram. Soc., v. 76, n. 3, p. 563 – 88, 1993.
28. Mahato, Neelima, Banerjee, Amitava, Gupta, Alka, Omar, Shobit, Balani, Kantesh. **Progress in Materials Science Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review**. Índia : Elsevier, 2015.
29. Handbook., **Fuel Cell**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc.,.
30. WENDT, H., GÖTZ, M. e LINARDI, M. **Tecnologia de Células a Combustível**. 2000.
31. LARMINIE, J. e DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2.ed. England: John Wiley & Sons, 2003.
32. HUANG, K. e GOODENOUGH, J.B. **Solid Oxide Fuel Cell Technology** –.
33. Andújar, J. M. e Segura, F. **Renew and Sust. Energ. Rev**. 2009. Vol. 13.
34. Kirubakaran, A., et al. **Ren. and Sust. En. Rev.**;2009, 13, 2430.

35. F., Burani. G., et al. Burani. G. F.; Maruyama, F. M.; Galvão, L. C. R.; Udaeta, M.E.; **Introdução da Produção Energética Através de Células a Combustível no Planejamento Energético**; In: Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission, 5.2003, São Pedro.
36. Garcia, R. H. L. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, IPEN, 2007.
37. SINGH, P. MINH, N.Q. **Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status**. Int. J. Appl. Ceram. Technol, v. 1, n. 1, p. 5 – 15, 2004.
38. Xie K, Yan R, Xu X, Liu X, Meng G. **The chemical stability and conductivity of BaCe_{0.9-x}Y_xNb_{0.1}O_{3-α} proton-conductive electrolyte for SOFC**. Mater Res Bull 2009;44(7):1474–80.
39. Bartolomeo ED, D'Epifanio A, Pugnalin C, Giannici F, Longo A, Martorana A, et al. **Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x} electrolyte for IT-SOFCs**. J Power Sources 2012;199:201–6.
40. J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, J. Labrincha, F. M. B. Marques. **Catal. Today** 38 (1997) pág 467.
41. Atkinson, A., et al. **Advanced Anodes for high-temperature fuel cells**. Nature Materials, V.3, p.17-27, 2004.
42. Hagenmuller, Paul e Gool, W. Van. **Solid Electrolytes**. Academic Press, New York, 1978.
43. NASCIMENTO, A.C. e MOHALLEM, N.D.S. **Materiais Usados na Constituição dos Principais Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido**. Cerâmica, v. 55, p. 46 – 52, 2009.
44. **Fuel Cell Handbook**. 6th Ed., US Department of Energy,.
45. N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. **Recent Advances in Materials for Fuel Cells** - Steele, Ann. Rev. Vols. 33: 183-213 .
46. Wincewicz KC, Cooper JS. **Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives**. J Power Sour 2005;140:280–96.
47. H.W. King, K.M. Castelliz, G.J. Murphy, A.S. Rizkalla. J. Canadian **Ceram. Soc.** 55 (1986) 10.
48. K.P. Rajeev, A.K. Raychaudhuri. **Phys. Rev.** 46 (3) (1992) 1309.
49. M. Hrovat, N. Katsarakis, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer, J. Holc. **Solid State Ionics** 83 (1996) 99.

50. BRYLEWSKI, T., et al. **Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell**. Solid State Ionics, v.143, p.131-150, 2001.
51. WU, J. e LIU, X. **Recent Development of SOFC Metallic Interconnect**. J. Mater. Sci. Technol., v.26, p.293-305, 2010.
52. JIAN, L., et al. **Heat resistant alloys as interconnect materials of reduced temperature SOFCs**. Journal of Power Sources, v.157, p.368-376, 2006.
53. W. Vielstich, A. Hubert, M. Gasteiger and A. Lamm: **Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications**; chapter 74, Wiley, New York, 2003.
54. S.P.S. Badwal, K. Foger, **Ceram. Int.** **22** (1996) 257 e 265. Ceram. Int. **22** (1996) 257 e 265.
55. W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Mater. **A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells**; Sci. Eng. A **362** (2003) 228 e 239.
56. S.P. Jiang, S.H. Chan, J. Mater. **Processing and Fabrication of Advanced Materials XIII** Sci. **39** (2004) 4405 e 4439.
57. V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, **Ceram. Int.** **35** (2009) 839 e 846.
58. Di Bartolomeo E, Basoli F, Luisetto I, Tuti S, Zurlo F, Salehi Z, **Infiltrated La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} based cells fed with biogas**.
59. De Marco V, Grazioli A, Sglavo VM. **Production and co-sintering at 950°C of planar half cells with CuO-GDC Cermet supporting anode and Li₂O doped GDC electrolyte**. Trento, Italy : Department of Industrial Engineering University of Trento, 2016.
60. Azzolini A, Sglavo VM, Downs JA. **Production and performance of copper based anode supported SOFC**. ECS Trans **2015**;68(1):2583 e 96.
61. PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S.Patent no 3.330.697, 1967.
62. VALERY, V. P. **Glossary of Nanotechnology and Related Terms. Pechini Method**. [Online] março de 2017. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>.
63. PIMENTEL, P. M. et al. **Pechini Synthesis and Characterization of Eu³⁺ Doped ZnCo₂O₄ Spinel**s. Tê Química. v.1, n.3, 2005.
64. FAROU, M. H. **Método Pechini para Preparação de Nanopartículas**. IX Semana de Estudos de Física. Unicentro - Guarapuava, 2011.

65. Hewitt, P.G. **Física Conceitual** - Bookman, Porto Alegre. Porto Alegre : s.n., 2002. 9ª edição.
66. Ionashiro, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calometria Exploratória Diferencial**. s.l. : Giz, 2004.
67. SKOOG, D.A. e LEARY, JJ. **Principles of instrumental analysis**. New York : Saunders College Publishing, 1992.
68. YANG R.A, LARSON, A.C., SANTOS, C.P.O. **User's guide to program DBWS-9807 for Rietveld analysis of x ray and neutron powder diffraction patterns with a "pc" and various others computers**. Georgia : School Physics, Institute of technology Atlanta, 1995.
69. Steil MC, F. T, Kleitz M. **Densification of Yttria-Stabilized Zirconia**. J Electrochem Soc. 1997. Vols. 144:390–8.
70. **High-temperature surface enhanced Raman spectroscopy for in situ study of solid oxide fuel cell materials**. L.Yang, Wang SZ, K. Blinn, MF Liu, Z. Liu, Z.Cheng, ML Liu. s.l. : Science, 2009, Vol. 326.
71. Victor Y. Zenou a, b,1, Daniel E. Fowler c,1, Romain Gautier c, Scott A. Barnett a,. **Redox and phase behavior of Pd-substituted (La,Sr)CrO3 perovskite solid oxide fuel cell anodes**. Science Direct. 2016.
72. DA SILVA, A. A. A., et al. **The study of the performance of Ni-based catalysts obtained from LaNiO3 perovskite-type oxides synthesized by the combustion method for the production of hydrogen by reforming of ethanol**. Catal. Today. 2013, Vols. v. 213, p.25-32.
73. SALES, H. B. E., et al. **Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO3 suportadas em Al2O3 e CeSiO2**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015, Vols. p. 10582-10589 .
74. Grzebielucka, Edson Cezar. **Development of novel cathodes for protonic ceramic fuel cells**. Development of novel cathodes for protonic ceramic fuel cells. Ponta Grossa : s.n., 2015.