



COPPE/UFRJ

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINATOS DE LANTÂNIO PARA
USO COMO ELETROCATALISADORES EM ANODOS DE
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Taisa Eva Fuziger Gutierrez

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro

Setembro de 2009

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINATOS DE LANTÂNIO PARA USO
COMO ELETROCATALISADORES EM ANODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE
ÓXIDO SÓLIDO

Taisa Eva Fuziger Gutierrez

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof. Herval Ramos Paes Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2009

GUTIERRES, TAISA EVA FUZIGER.

Síntese e caracterização de aluminatos de lantânio para uso como eletrocatalisadores em anodo de pilha a combustível de óxido sólido. [Rio de Janeiro, 2009].

XVI, 128p., 29,7 cm (COPPE / UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE).

1. Síntese de catalisadores. 2. Aluminato de lantânio. 3. Anodo. 4. Pilha a combustível de óxido sólido.

I. COPPE / UFRJ II. Título (série).

DEDICATÓRIA

A meus pais, Jaime e Lucia, minha irmã Hemily,
meu esposo Eder e minha filha CLARA.

AGRADECIMENTOS

A todos que de uma maneira ou outra contribuíram
para o desenvolvimento desta dissertação.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINATOS DE LANTÂNIO PARA USO
COMO ELETROCATALISADORES EM ANODOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL DE
ÓXIDO SÓLIDO

Taisa Eva Fuziger Gutierrez
Setembro/2009

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados óxidos com estrutura perovskita constituídos de aluminatos de lantânio intrínseco e parcialmente dopados com os íons metálicos Sr ou Mn, visando suas aplicações como anodo de pilhas a combustível de óxido sólido - PaCOS. Foram fabricadas e caracterizadas suspensões cerâmicas anódicas com esses óxidos e produzidos anodos de PaCOS unitárias suportadas pelo eletrólito (zircônia estabilizada com 8%mol de ítria), tendo como componente catódico eletrodo fabricado com suspensão cerâmica comercial de manganita de lantânio dopada com estrôncio. As PaCOS unitárias foram avaliadas eletroquimicamente a 950°C sob atmosfera redutora de H_2 ou CH_4 umidificados e atmosfera oxidante de O_2 .

O método citrato empregado na síntese dos aluminatos levou à formação de óxidos nanoestruturados com alta área superficial, alto teor de pureza, composição química uniforme e fase única com estrutura cristalina do tipo perovskita. As PaCOS com anodo composto (75% peso $LaAlMnO_3$ - 25% peso ZEI) apresentaram melhor desempenho eletroquímico quando comparados com o outro anodo composto (75% peso $LaSrAlO_3$ - 25% peso ZEI) e à PaCOS de anodo tradicional NiO, desenvolvidas em trabalhos anteriores no LabH2. Com relação a trabalhos desenvolvidos por outros grupos de pesquisa, empregando como anodo compostos a base de $LaAlO_3$, os resultados obtidos neste trabalho foram mais significativos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM ALUMINATE TO BE USED AS ELECTROCATALYSTS IN THE ANODES OF SOLID OXIDE FUEL CELL

Taisa Eva Fuziger Gutierrez

September/2009

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, oxides with a perovskite structure of intrinsic and Sr or Mn metal-ions partially doped lanthanum aluminate were synthesized, with the objective to be used as SOFC anodes. The ceramic suspensions for the fabrication of electrolyte supported single SOFC's, for which the cathodic component was fabricated using a commercial ceramic suspension of strontium doped lanthanum manganite. The electrolyte used was 8% mol yttria stabilized zirconia. The single SOFC's were electrochemically tested at 950°C in a reductive atmosphere of humidified H₂ or CH₄ and an oxidizing atmosphere of O₂.

The citrate method used in the synthesis of aluminates led to the formation of nanostructured oxides with high surface area, high purity, uniform chemical composition and a single phase of the perovskite crystalline structure type. The SOFC with composite anode (75 wt.% LaAlMnO₃ – 25 wt.% YSZ) showed better electrochemical performances when compared to the other composed anode (75 wt.% LaSrAlO₃ – 25 wt.% YSZ), as well as to those fabricated with traditional NiO anodes, developed in previous works in the LabH2. With respect to works done by other research groups that employed the LaAlO₃ compound as anode, the results obtained in this work were more significant.

ÍNDICE ANALÍTICO

| | |
|--|----|
| 1 Introdução..... | 1 |
| 2 Objetivos..... | 3 |
| 3 Revisão bibliográfica..... | 4 |
| 3.1 Pilhas a combustível: visão geral e conceito | 4 |
| 3.1.1 Desempenho das pilhas a combustível | 11 |
| 3.1.2 Eficiência das pilhas a combustível..... | 16 |
| 3.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido | 17 |
| 3.2.1 Componentes das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido | 23 |
| 3.2.1.1 Eletrólito..... | 23 |
| 3.2.1.2 Catodo | 25 |
| 3.2.1.3 Anodo | 28 |
| 3.3 Síntese de pós cerâmicos a base de LaAlO_3 com estrutura perovskita para anodos de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido | 31 |
| 3.3.1 Método Citrato de síntese de pós cerâmicos | 32 |
| 4. Materiais e métodos..... | 37 |
| 4.1 Síntese de óxidos com estrutura do tipo perovskita a base de LaAlO_3 intrínseco ou parcialmente dopados..... | 38 |
| 4.1.1 Caracterização dos óxidos cerâmicos sintetizados | 39 |
| 4.1.1.1 Análise térmica (TG e DTA) | 40 |
| 4.1.1.2 Estrutura cristalina por difração de raios X..... | 40 |
| 4.1.1.3 Fluorescência de raios X..... | 42 |
| 4.2 Montagem da PaCOS Unitária..... | 45 |
| 4.2.1 Preparação de suspensões cerâmicas anódicas e catódicas..... | 45 |
| 4.2.2 Deposição e tratamento térmico de sinterização das suspensões cerâmicas — Obtenção dos eletrodos e das PaCOS unitárias | 46 |
| 4.2.3 Caracterização dos eletrodos..... | 48 |
| 4.2.4 Teste de desempenho eletroquímico | 48 |

| | |
|--|-----|
| 5. Resultados e discussões | 50 |
| 5.1. Caracterização dos óxidos cerâmicos..... | 50 |
| 5.1.1 Análise térmica (TG e DTA) | 50 |
| 5.1. 2. Estrutura cristalina por Difração de raios X | 54 |
| 5.1.3 Fluorescência de raios X..... | 65 |
| 5.1.4 Área Superficial Específica (BET) | 67 |
| 5.1.5 Tamanho de partícula (Malvern) | 69 |
| 5.1.6 Análise morfológica..... | 72 |
| 5.2. Caracterização das suspensões cerâmicas e dos eletrodos | 83 |
| 5.2.1 Estrutura cristalina por difração de raios X..... | 83 |
| 5.2.2 Análise morfológica..... | 93 |
| 5.2.3 Análise de porosidade e espessura de camada..... | 101 |
| 5.2.3 Teste de desempenho eletroquímico | 108 |
| 6. Conclusão..... | 116 |
| 7. Sugestões para trabalhos futuros | 118 |
| 8. Referências..... | 119 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura básica de uma pilha a combustível unitária. Adaptado de [6]..... | 5 |
| Figura 2: Representação esquemática do princípio de funcionamento dos diferentes tipos de pilhas a combustível. Adaptado de [9]. | 7 |
| Figura 3: Fluxograma esquemático dos processos de transformação de energia química em energia elétrica por diferentes métodos de conversão. Adaptado de [2]. ... | 9 |
| Figura 4: Comparação da eficiência energética de diversos sistemas de geração de potência. Adaptado de [2]. | 10 |
| Figura 5: Curva esquemática de potencial contra densidade de corrente de uma pilha a combustível, mostrando os efeitos das perdas, adaptada de [18]. | 12 |
| Figura 6: Esquema de uma PaCOS unitária. Adaptado de [13]. | 18 |
| Figura 7: Geometria tubular. Adaptado de [18]. | 21 |
| Figura 8: Geometria planar. Adaptado de [18]. | 21 |
| Figura 9: Ilustração de PaCOS suportada por diferentes constituintes. A – anodo, E – eletrólito, C – Catodo. Adaptado de [19]. | 22 |
| Figura 10: Estrutura cristalina do tipo fluorita, apresentada pela zircônia estabilizada com ítria Adaptada de [8]. | 24 |
| Figura 11: Esquema ilustrativo dos mecanismos de condução na superfície do eletrodo. Adaptado de [24]. | 26 |
| Figura 12: Estrutura de uma perovskita ABO_3 , sítio A sítio B oxigênio. | 32 |
| Figura 13: Fluxograma representativo das etapas envolvidas no processo de obtenção de pós pelo método citrato. M – metal, D – dopante. Adaptado de [47]. | 34 |
| Figura 14: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho..... | 37 |
| Figura 15: Arranjo experimental do reator para operação de PaCOS unitária com controle dos fluxos de oxidante e de combustível. | 49 |
| Figura 16: Curvas TG/DTA do gel precursor do óxido LAO..... | 51 |
| Figura 17: Curvas TG e DTA do óxido LSAO..... | 52 |
| Figura 18: Curvas TG e DTA do óxido LAMO. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 19: Difratoograma de raios X do óxido LAO calcinado a 600, 700, 800 e 900°C por 2h. | 56 |
| Figura 20: Difratoograma de raios X do óxido LAO tratado termicamente a 1200°C por 1h. | 56 |
| Figura 21: Padrão de difração calculado e observado para o óxido LAO tratado a: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C por 2h e (d) 1200°C por 1h..... | 57 |
| Figura 22: Difratoograma de raios X do óxido LSAO calcinado a 600,700,800 e 900°C por 2h. | 58 |
| Figura 23: Difratoograma de raios X do óxido LSAO tratado termicamente a 1200°C por 1h. | 59 |
| Figura 24: Padrão de difração calculado e observado para o óxido LSAO tratado a: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C por 2h e (d) 1200°C por 1h..... | 59 |
| Figura 25: Difratoograma de raios X do óxido LAMO calcinado a 600, 700, 800 e 900°C por 2h. | 60 |
| Figura 26: Difratoograma de raios X do óxido LAMO tratado termicamente a 1200°C por 1h. | 61 |
| Figura 27: Padrão de difração calculado e observado para o óxido LAMO tratado a: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C por 2h e (d) 1200°C por 1h..... | 61 |
| Figura 28: Tamanho médio do cristalito em função da temperatura de calcinação. | 63 |
| Figura 29: Variação da área específica em função da temperatura para os óxidos LAO, LSAO e LAMO. | 69 |
| Figura 30: Distribuição granulométrica das partículas do óxido LAO calcinado a 700°C por 2h. | 70 |
| Figura 31: Distribuição de tamanho de partículas do óxido LSAO calcinado a 700°C por 2h. | 70 |
| Figura 32: Distribuição de tamanho de partículas do LAMO calcinado a 700°C por 2h. | 70 |
| Figura 33: Micrografias obtidas por MEV dos óxidos LAO (a), LSAO (b) e LAMO (c) calcinados a 900°C por 2h. Aumento Original: 10.000 x. | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 34: Micrografia obtida por MET dos óxidos LAO (1.a), LSAO (1.b) e LAMO (13.c). Amostras calcinadas a 900°C por 2h. Aumento Original: 60.000x. | 75 |
| Figura 35: Mapeamento dos elementos presentes no óxido LAO calcinado a 900°C. Oxigênio – verde, alumínio – azul, lantânio – vermelho. | 76 |
| Figura 36: Mapeamento por EDS dos elementos presentes no óxido LSAO calcinado a 900°C. | 77 |
| Figura 37: Mapeamento dos elementos presentes no óxido LAMO calcinado a 900°C. | 78 |
| Figura 38: Análise por energia dispersiva do óxido LAO calcinado a 900°C por 2h. Análise realizada em três pontos diferentes da amostra, pt1, pt2 e pt3. | 80 |
| Figura 39: Análise por energia dispersiva do óxido LSAO calcinado a 900°C por 2h. Análise realizada em três pontos diferentes da amostra, pt1, pt2 e pt3. | 81 |
| Figura 40: Análise por energia dispersiva do óxido LAMO calcinado a 900°C por 2h. Análise realizada em três pontos diferentes da amostra, pt1, pt2 e pt3. | 82 |
| Figura 41: Difratoograma de raios X do anodo LAO tratado a (a) 1300°C por 5h e (b)1500°C por 5h. | 84 |
| Figura 42: Difratoograma de raios X do anodo composto LAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 84 |
| Figura 43: Padrão de difração calculado e observado para o anodo composto LAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h..... | 85 |
| Figura 44: Difratoograma de raios X da suspensão cerâmica do anodo LSAO tratado a (a) 1300°C por 5h e (b)1500°C por 5h. | 86 |
| Figura 45: Difratoograma de raios X do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 86 |
| Figura 46: Padrão de difração calculado e observado para o anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 87 |
| Figura 47: Difratoograma de raios X do anodo LAMO tratado a (a) 1300°C por 5h e (b)1500°C por 5h. | 88 |

| | |
|--|-----|
| Figura 48: Difratoograma de raios X do anodo composto LAMO- ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 88 |
| Figura 49: Padrão de difração calculado e observado para o anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 89 |
| Figura 50: Difratoograma de raios X do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h..... | 91 |
| Figura 51: Padrão de difração calculado e observado para o catodo LSM tratado a 1100°C por 2h. | 92 |
| Figura 52: Micrografia de superfície do anodo LAO tratado a 1500°C por 5h. | 94 |
| Figura 53: Micrografia de superfície do anodo LSAO tratado a 1500°C por 5h. | 94 |
| Figura 54: Micrografia de superfície do anodo LAMO tratado a 1500°C por 5h..... | 95 |
| Figura 55: Micrografia de superfície do anodo composto LAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 96 |
| Figura 56: Micrografia de superfície do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 97 |
| Figura 57: Micrografia de superfície do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. | 97 |
| Figura 58: Micrografia de superfície do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 1000X..... | 98 |
| Figura 59: Micrografia de superfície do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 1000X. | 98 |
| Figura 60: Micrografia de secção transversal do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 2000X. | 99 |
| Figura 61: Micrografia de secção transversal do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 2000X. | 99 |
| Figura 62: Micrografia de superfície do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h. Aumentos (a) 2000X e (b) 5000X..... | 100 |
| Figura 63: Micrografia de secção transversal do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h. Aumento 2000X..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 64: (a) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X. (b) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade..... | 102 |
| Figura 65: (a) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X. (b) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade..... | 102 |
| Figura 66: (a) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem com ajuste de brilho e contraste. (b) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade. | 103 |
| Figura 67: (a) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem com ajuste de brilho e contraste. (b) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade. | 103 |
| Figura 68: (a) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem filtrada com filtro mediana. (b) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade. | 104 |
| Figura 69: (a) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem filtrada com filtro mediana. (b) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade. | 104 |
| Figura 70: Micrografia de seção transversal do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 3000X, fraturado, após resfriamento em nitrogênio líquido, para análise de espessura da camada depositada. | 105 |
| Figura 71: Micrografia de seção transversal do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 2000X, fraturado, após resfriamento em nitrogênio líquido, para análise de espessura da camada depositada. | 105 |

| | |
|--|-----|
| Figura 72: (a) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 1000X, imagem bruta. (b) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h classificada para análise da porosidade..... | 106 |
| Figura 73: (a) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 1000X, imagem com ajuste de brilho e contraste. (b) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h classificada para análise da porosida de..... | 106 |
| Figura 74: Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 1000X, (Fig1: imagem original) imagem filtrada com filtro mediana. Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h classificada para análise da porosidade, (Fig2: imagem classificada)..... | 107 |
| Figura 75: Micrografia de seção transversal do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 2000X, fraturado com nitrogênio para análise de espessura da camada depositada..... | 107 |
| Figura 76: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com H ₂ a 950°C..... | 109 |
| Figura 77: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com CH ₄ a 950°C..... | 110 |
| Figura 78: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com H ₂ a 950°C..... | 111 |
| Figura 79: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com CH ₄ a 950°C..... | 111 |
| Figura 80: Gráfico comparativo dos testes de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com H ₂ e CH ₄ a 950°C..... | 112 |
| Figura 81: Gráfico comparativo dos testes de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com H ₂ e CH ₄ a 950°C..... | 112 |
| Figura 82: Gráfico comparativo dos testes de desempenho eletroquímico das PaCOS LSM/ZEI/cermet NiO-ZEI [10]; LSM/ZEI/LSAO e LSM/ZEI/LAMO operada com H ₂ a 950°C. | 114 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Tipos e características das pilhas a combustível. Adaptado de [2, 6, 8]. | 6 |
| Tabela 2: Diferenciação entre pilhas a combustível de baixa e de alta temperatura de operação. Vantagens e desvantagens. Adaptado de [6]. | 8 |
| Tabela 3: Precursores utilizados na síntese dos óxidos, procedência e pureza. | 38 |
| Tabela 4: Relações molares dos íons metálicos presentes nos óxidos LSAO e LAMO. | 39 |
| Tabela 5: Ciclos de tratamento térmico das suspensões cerâmicas anódicas e catódicas | 47 |
| Tabela 6: Ciclo de queima da suspensão de platina. | 48 |
| Tabela 7: Resultados das análises TG/DTG para as etapas de decomposição. | 50 |
| Tabela 8: Tamanho médio do cristalito (nm) dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas. | 63 |
| Tabela 9: Composição de fase dos óxidos LAO, LSAO e LAMO. | 65 |
| Tabela 10: Teor dos elementos químicos presentes nos óxidos. Calculados para os óxidos tratados a 900°C. | 66 |
| Tabela 11: Teor dos elementos químicos presentes nos óxidos. Determinados experimentalmente para os óxidos tratados a 900°C. | 66 |
| Tabela 12: Área específica e o volume de poros dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas por 2h. | 68 |
| Tabela 13: Tamanho médio de partículas calculado fazendo uso da equação de BET para os óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas. | 71 |
| Tabela 14: Composição de fases dos eletrodos LAO-ZEI, LSAO-ZEI, LAMO-ZEI e LSM. | 93 |

1 Introdução

Analisando o cenário mundial, constata-se que a energia vem se confirmando como base do desenvolvimento das civilizações. As necessidades energéticas empregadas na produção de bens de consumo, serviço e para os progressos econômico, social e mesmo cultural vêm se tornando cada vez maior. Nos últimos anos verifica-se a busca por soluções que agreguem o desenvolvimento energético/econômico ao ambiental. Entretanto, cada vez mais o mundo tem se deparado com problemas associados a impactos ambientais, como por exemplo, o aquecimento global, o efeito estufa, a emissão de gases poluentes e outros, em grande parte, causados pela queima de combustíveis fósseis.

Com o intuito de diminuir estes problemas, instituições e empresas vêm investindo em pesquisas e desenvolvimentos que tornem viável a utilização de rotas tecnológicas para geração de energia elétrica por fontes alternativas, de forma mais sustentável, contornando a utilização de matéria prima não renovável que, além de problemas associados à degradação ambiental, está em crescente escassez. Dentre os diversos sistemas geradores de energia alternativa existentes destacam-se as pilhas a combustível.

As pilhas a combustível são dispositivos que se fundamentam na conversão de energia química em energia elétrica e calor pela combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante [1], com maior eficiência termodinâmica que os métodos convencionais. Estes sistemas apresentam inúmeras vantagens, todavia, a mais importante reside no fornecimento de energia limpa, constante e ilimitada.

A larga aplicabilidade para a geração estacionária de energia elétrica para uso residencial, comercial e industrial; para geração de energia nos meios de transporte; para a alimentação de equipamentos eletrônicos, entre outros, faz com que as pilhas a combustível sejam um gerador de energia ainda mais aprazível [2].

Muitos tipos de pilhas a combustível foram desenvolvidos e são geralmente classificados de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, possuindo características

diferentes entre si, como a temperatura de operação e os possíveis combustíveis a serem utilizados. Dentre os diferentes tipos de pilhas a combustível, as de óxido sólido foram amplamente abordadas neste estudo.

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) podem ser operadas entre uma faixa de temperaturas de 600 a 1000°C; utilizam como eletrólito material cerâmico, sólido, denso e condutor iônico; os eletrodos, catodo e anodo, são cerâmicos, porém devem possuir porosidade adequada, condutividade eletrônica e boas compatibilidades química, física e estrutural nas condições de operação das PaCOS.

Materiais cerâmicos vêm sendo amplamente estudados, pois encontram vasta aplicação nos componentes das PaCOS [3]. Porém a dificuldade de encontrar materiais compatíveis com a operacionalização destes dispositivos é grande devido à alta temperatura de operação dos mesmos. Materiais cerâmicos a base de óxidos de metais terras raras têm sido estudados devido a sua habilidade em ativar o oxigênio e a sua elevada atividade eletrocatalítica. Isso sugere que óxidos a base de aluminato de lantânio (LaAlO_3), com estrutura perovskita, são ativos e as espécies de oxigênio são capazes de moverem-se nas temperaturas de operação das PaCOS [4].

Desta forma, neste trabalho foram sintetizados óxidos cerâmicos com estrutura perovskita a base de LaAlO_3 , intrínseco ou parcialmente dopado nos sítios A ou B, caracterizados e avaliados como material potencial para anodo em termos da sua estabilidade estrutural sob atmosferas redutoras quando alimentados com hidrogênio e metano.

2 Objetivos

O presente trabalho tem como proposta o desenvolvimento de materiais potenciais para anodos de PaCOS. Desta forma, as principais etapas para atingir os objetivos propostos foram:

- A síntese, pelo método citrato, de óxidos cerâmicos com estrutura do tipo perovskita a base de LaAlO_3 intrínseco (denominado LAO) ou parcialmente dopado, nos sítios A com íon metálico Sr (denominado LSAO) com concentração de 0,2 e B com íon metálico Mn (denominado LAMO) com concentração de 0,3, $(\text{La,Sr})(\text{Al,Mn})\text{O}_{3-\delta}$;
- Caracterizações química, térmica, física e estrutural dos óxidos cerâmicos sintetizados;
- Produção de PaCOS unitárias suportadas pelo eletrólito, utilizando como componente anódico suspensões cerâmicas produzidas a partir dos óxidos sintetizados;
- Caracterizações, térmica, química, física e estrutural dos anodos produzidos, e
- Teste de desempenho eletroquímico do conjugado anodo/eletrólito/catodo composto pelo anodo citado, eletrólito comercial de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria e catodo, também comercial, de manganita de lantânio dopada com estrôncio.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Pilhas a combustível: visão geral e conceito

O conceito de pilhas a combustível é conhecido há mais de 160 anos e tornou-se de maior interesse após a segunda guerra mundial. A descoberta dos princípios das pilhas a combustível ocorreu entre os anos de 1829 e 1868 e foram atribuídos ao cientista Christian Friedrich Schönbein. Em 1838, o cientista William Grove tornou-se famoso por desenvolver uma pilha, denominada "*Pilha de Grove*", que baseou-se no princípio inverso da eletrólise, ou seja, na reação de hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade. As pilhas a combustível cerâmicas originaram-se em 1899 com a descoberta dos eletrólitos de óxido sólido feita por Nerst. No ano de 1937, Baur e Preis testaram a primeira pilha a combustível cerâmica operando-a a 1000°C [5].

Desde estes tempos, as pilhas a combustível têm tido excelente progresso tecnológico, pois a disponibilidade finita de energia primária para produção energética associada à crescente demanda de energia e a um menor impacto ambiental tornam esta tecnologia muito atraente.

Uma pilha a combustível é um dispositivo que produz energia elétrica e calor através da combinação eletroquímica de um combustível e um oxidante [1]. Nas pilhas a combustível as etapas intermediárias de produção de calor e trabalho mecânico, típicas da maioria dos métodos convencionais de geração de energia, como por exemplo, as máquinas térmicas, são evitadas, pois estes dispositivos não são limitados termodinamicamente, desta forma apresentam maior eficiência na conversão de energia. Além disso, como não ocorre combustão, as pilhas a combustível produzem energia com nenhuma ou insignificante poluição ambiental, dependendo do combustível utilizado e da sua origem [6].

A estrutura básica de uma pilha a combustível compõe dois eletrodos, anodo e catodo, separados por um eletrólito. A representação esquemática de uma pilha a

combustível com entrada de reagentes H_2 e O_2 , saída de produtos e direção do fluxo de íons através da pilha é mostrada na Figura 1.

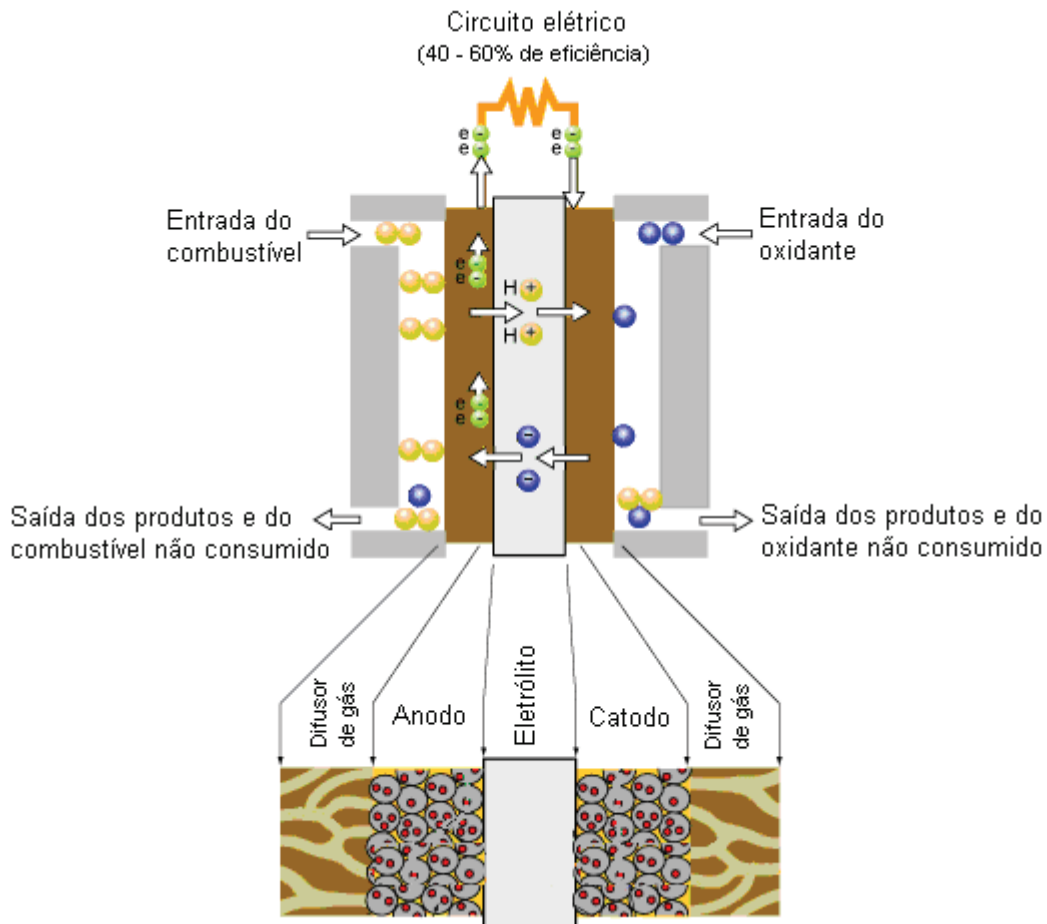


Figura 1: Estrutura básica de uma pilha a combustível unitária. Adaptado de [6].

Nas pilhas a combustível, o combustível e o oxidante são alimentados continuamente nos compartimentos do anodo e do catodo, respectivamente. As reações eletroquímicas de oxidação do combustível e redução do oxidante ocorrem nas interfaces gás / condutor eletrônico / condutor iônico. Os portadores de carga percolam o eletrólito e chegam nos eletrodos produzindo uma corrente elétrica que passa através de um circuito externo e pode alimentar uma carga [7].

Existe uma grande variedade de pilhas a combustível, que se encontram em diferentes fases de desenvolvimento. As cinco principais são: pilha a combustível alcalina (PaCA), pilha a combustível com eletrólito de membrana polimérica (PEM) pilha a combustível de ácido fosfórico (PaCAF), pilha a combustível de carbonato fundido (PaCCF) e a pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS). Estas pilhas podem

ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito empregado, a temperatura de operação e os tipos de combustíveis utilizados, suas principais características estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Tipos e características das pilhas a combustível. Adaptado de [2, 6, 8].

| Nome | PaCA | PEM | PaCAF | PaCCF | PaCOS |
|------------------------------|--|---|--|--|---|
| Eletrólito | Solução aquosa de KOH | Polímero sulfonado | Solução aquosa de H_3PO_4 | Solução de Carbonatos alcalinos conservados em $LiAlO_2$ | Zircônia estabilizada com ítria |
| Eletrodos | Metais de transição | Carbono | Carbono | Níquel e óxido de níquel | Perovskitas e cermets perovskita / metal |
| Íon transportado | OH^- | H^+ | H^+ | CO_3^- | O^- |
| Temperatura de operação (°C) | 50 - 250 | 40 - 120 | 150 - 250 | 500 – 700 | 900 - 1000 |
| Combustível | H_2 | H_2 , CH_3OH | H_2 | H_2 , CO, Hidrocarbonetos | H_2 , etanol, CO, NH_3 , Hidrocarbonetos |
| Restrições | Intolerante a CO, CH_4 , NH_3 , Cl_2 , S_2 | Intolerante a CO, NH_3 , Cl_2 , S_2 | Intolerante a $CO > 3\%$, NH_3 , Cl_2 , S_2 | Intolerante a Cl_2 , S_2 | Tolerante somente a pequenas quantidades de S_2 |
| Eficiência (%) | 45 - 65 | 35 - 55 | 40 - 50 | 50 – 65 | 50 - 65 |
| Aplicações | Espacial, militar, transporte | Transporte e geração de baixa potência | Transporte, geração de média potência e co-geração | Geração de potência intermediária e de base, co-geração | Geração de potência intermediária e de base, co-geração |

Nos diferentes tipos de pilhas a combustível a reação de oxidação ocorre no anodo e envolve a liberação de elétrons, como mostrado nas Equações 1 e 2, equações típicas para PaCOS e PEM.



ou



Estes elétrons percorrem um circuito externo produzindo energia elétrica por meio de uma carga externa e chegam ao catodo para participar do processo de redução, conforme mostrado nas Equações 3 e 4.



ou



Além da produção de energia elétrica e H₂O, as pilhas a combustível também produzem calor. Nas Figuras 1 e 2 é mostrada a direção dos íons transportados em cada tipo de pilha, o que define o local onde serão produzidos e removidos os produtos das reações eletroquímicas.

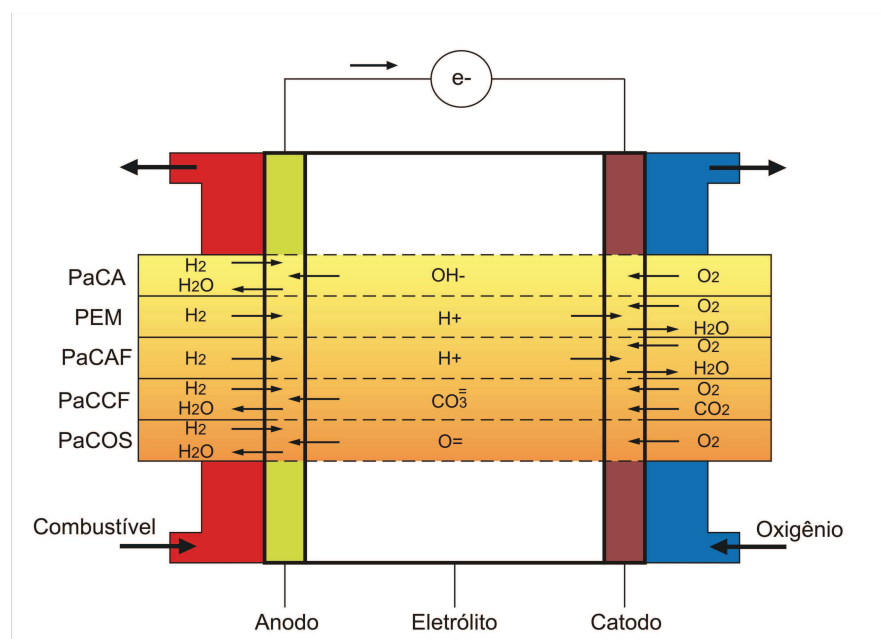


Figura 2: Representação esquemática do princípio de funcionamento dos diferentes tipos de pilhas a combustível. Adaptado de [9].

As pilhas a combustível dos tipos PaCA, PaCAF e PEM agrupam-se na categoria de baixa temperatura, enquanto que as pilhas a combustível PaCCF e PaCOS pertencem à categoria de alta temperatura de funcionamento. Na Tabela 2 estão relacionadas algumas das vertentes de desenvolvimento das pilhas a combustível.

Tabela 2: Diferenciação entre pilhas a combustível de baixa e de alta temperatura de operação. Vantagens e desvantagens. Adaptado de [6].

| | Pilhas a combustível de baixa temperatura | Pilhas a combustível de alta temperatura |
|-------------------------------|---|--|
| Tecnologias aplicáveis | <ul style="list-style-type: none"> • PaCA • PaCAF • PEM | <ul style="list-style-type: none"> • PaCCF • PaCOS |
| Dimensão típica | Produtos disponíveis no mercado e em desenvolvimento têm potências até 250kW | Produtos em desenvolvimento têm potências até 2MW |
| Vantagens | <ul style="list-style-type: none"> • Rendimento elevado • Emissões reduzidas • Arranque rápido (especialmente as PEM) • Potencial para redução significativa do custo de produção em larga escala | <ul style="list-style-type: none"> • Rendimento muito elevado • Emissões reduzidas • Processamento de combustível mais simples • Não necessita de catalisadores de metais nobres • Não são danificadas pelo CO • Potências mais elevadas |
| Desvantagens | <ul style="list-style-type: none"> • Potencial de co-geração limitado • Requer pré-processamento de combustível relativamente complexo • Muito sensível ao CO • Requer catalisadores de metais nobres • Custo mais elevado | <ul style="list-style-type: none"> • Mercado limitado inicialmente à produção de eletricidade estacionária e a unidades auxiliares de potência para veículos • Complexidade dos sistemas híbridos |

Além das vantagens citadas na Tabela 2, a tecnologia das pilhas a combustível apresenta inúmeras outras vantagens em relação à convencional. Entre elas [2]:

- Maior eficiência energética: as pilhas a combustível convertem a energia química diretamente em energia elétrica através de processos de oxidação e redução, diferentemente do que ocorre com as máquinas térmicas e outros sistemas convencionais que necessitam de etapas de conversão intermediárias antes de obter eletricidade, como: conversão da energia química do combustível em energia térmica, desta em energia mecânica e posteriormente em energia elétrica, conforme mostrado na Figura 3.

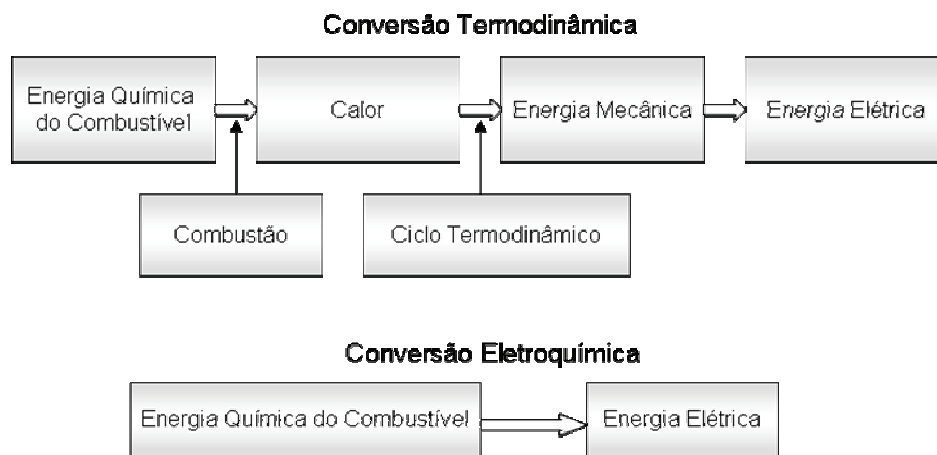


Figura 3: Fluxograma esquemático dos processos de transformação de energia química em energia elétrica por diferentes métodos de conversão. Adaptado de [2].

Em se tratando de eficiência, sabe-se que motores a combustão convertem cerca de 25% da energia presente no combustível em trabalho, enquanto as pilhas a combustível conseguem atingir índices superiores a 40%. Na Figura 4 é mostrado um gráfico comparativo do rendimento entre diferentes fontes de geração de energia.

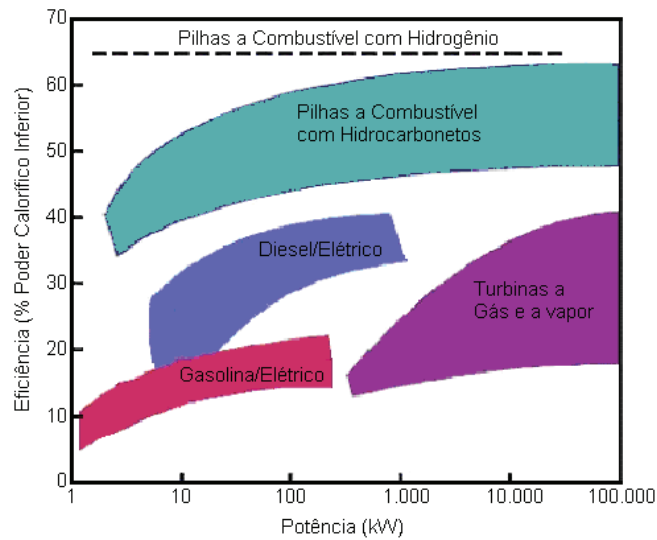


Figura 4: Comparação da eficiência energética de diversos sistemas de geração de potência.
Adaptado de [2].

- Maior eficiência em carga parcial: as pilhas a combustível possuem alta eficiência mesmo em baixos valores de densidade de potência ao contrário dos motores a combustão.
- Menor impacto ambiental: as pilhas a combustível apresentam inúmeras vantagens, em relação à tecnologia convencional, sobretudo no que diz respeito à questão ambiental. Devido à maior eficiência na transformação de energia quando são alimentadas com hidrocarbonetos, geram menos CO₂ e poluentes locais e regionais. Quando o combustível empregado é o hidrogênio, os únicos produtos da reação são água e calor, ou seja, o nível de poluição é nulo.
- Menor poluição sonora: as pilhas a combustível não possuem peças móveis e não realizam explosões, por isso são mais silenciosas que os motores a combustão.
- Maior confiabilidade: por não possuírem peças móveis, as pilhas a combustível sofrem menor desgaste e a necessidade de manutenção é menor.
- Modularidade: as pilhas a combustível são constituídas por arranjos de pilhas unitárias que podem ser agrupados, conferindo-lhes maior flexibilidade quanto à escala de potência e facilidade de manutenção.

- Possibilidade de co-geração: principalmente nas pilhas a combustível de alta temperatura, o calor gerado pode ser utilizado para aquecer ambientes, água e outros equipamentos, gerar vapor e eletricidade. Fazendo com que as pilhas possam atingir eficiências em torno de 85%.
- Flexibilidade de combustível: as pilhas a combustível podem operar com diferentes combustíveis, gasosos e líquidos. Pilhas de alta temperatura são capazes de realizar reforma interna do combustível e podem operar com hidrogênio, álcoois, hidrocarbonetos, metano, amônia, gás natural, gás de síntese, monóxido de carbono, e mesmo as de baixa temperatura podem utilizar reformadores externos que convertam alguns destes combustíveis em hidrogênio.
- Flexibilidade de aplicação: as pilhas a combustível podem ser aplicadas nas mais diversas áreas de geração de energia pois possuem grande variedade de tipos, geometrias e tamanhos. Podendo ser utilizadas em geração embarcada, em aplicações estacionárias, em geração distribuída, em unidades auxiliares de energia, etc.

Em contraposição às inúmeras vantagens que incentivam pesquisas na área de pilhas a combustível, o custo elevado aparece como grande inconveniente a prejudicar sua expansão. O gasto necessário para a geração do kW/h das pilhas, se comparado às demais fontes convencionais, é significativamente superior. Todavia, este custo maior está regredindo à medida que novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas.

3.1.1 Desempenho das pilhas a combustível

As condições de operação e as relações químicas e termodinâmicas que governam as pilhas a combustível influenciam seu desempenho. Logo, entender o impacto de variáveis como temperatura, pressão e composição dos gases combustível

e oxidante permite desenvolver pilhas a combustível otimizadas e com desempenhos maximizados [6].

A medida de desempenho de uma pilha a combustível relaciona o potencial produzido em função da densidade de corrente elétrica, Figura 5.

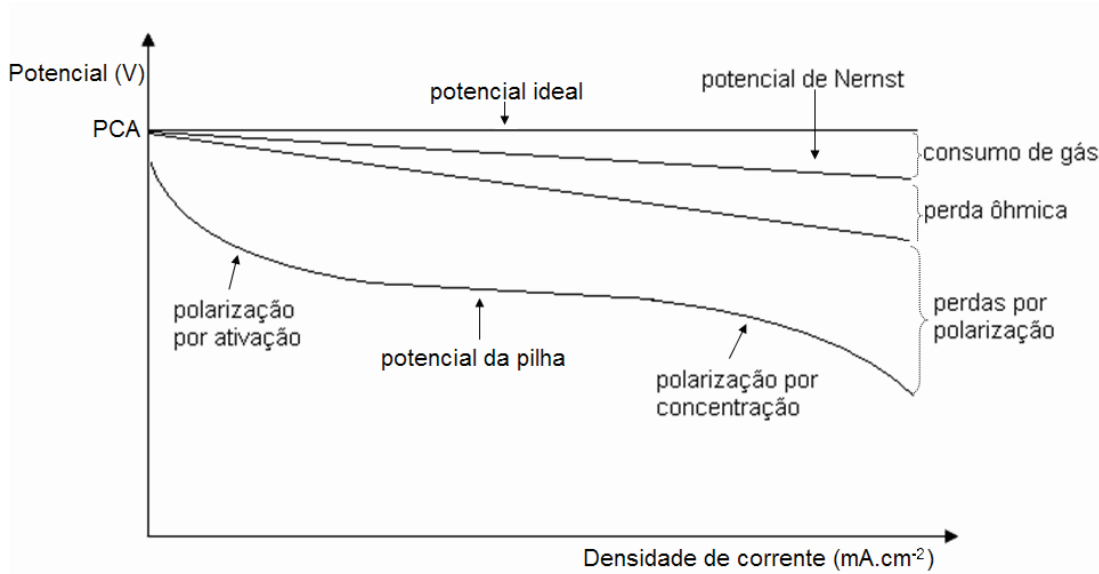


Figura 5: Curva esquemática de potencial contra densidade de corrente de uma pilha a combustível, mostrando os efeitos das perdas, adaptada de [18].

Através da modelagem matemática simplificada de uma pilha a combustível é possível representar o comportamento do potencial real como sendo o potencial reversível subtraído do potencial irreversível, ou seja, das perdas que ocorrem em toda faixa de operação, Equação 5.

$$E_{Real} = E_{Reversível} - \Delta E_{Irreversível} \quad (5)$$

onde $E_{Reversível}$ representa o potencial teórico máximo ou potencial de equilíbrio e $\Delta E_{Irreversível}$ representa as quedas de potencial provocadas por perdas por ativação, perdas ôhmicas, corrente interna e transporte de massa ou concentração. Cada uma destas não idealidades atua influenciando determinado nível de carga, como se verifica na Figura 5. Substituindo cada fonte de perda na Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$E_{Real} = E_{Reversível} - E_L - \eta_{ativação} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (6)$$

onde E_L representa as perdas devido a vazamentos no eletrólito, $\eta_{ativação}$ é o sobrepotencial de ativação, η_{ohm} é o sobrepotencial causado pelas resistências ôhmicas e η_{conc} é o sobrepotencial causado pelas limitações na difusão de massa.

O potencial reversível ($E_{Reversível}$) de uma pilha operando no equilíbrio termodinâmico (a temperatura e pressão constantes) pode ser obtido pela variação da energia livre de Gibbs da reação eletroquímica que ocorre na pilha, Equação 7:

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

onde n é o número de elétrons participando na reação, F é a constante de Faraday e E é a voltagem da pilha ou potencial da pilha.

Sob condições padrão de temperatura e pressão (25°C e 1 atm), a energia livre de Gibbs disponível para realizar trabalho é de 237,1kJ/mol, substituindo este valor, juntamente com a constante de Faraday (96485,3C/mol), na Equação 7, obtém-se o potencial ideal de circuito aberto de uma pilha a combustível que opere com hidrogênio puro liberando 2 elétrons:

$$E = \frac{-237,1}{2 \cdot 96485,3} = 1,229V \quad (8)$$

este potencial é obtido com a produção de água no estado líquido, já em uma pilha operando nas mesmas condições o potencial para obtenção de água no estado vapor é de 1,18V [11]. Este procedimento pode ser empregado para obter valores de potencial de circuito aberto para todos os tipos de pilhas a combustível mostrados na Tabela 1 e que operem com diferentes combustíveis como, por exemplo, hidrocarbonetos. Nestes casos, a única diferença reside no número de elétrons gerados no decorrer da reação eletroquímica para cada molécula de combustível.

Para uma equação genérica, como por exemplo, a Equação 9:



a energia livre de Gibbs pode ser expressa pela Equação 10:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_C^c f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad (10)$$

onde ΔG^0 é a variação da energia de Gibbs nas condições e f_i é a fugacidade da espécie i . Substituindo a Equação 10 na Equação 7 obtém-se a Equação 11:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (11)$$

ou Equação 12:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi(\text{fugacidade dos reagentes})}{\Pi(\text{fugacidade dos produtos})} \quad (12)$$

que é a forma geral da equação de Nernst.

Em uma pilha a combustível para que se possa calcular o potencial de equilíbrio ou potencial de Nernst deve-se conhecer as pressões parciais de todas as espécies envolvidas na reação. Em muitas das pilhas a combustível que operam com hidrocarbonetos, as pressões parciais dos gases não são controladas nem medidas, e o potencial destas pilhas é simplesmente comparado com o potencial padrão [8]. A maioria das pilhas geralmente opera em pressões bastante baixas, de tal modo que a fugacidade pode ser aproximada pela pressão parcial [6].

Podem ocorrer quedas no potencial da pilha ocasionadas por vazamentos no eletrólito (E_L). Essas perdas, em pilhas a combustível de alta temperatura onde a cinética de reação nos eletrodos é relativamente alta, podem ser atribuídas a vazamentos de gás através do eletrólito, oriundos de fatores como selagem ineficiente, rachaduras no eletrólito ou condutividade eletrônica parcial [8]. Já em pilhas de baixa temperatura a cinética da reação é mais lenta o que pode dificultar a medição do potencial de equilíbrio, mesmo em condições ideais.

Perdas por ativação ($\phi_{\text{ativação}}$) são ocasionadas em decorrência da energia desperdiçada para romper a barreira de ativação da reação química. Quanto menor a densidade de corrente, mais significativa são as perdas. Redução na velocidade das reações em virtude da complexidade da reação química, do processo de absorção dos reagentes pelos eletrodos e das propriedades físico-químicas da pilha favorecem o

sobrepotencial. A Equação (13), conhecida como equação de Tafel, representa as ($\varphi_{ativação}$) nos eletrodos, em praticamente todas as reações eletroquímicas.

$$\varphi_{ativação} = \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (13)$$

Onde: α é o coeficiente de transferência de elétrons da reação no eletrodo; i_0 é a densidade de corrente onde ocorre a queda de potencial.

As perdas ôhmicas (φ_{ohm}) devem-se à resistência a passagem dos íons através do eletrólito e à passagem dos elétrons através dos eletrodos. Em empilhamentos estas perdas também podem ser causadas pela resistência de contato na interconexão entre pilhas unitárias e elementos separadores. As perdas ôhmicas, calculadas a partir da Lei de Ohm, Equação 14, podem ser minimizadas reduzindo a espessura dos eletrodos e eletrólitos e aumentando a área de superfície de contato entre eletrodos, eletrólito e interconexão.

$$\varphi_{ohm} = iR \quad (14)$$

onde i é o fluxo de corrente através da pilha e R representa as resistências eletrônica, iônica e de contato. Logo:

$$R = R_{eletrônica} + R_{iônica} + R_{contato} \quad (15)$$

Perdas por concentração (φ_{conc}) são resultantes das mudanças na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos e podem ser representadas pela Equação 16.

$$\varphi_{con} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (16)$$

Quanto maior a densidade de corrente, maior a perda uma vez que o combustível e o oxidante são consumidos em alta escala. Como a redução na concentração é resultado do transporte insuficiente de reagentes para os eletrodos, este tipo de perda também é chamado de perdas por transporte de massa.

Ao todo, o efeito das perdas reduz o potencial da pilha e o rendimento da mesma numa tendência crescente e proporcional ao aumento da corrente de operação. Isto significa que pilhas a combustível, diferentemente das tecnologias convencionais, possuem maior rendimento na geração de energia quando operando com cargas parciais.

3.1.2 Eficiência das pilhas a combustível

Eficiência é definida como sendo a relação entre a energia fornecida a um sistema e a energia produzida pelo sistema. Em sistemas do tipo pilhas a combustível, os combustíveis empregados para fornecer energia, geralmente, sofrem reação de combustão, logo a quantidade de calor liberada ou variação de entalpia (ΔH) relacionada com a quantidade de energia capaz de realizar trabalho (ΔG) define a eficiência de uma pilha a combustível, Equação 17.

$$\eta = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} \quad (17)$$

Sob condições padrões de temperatura e pressão, a entalpia de formação na reação de hidrogênio e oxigênio é $\Delta H_f = 285,8 \text{ kJ/mol}$ e a energia Livre de Gibbs é $\Delta G_f = 237,1 \text{ kJ/mol}$. Substituindo-se estes valores na Equação 17 determina-se a eficiência de uma pilha a combustível:

$$\eta_{ideal} = \frac{237,1 \text{ kJ/mol}}{285,8 \text{ kJ/mol}} \cong 0,83$$

Em virtude da não idealidade acarretar grandes diferenças nos valores de potencial, a eficiência de uma pilha a combustível em operação pode ser atingida a partir da relação entre potencial real, Equação 18, e o potencial ideal de 1,229V. O potencial real de uma pilha a combustível é sempre inferior ao valor ideal devido às perdas associadas aos fenômenos de polarização que ocorrem em pilhas eletroquímicas.

$$\eta_{real} = \frac{E_{real}}{E_{ideal}} = 1 - \frac{(\varphi_{ativação} + \varphi_{ohm} + \varphi_{con})}{1,229} \quad (18)$$

onde as perdas podem ser calculadas fazendo uso das equações 13, 14 e 16.

Substituindo o valor do potencial ideal na Equação 18, é estipulada a equação que representa a eficiência de uma pilha a combustível em função do potencial de operação, Equação 19:

$$\eta_{real}(\%) = 0,675 \cdot E_{real} \cdot 100\% \quad (19)$$

Embora o princípio de funcionamento e a modelagem matemática sejam semelhantes para todos os tipos de pilhas a combustível, o processo de obtenção de energia pode variar de acordo com o tipo de pilha utilizada. Os diferentes tipos de pilhas foram resumidamente elucidados na Tabela 1, todavia, para uma explicação inicial a pilha do tipo PaCOS será amplamente discutida ao longo deste trabalho, já que esta espécie foi adotada como enfoque base da presente pesquisa.

3.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são os dispositivos mais eficientes já inventados para a conversão direta de um combustível químico em energia elétrica. Estas são constituídas por eletrólito cerâmico denso condutor de íons O^{\ominus} e eletrodos (anodo e catodo) porosos condutores mistos (iônico e eletrônico) e operam em temperaturas entre 600 e 1000°C [12].

Na Figura 6 é mostrado um esquema de uma PaCOS alimentada com O_2 e H_2 . Os átomos de oxigênio são reduzidos por elétrons na superfície do catodo e convertidos em íons O^{\ominus} ; estes percolam o eletrólito até o compartimento do anodo onde os íons O^{\ominus} reagem com o combustível oxidando-o e liberando elétrons. Os elétrons percorrem um circuito externo produzindo energia elétrica por meio de uma carga externa e chegam ao catodo para participar da reação de redução.

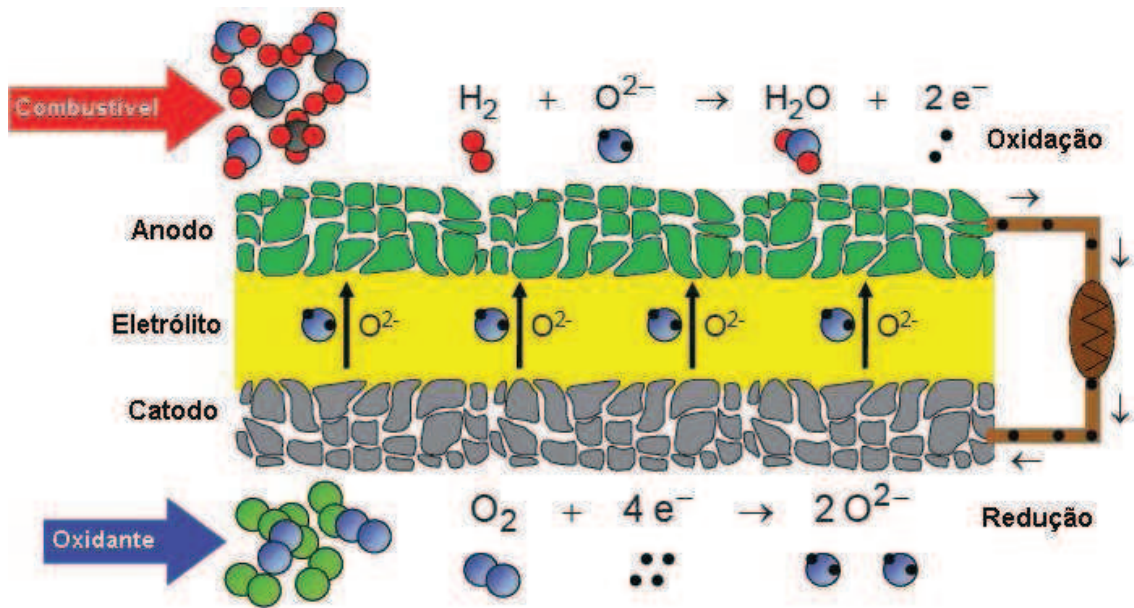
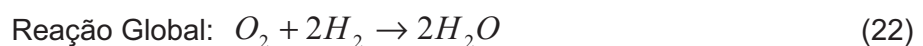
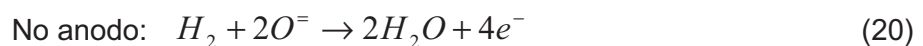


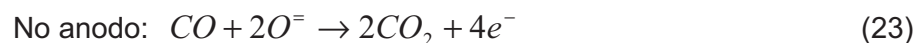
Figura 6: Esquema de uma PaCOS unitária. Adaptado de [13].

As PaCOS são mais flexíveis que as demais pilhas a combustível quanto à variedade de combustíveis. Elas podem operar com uma mistura de combustíveis como H_2 , CO e CH_4 , diferentemente dos outros tipos de pilha que requerem H_2 puro, o que torna o processo de produção de energia mais caro [14]. As reações eletroquímicas que ocorrem nas PaCOS são [15]:

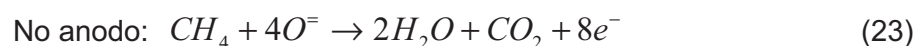
a) Usando hidrogênio como combustível:



b) Usando monóxido de carbono como combustível:

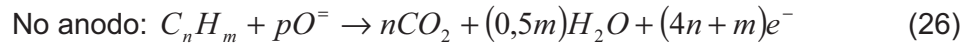


c) Usando metano como combustível:

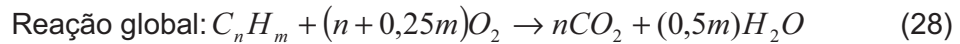
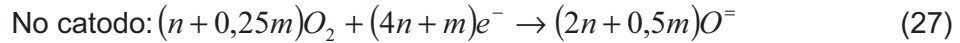




d) Usando hidrocarbonetos ($C_nH_mO_p$) como combustível [16]:



onde: $p = 2n + 0,5m$



A natureza das emissões das pilhas a combustível varia de acordo com o combustível empregado. Embora pilhas que operem com hidrogênio estejam em fase maior de desenvolvimento, o uso de combustíveis hidrocarbonetos vêm sendo amplamente estudado, uma vez que são eficientes na produção de energia e apresentam vantagens quanto à disponibilidade, transporte e armazenamento [5].

Além da geração de energia elétrica, as reações eletroquímicas geram calor, o que confere à PaCOS a possibilidade de co-geração, pois o vapor de alta temperatura produzido pode ser facilmente utilizado. Por exemplo, pela utilização combinada de calor e eletricidade em instalações residenciais, comerciais e estacionárias. A PaCOS apresenta uma eficiência em torno de 70% e pode aumentar aproximadamente 20% quando o calor é reaproveitado [5]. Outra vantagem, da PaCOS, em relação a outros dispositivos de conversão de energia é a não necessidade de reforma externa do combustível, o que possibilita o uso de diferentes tipos de combustíveis [17]. Entretanto, há dificuldade na escolha de materiais apropriados para utilização como componentes das PaCOS devido a alta temperatura de operação, propriedades e compatibilidade térmica, e estabilidade que estes materiais devem apresentar.

As PaCOS unitárias são compostas por eletrólito, catodo e anodo. Em empilhamentos, também são utilizados componentes como interconector e selante. Estes devem possuir, necessariamente, propriedades como:

- estabilidades química, de fase, morfológica e dimensional;
- condutividade iônica (eletrólito) e mista (eletrodos);

- compatibilidade química e térmica com a dos demais componentes da PaCOS;
- eletrólito denso, impermeável a gases;
- alta resistência e tenacidade;
- eletrodos porosos para permitir o transporte dos gases aos sítios catalíticos;
- fácil fabricação e operacionalização, e
- baixo custo.

Outro fator importante para o bom funcionamento das pilhas a combustível é a necessidade da presença de sítios catalíticos ou regiões de tripla fase. Estes são caracterizados pelo encontro dos eletrodos (anodo ou catodo), poros e eletrólito. As regiões de tripla fase estão espalhadas ao longo de toda a interface eletrólito/eletródo e no volume dos eletrodos e têm uma atividade catalítica elevada devido à facilidade da chegada dos gases combustível e oxidante e vazão dos produtos, propiciada pelos poros, à condutividade iônica, promovida pelas partículas do eletrólito e à condutividade eletrônica, promovida pelas partículas dos eletrodos [12]. O aumento das regiões de tripla fase e o desenvolvimento de novos materiais para eletrodos e eletrólitos, que possibilitam operar pilhas em uma maior faixa de temperaturas, tem melhorado o desempenho das pilhas a combustível [6].

Diferentes geometrias são empregadas na fabricação de PaCOS, entretanto, as mais comuns são as geometrias planar e tubular. Em aplicações práticas, as estruturas unitárias devem ser combinadas, em série e/ou paralelo, formando um empilhamento capaz de produzir maior quantidade de energia. As PaCOS com geometria tubular são constituídas por um tubo cilíndrico poroso que serve como um suporte catódico sob o qual são depositados os demais componentes da pilha. Um esquema ilustrativo deste tipo de pilha é mostrado na Figura 7.

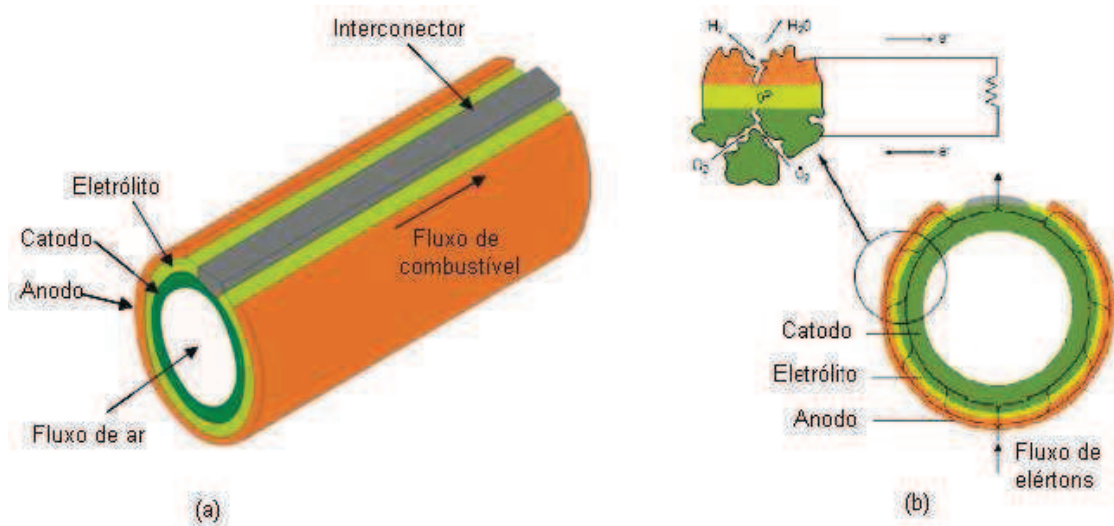


Figura 7: Geometria tubular. Adaptado de [18].

As PaCOS com configuração planar, Figura 8, são mais comuns, pois apresentam processos de fabricação mais simples e como o sistema é mais compacto que o tubular possuem menor resistência ôhmica e conseqüentemente maior densidade de potência.

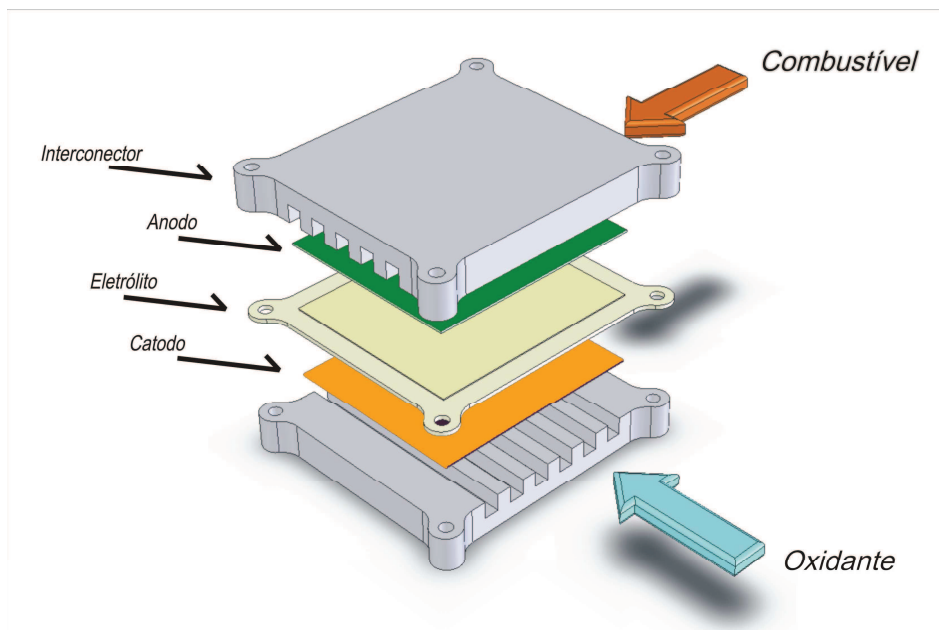


Figura 8: Geometria planar. Adaptado de [18].

Empresas como Rolls-Royce, Strategic Research Centre e Siemens Westinghouse têm desenvolvido pilhas a combustível com combinações geométricas (tubular e planar), conhecidas como PaCOS de alta potência. Estas PaCOS aproveitam-se das vantagens das diferentes geometrias, como menor resistência

ôhmica e elevada densidade de corrente associadas à planar e boa tolerância à expansão térmica atribuídas a geometria tubular.

As PaCOS, tubulares e planares, podem ser fabricadas com diferentes *designs* como suportadas pelo eletrólito, pelo anodo, pelo catodo, pelo interconector ou por substrato poroso. Conforme mostrado na Figura 9 [19].

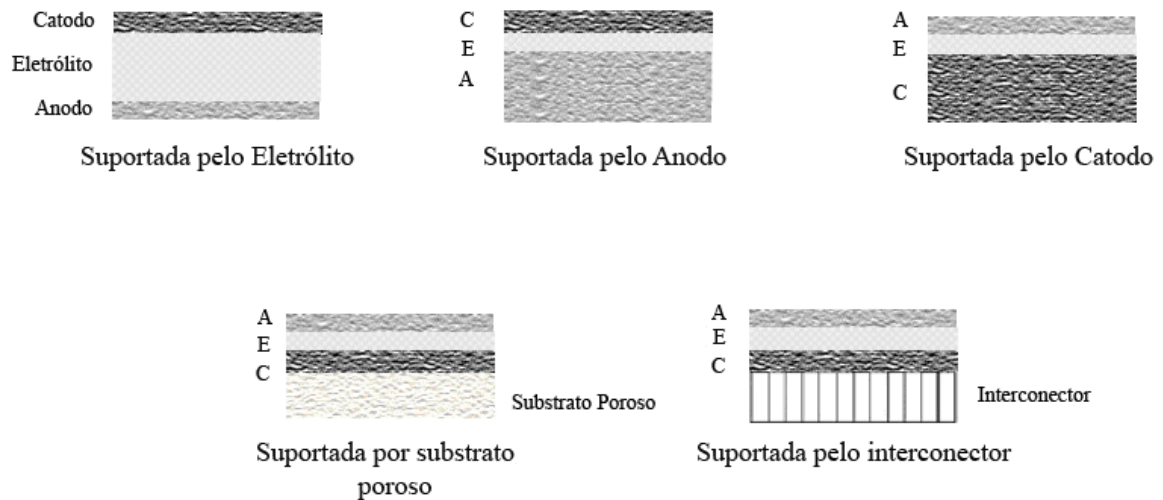


Figura 9: Ilustração de PaCOS suportada por diferentes constituintes. A – anodo, E – eletrólito, C – Catodo. Adaptado de [19].

As PaCOS suportadas pelo eletrólito são preferíveis para operar em alta temperatura, próximas a 1000°C, nestas a espessura dos eletrodos deve ser bastante fina aproximadamente 50µm, Enquanto a do eletrólito, geralmente mais grossa, varia em torno de 100 a 200µm. Quando as PaCOS são suportadas pelo eletrodo, ele deve possuir porosidade adequada e resistência suficiente para servir como suporte, atuando como o substrato para a fabricação da pilha. A espessura do eletrodo varia, geralmente entre 0,3 a 1,5mm, enquanto que a espessura do eletrólito deve ser bastante fina, 20µm, e possuir baixa resistência interna [14].

3.2.1 Componentes das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

3.2.1.1 Eletrólito

Os eletrólitos das PaCOS, além das características já citadas em 2.2, devem ser estáveis em ambas atmosferas, redutora e oxidante, ter alta condutividade iônica e muito baixa condutividade eletrônica e possuir propriedades mecânicas apropriadas, conforme relatado por ATKINSON et al [19], na temperatura de operação da pilha. Atualmente óxidos a base de zircônia estabilizada, especialmente, zircônia estabilizada com ítria (ZEI), com estrutura do tipo fluorita, tem sido o mais empregado como material para eletrólito de PaCOS [1, 12].

Embora, nesta pesquisa, somente eletrólitos cerâmicos condutores de íons O^- serão apresentados, uma grande variedade de materiais cerâmicos, polímeros e sais ácidos condutores de íons O^- ou prótons H^+ ou $(H_2O)_nH^+$ estão em fase de desenvolvimento e podem ser aplicados como eletrólitos [8]. Nos eletrólitos condutores de prótons os produtos das reações eletroquímicas não são formados no compartimento do anodo, não causando diluição do combustível e conseqüente diminuição do potencial de Nerst [6], o que os torna vantajosos quando comparados aos eletrólitos condutores de íons.

De acordo com SINGHAL e KENDALL [12] materiais com estrutura do tipo fluorita, ex: ZEI, e perovskita, ex: óxidos a base de galatos de lantânio ($LaGaO_3$), condutores de íons O^- , são os principais candidatos a eletrólito de PaCOS.

Estruturas tipo fluorita, mostrada na Figura 10, consistem de um arranjo cúbico de faces centradas formado por cátions e com ânions ocupando todos os sítios tetraédricos, apresentando um grande número de lacunas nos sítios intersticiais octaédricos, o que garante uma estrutura aberta e de rápida difusão de íons. Óxidos a base de zircônia apresentam estrutura do tipo fluorita estabilizada em altas temperaturas pela adição de cátions divalentes ou trivalentes, ex: cálcio, e em temperaturas menores pela adição de ítria [12].

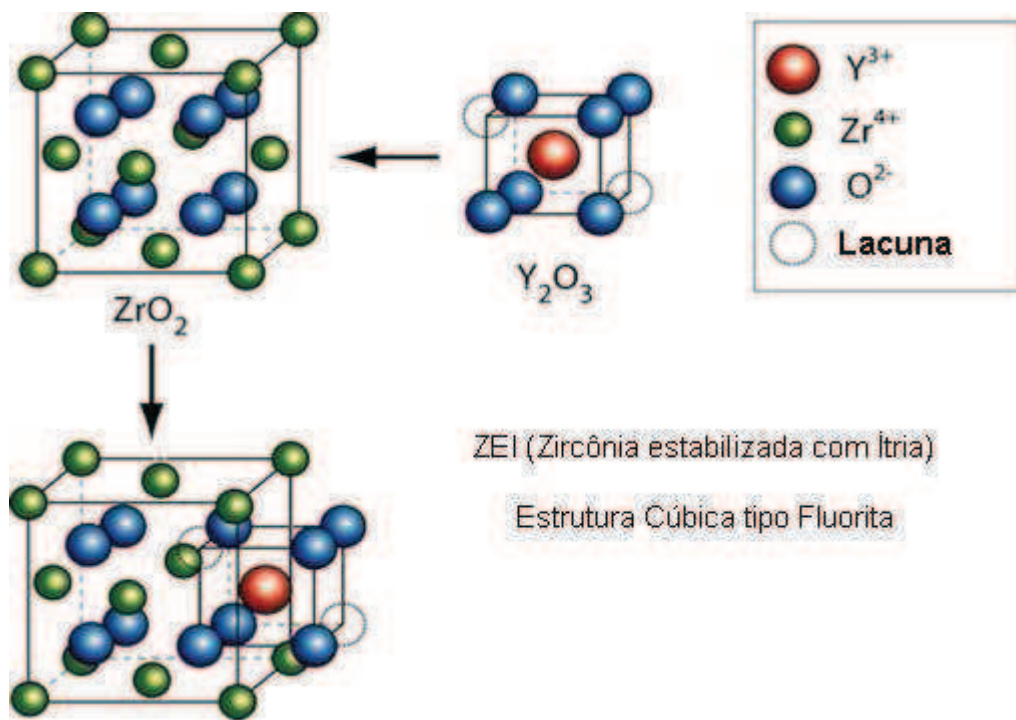


Figura 10: Estrutura cristalina do tipo fluorita, apresentada pela zircônia estabilizada com ítria
Adaptada de [8].

A adição de ítria estabiliza a fase cúbica da zircônia desde a temperatura ambiente até a temperatura de operação da pilha, evitando assim as variações de volume associadas às transições de fases cristalinas. Além disto, a substituição isomórfica de ítrio por zircônio na rede cristalina aumenta o número de lacunas de oxigênio, essas responsáveis pela condutividade iônica neste material [9]. Embora a adição de escândia também aumente a condutividade da zircônia, ítria é mais utilizada devido ao seu menor custo. ZEI dopada com 8% molar de ítria apresenta melhor condutividade [8].

Óxidos à base de céria, principalmente céria dopada com gadolína, apresentam condutividade iônica elevada, superior à da ZEI, além de apresentarem boa condutividade iônica em alta pressão parcial de oxigênio, o que os torna potencial candidatos para aplicação como eletrólitos de PaCOS que operem em temperaturas mais baixas. Entretanto, em temperaturas superiores a 600°C ou em baixas pressões de oxigênio, este composto pode ser reduzido pela presença de hidrogênio formando íons Ce^{+3} causando curto circuito interno na pilha [9, 12]. Óxidos a base de céria

dopada com Sm e Ga apresentam melhor condutividade com concentrações de dopante na ordem de 10 a 20% molar [8].

Óxidos com estrutura do tipo perovskita possuem fórmula geral ABO_3 , são constituídos por um grupo de condutores iônicos deficientes de oxigênio, ex: óxidos a base de galato de lantânio $LaGaO_3$ dopados com Ca, Sr, Al e Mg com estrutura cúbica do tipo perovskita, que têm sido apontados como material para eletrólito de PaCOS. A condutividade elétrica de todas as perovskitas baseadas em Ga é praticamente independente da pressão parcial do oxigênio, indicando que a condutividade iônica é dominante nestes materiais [12].

Muitos pesquisadores vêm estudando materiais alternativos que possibilitem diminuir a temperatura de operação das PaCOS, uma vez que altas temperaturas são associadas à instabilidade mecânica dos eletrólitos. Porém, perdas devido à polarização ôhmica aumentam com a diminuição da temperatura e podem ser minimizadas reduzindo a espessura do eletrólito [6].

Os eletrólitos de PaCOS podem ser fabricados por diferentes processos, extensivamente discutidos em [21 - 23] dependendo da geometria da pilha. Em PaCOS tubular as técnicas mais empregadas são deposição eletroquímica de vapor (CVD) e *slurry coating*. Enquanto que em PaCOS planar as técnicas de colagem de fita (*tape casting*) e impressão sobre tela ou serigrafia (*screen printing*) são as mais utilizadas para fabricação dos eletrólitos.

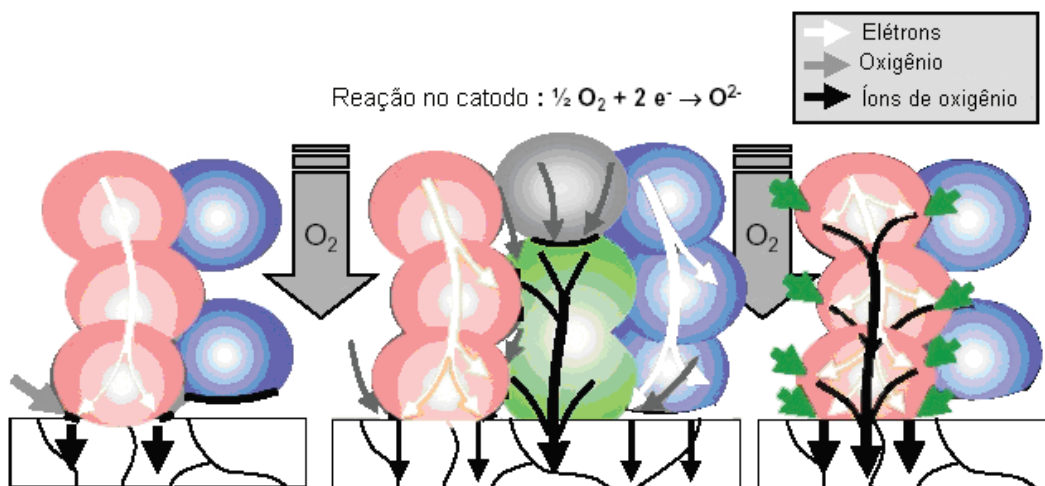
3.2.1.2 Catodo

O catodo de uma pilha a combustível é a interface entre o ar ou oxigênio e o eletrólito. Este tem como principal função catalisar as reações de redução do oxigênio, formando íons O^- e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução.

Os materiais dos catodos das PaCOS devem possuir algumas propriedades, incluindo alta condutividades elétrica e iônica, alta atividade catalítica para reação de

redução do oxigênio e compatibilidades térmica e química com os demais componentes da pilha. Além desses, o bom desempenho dos catodos depende de fatores como área superficial, porosidade, microestrutura e método de processamento empregado em sua produção [12].

A reação de redução do oxigênio acontece em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, bem como na(s) interface(s) catodo/eletrólito e na região de tripla fase. Estes processos, que podem ser limitantes nas reações catódicas, são: a difusão gasosa; adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo, sobre o eletrólito até a região de tripla fase, ou na interface eletrodo/eletrólito; e transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito [24]. Na Figura 11 são ilustrados os mecanismos da reação de redução do oxigênio.



Redução de O_2 no contorno de tripla fase e difusão de O^- através do volume

Figura 11: Esquema ilustrativo dos mecanismos de condução na superfície do eletrodo.

Adaptado de [24].

No estágio inicial de desenvolvimento das PaCOS, platina foi usada como material para catodo, entretanto, problemas associados à instabilidade química e física, incompatibilidade com o eletrólito e alto custo fez necessário a busca por materiais alternativos. Desta forma, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas e tem se encontrado como potenciais candidatos para catodos materiais com estrutura perovskita do tipo ABO_3 .

Até o momento, óxidos a base de manganita de lantânio (LaMnO_3) dopados nos sítios catalíticos A e/ou B, com estrutura perovskita, têm sido mais comumente usados como catodo de PaCOS que operem em altas temperaturas (900 a 1000°C). Na estrutura perovskita o cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons de oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons de oxigênio. As perovskitas podem ter ambos os sítios A e B substituídos por outros cátions. Cátions com raio iônico relativamente grande (Sr^{2+} , por exemplo) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio relativamente pequeno (Co, Fe, Ni, Mn e Cr) ocupam os sítios B. A estrutura cristalina é uma função da composição (substituição nos sítios A e B) e estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial de oxigênio.

As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos do tipo p , ou seja, com existência de lacunas catiônicas e sua condutividade elétrica pode ser aumentada pela dopagem tanto dos sítios A por cátions como Sr e Ca quanto dos sítios B por cátions como Co, Fe, Ni, Mn e Cr [1]. Manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) apresenta boas características quanto a estabilidade química, compatibilidade térmica com o eletrólito, condutividades iônica e eletrônica, boa atividade electrocatalítica e insignificantes problemas de interação com materiais de interconectores, logo são as mais empregadas como catodos de PaCOS [6].

Perovskitas com fórmula geral $(\text{Tr},\text{Sr})\text{BO}_3$, onde: Tr são metais terra rara e B corresponde a elementos como Mn, Co, Fe, ou Cr, têm sido investigadas como materiais potenciais para catodos de PaCOS que operem em temperaturas intermediárias. No entanto, os LSM com pequenas substituições nos sítios B ainda são amplamente utilizados como catodos [9]. Compósitos à base de ZEI/perovskita ou perovskita/perovskita, são usados em catodo com funcionalidade gradual e tem a finalidade de aumentar a adesão e o número de sítios reativos e diminuir problemas encontrados na operação em PaCOS de temperaturas intermediárias, como o aumento das perdas na interface catodo/eletrólito e a diminuição na condutividade iônica [25].

Os pós cerâmicos de partida e o processamento cerâmico dos eletrodos influenciam substancialmente o desempenho final da pilha. Os métodos mais comuns de preparação de pós cerâmicos para o uso como eletrodos em pilhas a combustível de óxido sólido são: método dos precursores poliméricos, liofilização (*freeze drying*), aspersão com pirólise (*spray pyrolysis*), sol-gel, co-precipitação, e processos de combustão. As principais técnicas de deposição do catodo compreendem, dependendo do projeto da pilha, as técnicas de deposição química de vapor, deposição por plasma (*sputtering*), colagem de fita, impressão sobre tela, recobrimento por imersão (*dip coating*) e recobrimento por nebulização (*spray coating*) [12, 21-23].

3.2.1.3 Anodo

Anodo, no caso de uma PaCOS, é o eletrodo onde ocorre a reação de oxidação do combustível e a formação dos produtos das reações eletroquímicas.

A escolha dos materiais empregados como anodo está diretamente relacionada com o combustível a ser utilizado. Além disso, estes materiais devem possuir, nas condições de operação da pilha, boas propriedades como estabilidade física e química a fim de manter integridade estrutural em toda faixa de temperatura em que este componente é submetido, condutividade eletrônica e iônica, atividade eletrocatalítica para a oxidação do combustível e compatibilidade com os demais componentes das PaCOS [26].

O desempenho do anodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com sua microestrutura. Logo, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de poros é muito importante para que se tenha um anodo com ótimo desempenho [27]. A distribuição de tamanhos e a forma das partículas e dos poros devem ser otimizadas para permitir a permeação do combustível e evitar polarização por concentração, e também, para maximizar a extensão do contorno de tripla fase. Em termos

microestruturais, os materiais para anodos devem ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, com alta superfície específica e alta porosidade (em torno de 40% volume) para facilitar o transporte dos gases combustíveis.

Atualmente materiais a base de compósitos óxido cerâmico/metal, conhecidos como *cermets*, têm sido mais largamente empregados como anodos de PaCOS, pois além de apresentarem boas condutividade iônica e eletrônica possuem sítios catalíticos que favorecem a reação do combustível com os íons O^- [1]. Anodos a base de compósitos NiO/ZEI são de baixo custo em comparação com os de outros metais como Co e metais nobres, dentre os mais utilizados o compósito $ZrO_2 + 8\%mol Y_2O_3 - Ni$, onde o níquel é obtido pela redução do óxido de níquel nas condições de operação da PaCOS, tem sido extensivamente empregado. No entanto, compósitos à base de Ni apresentam problemas relacionados à baixa tolerância a ciclos de oxidação e redução, baixa tolerância ao enxofre e, principalmente, à deposição de carbono na superfície do metal quando se utilizam hidrocarbonetos como combustíveis. Esta deposição superficial de carbono leva à formação de camadas de grafite nas partículas de Ni, resultando na inativação progressiva do anodo, além da aglomeração de partículas em altas temperaturas de operação, limitando a reação eletroquímica de interesse nos contornos de fase tripla do anodo [9].

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de desenvolver materiais alternativos para anodo superando as limitações do compósito NiO/ZEI. Grande parte dos esforços das pesquisas de materiais para anodo visa a obtenção de materiais para a oxidação direta em PaCOS de alta temperatura, que permitam, por exemplo, o uso de combustíveis diversos como hidrogênio, hidrocarbonetos, álcoois, gás natural, entre outros. O uso de óxidos que apresentem condutividade mista e atividade eletrocatalítica para as reações de interesse e que também atendam às demais exigências necessárias para serem usados como anodo representam uma alternativa ao uso de compósitos.

Para viabilizar a oxidação direta em PaCOS é interessante o uso de óxidos condutores eletrônicos como catalisadores. O oxigênio disponível na superfície destes óxidos inibe a deposição de carbono nestes anodos, permitindo oxidação direta de hidrocarbonetos e estabilidade em longos períodos [9]. No estágio atual, condutores mistos à base de céria e perovskitas de metais de transição (como Fe, Mn, Cr e Ti) são potenciais candidatos a materiais para anodo de PaCOS. Os óxidos de metais de transição podem assumir diferentes estados de oxidação que podem induzir o transporte eletrônico e, normalmente, aumentar a atividade catalítica.

Estruturas perovskitas, já citada no subitem 2.2.1.2, são conhecidas por apresentarem elevada flexibilidade de tolerância a dopagens, permitindo que vários íons metálicos da rede tenham as propriedades construídas e/ou modificadas em larga escala pela substituição apropriada. Na catálise, é crescente a evidência de que as perovskitas sejam condutores mistos, eletrônico-iônico, com elementos de metal de transição que promovem uma oxidação parcial ou total do metano [28].

Conforme abordado em [28 - 31] materiais a base de LaAlO_3 com estrutura perovskita são condutores do *tipo-p*, ou seja, contêm espécies de oxigênio que favorecem sua aplicação como catalisadores apropriados para operar como anodo de PaCOS. Além disso, dopagens em ambos os sítios catalíticos (A ou B) da perovskita podem favorecer suas propriedades elétricas em comparação com perovskitas intrínsecas [30].

Os métodos de fabricação de anodos dependem do projeto da pilha. Em pilhas com geometria planar, quando o anodo é o suporte, pode-se empregar a técnica de colagem de fita, quando o catodo ou o eletrólito é o suporte a técnica mais comum é a serigrafia [31]. Descrições detalhadas das técnicas citadas são feitas em [12, 21 - 23].

3.3 Síntese de pós cerâmicos a base de LaAlO_3 com estrutura perovskita para anodos de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Muitos anodos com função catalítica, para oxidação direta de hidrocarbonetos em PaCOS, têm sido desenvolvidos. Porém, os desempenhos obtidos são inferiores quando comparado aos obtidos em anodos de NiO-ZEI operando com H_2 . Contudo, faz-se necessário buscar novas composições para anodos, visando obter materiais com boas propriedades catalíticas, químicas, morfológicas, estruturais e elétricas.

Não somente a composição adequada do anodo é importante, como também sua microestrutura, esta devendo ser controlada e otimizada para que se obtenham pilhas de alto desempenho e durabilidade. Logo, pesquisas visando a otimização de parâmetros como composição e microestrutura, buscando materiais com altos valores de condutividade eletrônica e estabilidade nas condições de operação da pilha, são necessárias para o desenvolvimento de anodos mais eficientes e, conseqüentemente, de PaCOS de alto desempenho, usando os combustíveis atualmente disponíveis. Neste contexto, a pesquisa, a síntese e a caracterização de pós com propriedades adequadas para aplicação como anodo de PaCOS é de grande importância.

Pesquisas demonstram que o aluminato de lantânio (LaAlO_3) tem apresentado potencial para aplicações variadas como, capacitores de alta frequência, catalisadores para o acoplamento oxidativo do metano, oxidação parcial a alta temperatura, reações de desidrogenação [32, 33]. Além destas, óxidos baseados em LaAlO_3 com estrutura perovskita do tipo ABO_3 , mostradas na Figura 12, são componentes aplicáveis como catalisador em eletrodos de PaCOS desde que apresentem boa condutividade iônica e eletrônica. Materiais com estrutura perovskita são muito suscetíveis à dopagem de íons metálicos permitindo que propriedades como condutividade iônica e eletrônica sejam alteradas. Na prática em LaAlO_3 o aumento da condutividade iônica e elétrica é obtido por dopagens nos sítios do La e do Al, por exemplo, $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{AlO}_{3-\delta}$ ou $\text{La}(\text{Al}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_{3-\delta}$ onde M representa cátions como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , mostram condutividade iônica maior que o LaAlO_3 não dopado [34, 35]. Substituição do LaAlO_3

no sítio do Al por Mn (>30 mol%) melhora a condutividade eletrônica do material e o torna um bom candidato a anodo [29].

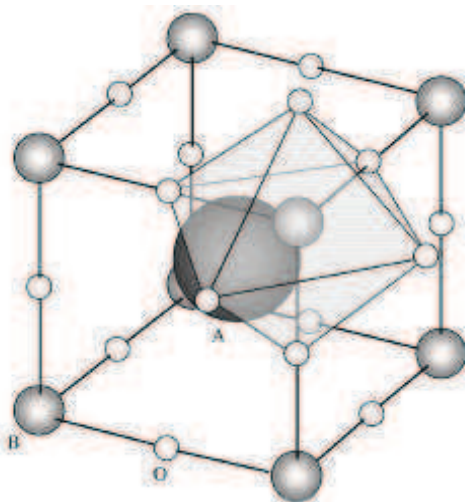


Figura 12: Estrutura de uma perovskita ABO_3 , ● sítio A ● sítio B ○ oxigênio.
Adaptada de [34].

Convencionalmente, o $LaAlO_3$ tem sido sintetizado por reações no estado sólido, em altas temperaturas, usando como precursores La_2O_3 e Al_2O_3 [29] [36]. Embora estas reações sejam simples, estes processos apresentam alguns inconvenientes como alta temperatura de reação, grandes tamanhos de partículas, homogeneidade química limitada e baixa sinterabilidade [33, 36 - 38].

Diferentes métodos de síntese a temperaturas mais baixas, com obtenção de pós mais finos e mais homogêneos têm sido reportados. Dentre eles, podem-se citar: método de síntese por combustão [39, 40], síntese por co-precipitação [33, 41], 'síntese pelo método sol gel [37, 42, 43], e síntese pelo método Pechini ou método citrato [44 - 46]. Este último, base do trabalho desenvolvido, será mais amplamente abordado no item seguinte.

3.3.1 Método Citrato de síntese de pós cerâmicos

A rota envolvendo a formação de polímeros orgânicos foi proposta originalmente por Pechini na década de 60, para a obtenção de óxidos inorgânicos a serem utilizados como capacitores ($BaNb_2O_6$, $BaTiO_3$ e $BaZrO_3$) em circuitos eletrônicos. O

processo explora a propriedade que certos ácidos hidroxicarboxílicos, tais como: cítrico, láctico e glicólico, têm de formar quelatos com diversos cátions metálicos. Quando os quelatos são misturados a um álcool polihidroxilado juntamente com um excesso de um ácido hidroxicarboxílico, sob aquecimento, ocorre uma reação de condensação entre o álcool e o quelato ácido que se poliesterifica, formando uma resina, nela o cátion constituinte e os dopantes ficam homogeneamente distribuídos [47].

A decomposição térmica da resina ocorre em diferentes etapas. Na primeira, a 200°C, ocorre a expansão do material devido ao aprisionamento de gases, vapor d'água, dióxido de carbono e monóxido de carbono, resultando desta pirólise um material semi-carbonizado, uma espécie de “borra” (semelhante a uma espuma com alta porosidade e fragilidade ideal para a produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados), mas a estrutura ainda é mantida e os cátions não migram, evitando a segregação e a heterogeneidade da mistura [48]. A seguir, em temperaturas mais elevadas (300 - 600°C) a parte orgânica é eliminada, formando-se o pó cerâmico com estequiometria desejada, pois a razão inicial de cátions na solução original permanece inalterada na borra semi-carbonizada e no pó cerâmico final. A Figura 13 apresenta as reações e etapas envolvidas no processo de obtenção de pós cerâmicos pelo método citrato.

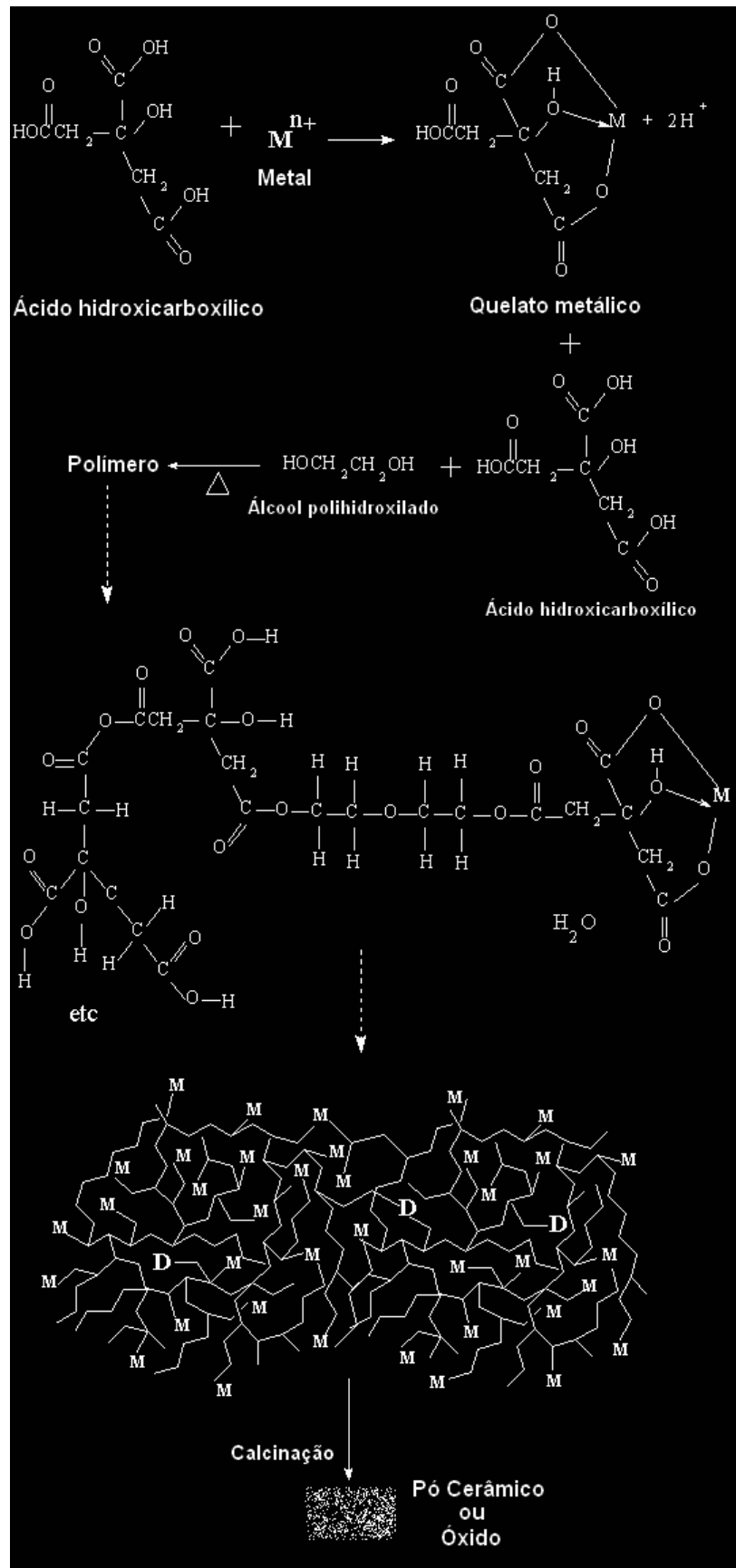


Figura 13: Fluxograma representativo das etapas envolvidas no processo de obtenção de pós pelo método citrato. M – metal, D – dopante. Adaptado de [47].

Dentre as diversas vantagens desta técnica ressaltam-se a possibilidade de rígido controle estequiométrico, homogeneidade química, boa sinterabilidade, bom controle da morfologia das partículas e aglomerados e a obtenção de pós ultra finos com alta pureza [49 - 50]. Além de possibilitar a obtenção de pós cerâmicos dopados, com elevada homogeneidade, em temperaturas bem inferiores em relação ao método convencional que envolve mistura de óxidos e reação de estado-sólido. Entretanto, apresenta desvantagens como a grande perda de massa e a formação de aglomerados parcialmente sinterizados, devido às combustões adicionais durante a decomposição orgânica (calcinação). Portanto, o controle da decomposição térmica é fundamental para melhorar este processo. Contudo, este método possui uma característica peculiar que é a flexibilidade para o processamento de diversos óxidos com diferentes estruturas, possível através de ajustes simples de variáveis [47].

3.4. Produção das suspensões cerâmicas

Suspensões cerâmicas são compostas por pós cerâmicos finos dispersados em um meio líquido misturados com alguns aditivos orgânicos que conferem a estas certas características importantes de viscosidade, homogeneidade e estabilidade. Para se preparar uma suspensão cerâmica, são necessários três passos: o molhamento das partículas do pó cerâmico com um solvente, a quebra de aglomerados cerâmicos que possam existir por meio de moagem e homogeneização e a estabilização coloidal da suspensão.

Hoje em dia existem empresas, como Electro-Science e Nextech, que comercializam “veículos” especiais para a preparação de tais suspensões. Estes são aditivos que possuem todos os componentes necessários para a fabricação das suspensões cerâmicas, como solventes, dispersantes, estabilizantes, etc.

A primeira etapa do processo de fabricação das suspensões cerâmicas, o molhamento das partículas dos pós cerâmicos, é necessária para se retirar o ar que se encontra entre os aglomerados das partículas e promover uma melhor separação

entre as partículas. Mas, mesmo assim alguns aglomerados ainda retêm ar dentro deles impedindo o molhamento integral das partículas. Para solucionar tal problema as outras duas etapas são necessárias [10].

Quanto mais finas forem as partículas inorgânicas maior será a área superficial e, portanto forças eletrostáticas fortes aparecerão, e com o passar do tempo as partículas tenderão a se juntar umas com as outras, formando aglomerados ou agregados, o que irá depender do tamanho e morfologia das partículas e das forças atuantes. Por isso, são adicionados à suspensão dispersantes orgânicos que se adsorvem na superfície das partículas inorgânicas impedindo que estas formem tais aglomerados e, além disso, moagem também é realizada para quebrar alguns destes aglomerados que ainda ficam presentes. Isto acontece, pois o grupo funcional das moléculas orgânicas do dispersante faz com que estas se adsorvam na superfície das partículas cerâmicas, que, em suspensão, estão carregadas com sinal contrário ao do dispersante e, então, um efeito eletroestérico, causado pela atração eletrostática entre os dois, previne a formação dos aglomerados, conseguindo-se com isso, manter a estabilidade e homogeneidade da suspensão cerâmica [10].

4. Materiais e métodos

A metodologia empregada para alcançar os objetivos propostos neste trabalho é apresentada no fluxograma da Figura 14.

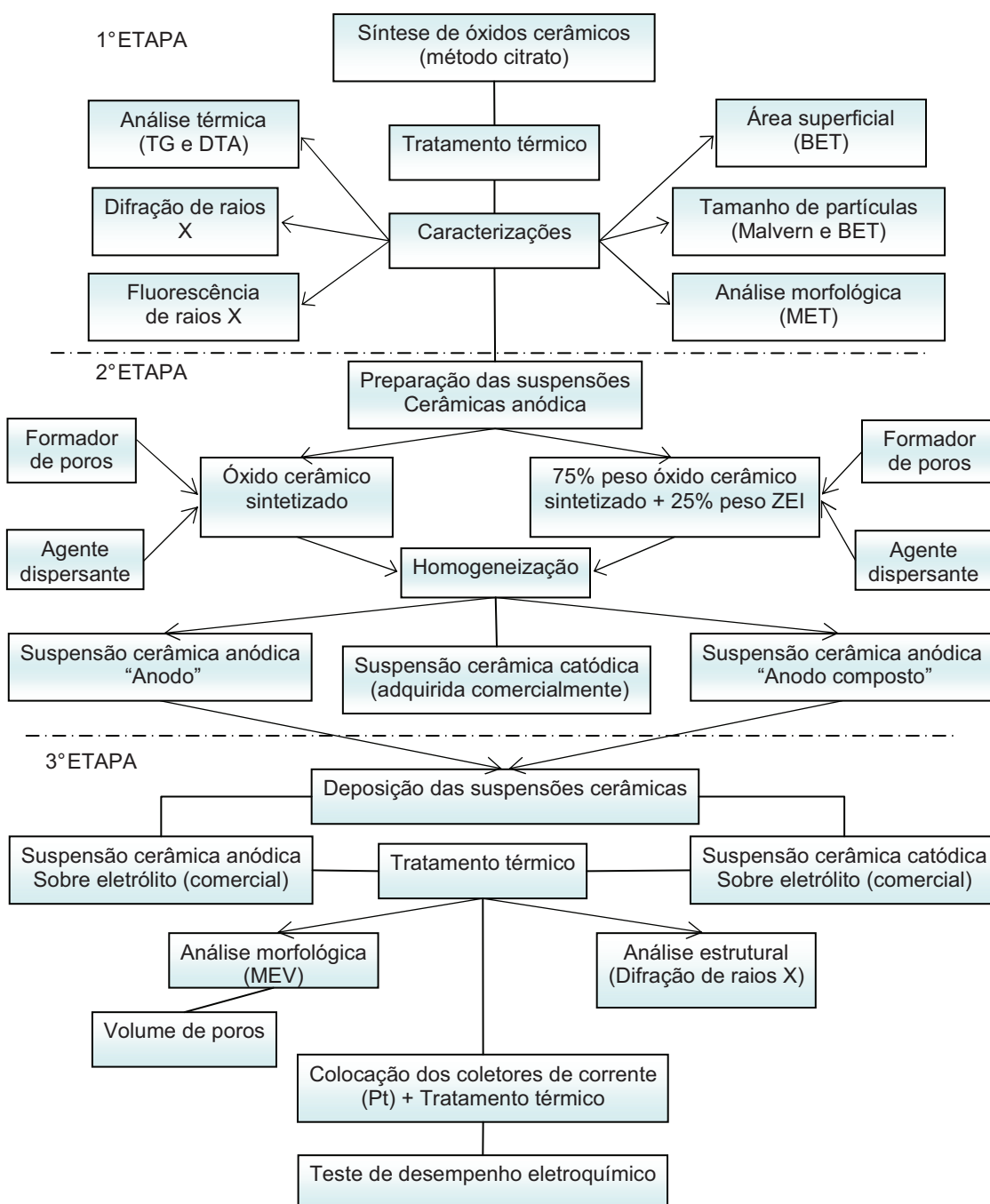


Figura 14: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

Todos os precursores necessários para o desenvolvimento desta dissertação possuíam grau de pureza analítico e a água utilizada na diluição dos precursores foi

destilada e deionizada. Na Tabela 3, estão relacionadas às substâncias usadas como reagentes no procedimento experimental de síntese dos óxidos, a origem e o teor de pureza das mesmas.

Tabela 3: Precursores utilizados na síntese dos óxidos, procedência e pureza.

| Substâncias | Procedência | Pureza (%) |
|----------------------|--------------------|-------------------|
| Nitrato de lantânio | Vetec | >99,0% |
| Nitrato de alumínio | Vetec | >98,0% |
| Nitrato de estrôncio | Vetec | >99,0% |
| Nitrato de manganês | Vetec | >97,0% |
| Ácido cítrico | Vetec | >99,5% |
| Hidróxido de amônio | Vetec | - |

4.1 Síntese de óxidos com estrutura do tipo perovskita a base de LaAlO_3 intrínseco ou parcialmente dopados

As sínteses dos óxidos foram realizadas pelo método do citrato, conforme descrito em 3.3.1. Os sais precursores utilizados foram nitratos de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, manganês $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, além do ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, como agente de complexação e hidróxido de amônio (NH_4OH) para ajuste do pH.

Inicialmente, para síntese do óxido intrínseco LaAlO_3 (aqui denominado LAO) foram preparadas soluções aquosas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com razão molar metal:ácido 1:3 e de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com a mesma razão metal:ácido 1:3 conforme [48], após completa dissolução dos sais as soluções foram misturadas e o pH ajustado em 7. Esta foi mantida sob agitação constante entre 80 e 90°C até que foi observada a formação de um líquido viscoso (gel), aproximadamente 6h. O gel foi seco em estufa a 200°C por 2h, o sólido esponjoso e frágil resultante foi desaglomerado em almofariz e moído em moinho planetário de bolas a 150rpm por 30

minutos com corpo moedor de ZEI de 1cm de diâmetro. Posteriormente, os pós resultantes foram calcinados em forno mufla em diferentes temperaturas, 600, 700, 800 e 900°C por 2h com taxa de aquecimento de 5°C/m in.

O óxido parcialmente dopado no sítio A (sítio do La) com íon metálico Sr e o óxido parcialmente dopado no sítio B (sítio do Al) com íon metálico Mn, denominados $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$ (aqui denominado LSAO) e $\text{LaAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (aqui denominado LAMO), respectivamente, foram preparados seguindo a mesma metodologia adotada na síntese do óxido LAO. As relações molares dos nitratos precursores utilizados em cada síntese são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Relações molares dos íons metálicos presentes nos óxidos LSAO e LAMO.

| Amostra | La | Al | Sr | Mn |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| LSAO | 0,8 | 1 | 0,2 | - |
| LAMO | 1 | 0,7 | - | 0,3 |

4.1.1 Caracterização dos óxidos cerâmicos sintetizados

Os efeitos das condições de preparação na morfologia e na formação do cristal foram investigados por diferentes técnicas de caracterização. A temperatura de cristalização foi avaliada por análise térmica diferencial (DTA) e informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis foram obtidas por análise termogravimétrica (TGA). A estrutura cristalina dos pós resultantes foi caracterizada por difração de raios X, a composição química foi determinada por fluorescência de raios X (XRF), a morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) que permitiu obter informações a respeito da microestrutura, cristalografia e estrutura dos pós, e o tamanho de partículas e área superficial foram obtidos por meio de análises em equipamento de Malvern e BET, respectivamente.

4.1.1.1 Análise térmica (TG e DTA)

A análise termogravimétrica (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os principais dados obtidos a partir da análise de uma curva de TG são a temperatura inicial de cada etapa de decomposição da amostra, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima e a temperatura final de decomposição, além da perda de massa da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada de TG (DTG).

Na análise térmica diferencial (DTA) é medida a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência) quando ambas são submetidas a um tratamento térmico, aquecimento ou resfriamento. As mudanças de temperatura causam reações entálpicas na amostra, ou seja, quando um material sofre mudança de estado físico ou quando reage quimicamente calor é absorvido ou liberado levando a mudanças endotérmicas ou exotérmicas. Geralmente, transição de fase, desidratação, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [51].

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente em um aparelho RIGAKU TAS 100 equipado com um TG8110 usando como material de referência Al_2O_3 , com aquecimento até 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio de $70\text{mL}/\text{min}$.

4.1.1.2 Estrutura cristalina por difração de raios X

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos orgânicos ou inorgânicos. A técnica fundamenta-se na produção de raios X pelos fenômenos físicos da difração e da interferência, ou seja, quando os

raios incidem sobre um cristal ocorre a penetração do raio na rede cristalina, provocando difrações e também interferências construtivas e destrutivas.

Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados pelo cristal quando são obedecidas as condições da lei de Bragg, Equação 29, que estabelece a relação entre as posições angulares (2θ) dos feixes difratados, o comprimento de onda (λ) da radiação de raios X e as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos [53]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 29}$$

O uso de dispositivo capaz de detectar os raios difratados, traçar o desenho da rede cristalina e a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os raios X gera um difratograma do material analisado.

As estruturas cristalinas dos óxidos tratados em diferentes temperaturas foram identificadas por difração de raios X, método do pó, usando difratômetro de raios X (XRD-6000, Shimadzu Corporation, Japão) com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha = 0,154060\text{nm}$, operando a 40kV e 30mA. A varredura foi realizada de 20 a 90° em 2θ , num passo de 0,05° e 2 segundos por passo. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PCPDF (ICDD, 1996) em software Bruker Diffra^{Plus}. Para calcular o tamanho médio do cristalito (D_{hkl}) foi utilizada a equação de Debye Scherrer, Equação 30.

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 30}$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ o ângulo de difração, β é a largura a meia altura do pico de difração.

A fim de obter informações adicionais como o refinamento das estruturas cristalinas e análise de microestrutura, foi realizado o refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld através do programa *FullProf*.

O método de Rietveld emprega um algoritmo baseado no método dos mínimos quadrados para o refinamento da estrutura cristalina, fazendo uso dos dados de difração de raios X. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o

difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. Este método permite realizar simultaneamente o refinamento de célula unitária, refinamento da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação da orientação preferencial [53]. Os dados cristalográficos para construção dos padrões teóricos para o refinamento foram obtidos do banco de dados ICSD [54].

A qualidade do refinamento deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento e que fornecem um subsídio para tomar decisões sobre dar prosseguimento ou finalizar o refinamento. Esses índices são o R ponderado (R_{wp}), “*Goodness of Fit*” (S). Se R_{wp} e S diminuem, isso representa uma indicação de que o refinamento está sendo bem sucedido. Ao final do refinamento eles não devem mais variar, e S deve ser próximo a 1, significando que o mínimo já foi atingido [53].

4.1.1.3 Fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X permite determinar não só qualitativamente, mas também quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. A fluorescência é possível através da incidência de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios-X fluorescentes emitidos, ou seja, esta técnica mede a radiação fluorescente que é produzida por uma irradiação da amostra aos raios X. Essa irradiação causa uma mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir radiação fluorescente [55].

Análises por fluorescência de raios X foram realizadas com o objetivo de identificar e quantificar os elementos presentes nos óxidos sintetizados e também seus níveis de pureza. Para estas análises foi utilizado equipamento X-Ray Spectrometer, marca Bruker, modelo S4 Explorer, com software Spectra Plus. Foram retiradas 0,5g das amostras a serem analisadas e misturadas com 6,5g de ácido bórico, esta “massa” foi colocada em copinhos de polietileno, sob *myler*, para realização das

leituras no equipamento de fluorescência. As análises foram realizadas sob atmosfera de He.

4.1.1.4 Área Superficial (BET)

Área específica é a área superficial das partículas por unidade de massa ou volume de material. Atualmente, uma das maneiras mais utilizadas para determinar a área específica de sólidos porosos é a técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller), que consiste na adsorção física de um gás (geralmente mistura dos gases nitrogênio e hélio) na amostra em baixas temperatura e pressão [56]. A área superficial é inversamente proporcional ao tamanho das partículas e diretamente proporcional à rugosidade superficial e à porosidade das partículas [57]. Neste trabalho a área específica e o volume de poros foram medidos por BET, a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando equipamento ASAP 2010 da Micrometrics.

4.1.1.5 Tamanho de partícula (Malvern)

Geralmente pós possuem tamanhos de partículas diferentes, logo é necessário considerar a distribuição de tamanhos de partículas para descrevê-los. A distribuição de tamanho das partículas pode afetar a estabilidade, reatividade química, capacidade de fluxo e outras propriedades dos materiais. As características do material de partida e subseqüentes operações unitárias de redução de tamanho (moagem e desaglomeração) influenciam o tamanho de partículas [55].

Existem muitas técnicas adequadas para determinar a distribuição de tamanhos de partículas, como por exemplo: peneiramento, sedimentação, difração de laser, etc. Na difração de laser, as partículas dispersas em meio líquido atravessam um feixe de luz colimado causando difração de luz. A intensidade da luz difratada é proporcional ao quadrado do tamanho das partículas. Um sistema de lentes e

detectores acoplados a um computador permitem calcular a distribuição de tamanhos de partículas a partir dos dados de difração [55].

Neste trabalho a distribuição de tamanho de partículas foi calculada empregando os dados de área específica obtidos por BET na Equação 31 e por difração de laser em equipamento Mastersizer 2000 acessório MU marca Malvern Instruments.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad \text{Equação 31}$$

Onde D_{BET} é o diâmetro médio das partículas, considerando todas as partículas esféricas, S é a área específica do pó e ρ a densidade teórica do LaAlO_3 .

Para determinação por difração de laser a amostra foi dispersa, gradualmente até atingir a obscuração necessária, em água deionizada e mantida sob agitação a 1450rpm por 30 minutos no próprio equipamento. Os parâmetros utilizados nos cálculos foram sensibilidade normal e partícula esférica. Para a adequação da medida na elaboração das curvas de distribuição granulométrica foi utilizado o princípio de Fraunhofer uma vez que sua teoria, por ser uma aproximação, não leva em consideração o índice de refração do material, já que as amostras analisadas são compostas por vários elementos. Os resultados foram concluídos sendo cada medida a média de cinco leituras.

4.1.1.6 Análise morfológica

Técnicas de microscopia eletrônica são muito empregadas para examinar a microestrutura e a morfologia das partículas. Neste trabalho a morfologia dos óxidos foi estudada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV), JOEL modelo JSM-6460LV, com software EDS, Noram System Six 200, acoplado, que permitiu a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Os óxidos foram dispersos em álcool isopropílico e depositados sobre porta amostras. Estes foram recobertos com Au por pulverização catódica, em equipamento marca Emitech modelo

K550, a fim de tornar a superfície da amostra condutora e melhorar o sinal gerado pelo microscópio e a qualidade da imagem. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para obter informações complementares a respeito da microestrutura, cristalografia e estrutura dos óxidos. Para estes fins utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2000FX.

No MEV um feixe de elétrons gerado a partir de um filamento (geralmente tungstênio) interage com a região de incidência da amostra gerando sinais que são detectados por um detector de elétrons e utilizados para a formação da imagem e para microanálise. Da mesma forma, quando o feixe de elétrons atinge a amostra seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características dos átomos que os emitiram. Esses fótons são identificados e contados por um detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo do equipamento de MEV. Um conjunto de hardware e software EDS faz a aquisição de dados e gera o espectro relativo, que possibilita a identificação dos elementos químicos presentes na amostra [58].

No MET a imagem é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação; os contrastes na imagem são gerados pelas diferenças produzidas entre os vários elementos da microestrutura no espalhamento ou difração do feixe. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, de modo que a imagem possa ser vista [59].

4.2 Montagem da PaCOS Unitária

4.2.1 Preparação de suspensões cerâmicas anódicas e catódicas

As suspensões cerâmicas para fabricação dos anodos foram preparadas pela mistura dos pós óxidos LAO, LSAO ou LAMO (sintetizados conforme descrito na seção 4.1 deste trabalho) com dispersante comercial (*LNK vehicle* da *Fuel Cell*

Materials) e suspensão formadora de poros comercial (ESL ElectroScience) composta por dispersante a base de texanol e grafite. Buscou-se obter uma suspensão viscosa e satisfatoriamente homogênea com alto teor de sólidos. Com esse objetivo, a mistura e homogeneização das suspensões foram realizadas em moinho planetário de bolas (RETSCH PM100) através de moagem consecutiva a 300rpm, com corpo moedor de ZEI de 1cm de diâmetro. Para o componente catódico adquiriu-se uma suspensão cerâmica comercial (empresa Fuel Cell Materials) viscosa e satisfatoriamente homogênea a base de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM).

4.2.2 Deposição e tratamento térmico de sinterização das suspensões cerâmicas — Obtenção dos eletrodos e das PaCOS unitárias

As suspensões cerâmicas anódicas e catódicas foram depositadas por serigrafia, utilizando equipamento *Screen Printer* marca Auriel modelo C880, sobre o centro de um eletrólito comercial de ZEI estabilizada com 8% mol de ítria com espessura de 200 μm e geometria circular com 20mm de diâmetro.

Inicialmente a suspensão anódica foi depositada sobre um dos lados do eletrólito, utilizando uma tela de aço inox de 120 mesh que corresponde a uma camada depositada em torno de 70 μm , e submetida a tratamento térmico de sinterização, utilizando forno marca Carboline modelo RHF 1500. Após esse tratamento térmico a suspensão cerâmica catódica foi depositada sobre o outro lado do eletrólito e tratada termicamente em forno tipo Mufla marca Maitec, modelo FSQC 1300/3. Os ciclos de sinterização dos eletrodos estão detalhados na Tabela 5.

A determinação dos ciclos de sinterização é de grande importância para obtenção de eletrodos com morfologia adequada. Eles devem ser cuidadosamente controlados, principalmente até 200 $^{\circ}\text{C}$, uma vez que, taxas de aquecimento muito altas podem destruir o contato entre os eletrodos e o eletrólito devido à formação de vapores de água e, em taxas muito baixas, pode ocorrer coagulação da solução antes da secagem e diminuir a aderência entre os eletrodos e o eletrólito.

Tabela 5: Ciclos de tratamento térmico das suspensões cerâmicas anódicas e catódicas

| Suspensões cerâmicas anódicas | | | Suspensões cerâmicas catódicas | | |
|-------------------------------|---|-------------|--------------------------------|---|-------------|
| Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹) | Tempo (min) | Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹) | Tempo (min) |
| 0 – 200 | 2 | 15 | 0 – 200 | 2 | 30 |
| 200 – 300 | 2 | 15 | 200 – 600 | 4 | 15 |
| 300 – 400 | 2 | 15 | 600 – 800 | 4 | 15 |
| 400 – 500 | 2 | 30 | 800 – 1100 | 5 | 120 |
| 500 – 700 | 3 | 15 | 1100 - 600 | 5 | 5 |
| 700 – 900 | 5 | 15 | | | |
| 900 – 1300* | 5 | 300 | | | |
| 900 – 1300** | 5 | 480 | | | |
| 1300-1500*** | 5 | 300 | | | |
| 1300 – 600 | 5 | 15 | | | |
| 1500 – 600 | 5 | 15 | | | |

* Tratamento térmico das amostras a 1300°C por 5h. ** Tratamento térmico das amostras a 1300°C por 8h. *** Tratamento térmico das amostras a 1500°C por 5h.

O conjugado anodo/eletrólito/catodo formado constitui uma PaCOS unitária. Para a coleta de corrente, durante o teste de desempenho eletroquímico, foram soldados fios de platina no anodo e no catodo utilizando suspensão de platina ESL #5542. O ciclo de queima para a suspensão de platina foi descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Ciclo de queima da suspensão de platina.

| Suspensões de platina | | |
|-----------------------|---|-------------|
| Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹) | Tempo (min) |
| 0 - 125 | 5 | 15 |
| 125 - 270 | 3 | 10 |
| 270 – 1020 | 5 | 10 |
| 1020 - 600 | 10 | 1 |

4.2.3 Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos foram caracterizados, individualmente, por: difração de raios X, procedimento descrito em 4.1.1.2, para verificar as fases presentes nas amostras após elas terem sido sinterizadas em altas temperaturas; análise morfológica, método descrito em 4.1.1.6, para avaliar o grau de adesão dos eletrodos ao eletrólito, o nível de porosidade dos eletrodos e a eventual presença de defeitos estruturais, como microtrincas; e porosidade, que foi calculada utilizando as imagens obtidas por análise morfológica em software de processamento de imagens digital da empresa SIM [60].

4.2.4 Teste de desempenho eletroquímico

As PaCOS foram testadas eletroquimicamente para avaliar seus desempenhos em bancada existente no LabH2 – Laboratório de Hidrogênio, cujo arranjo é mostrado na Figura 15.

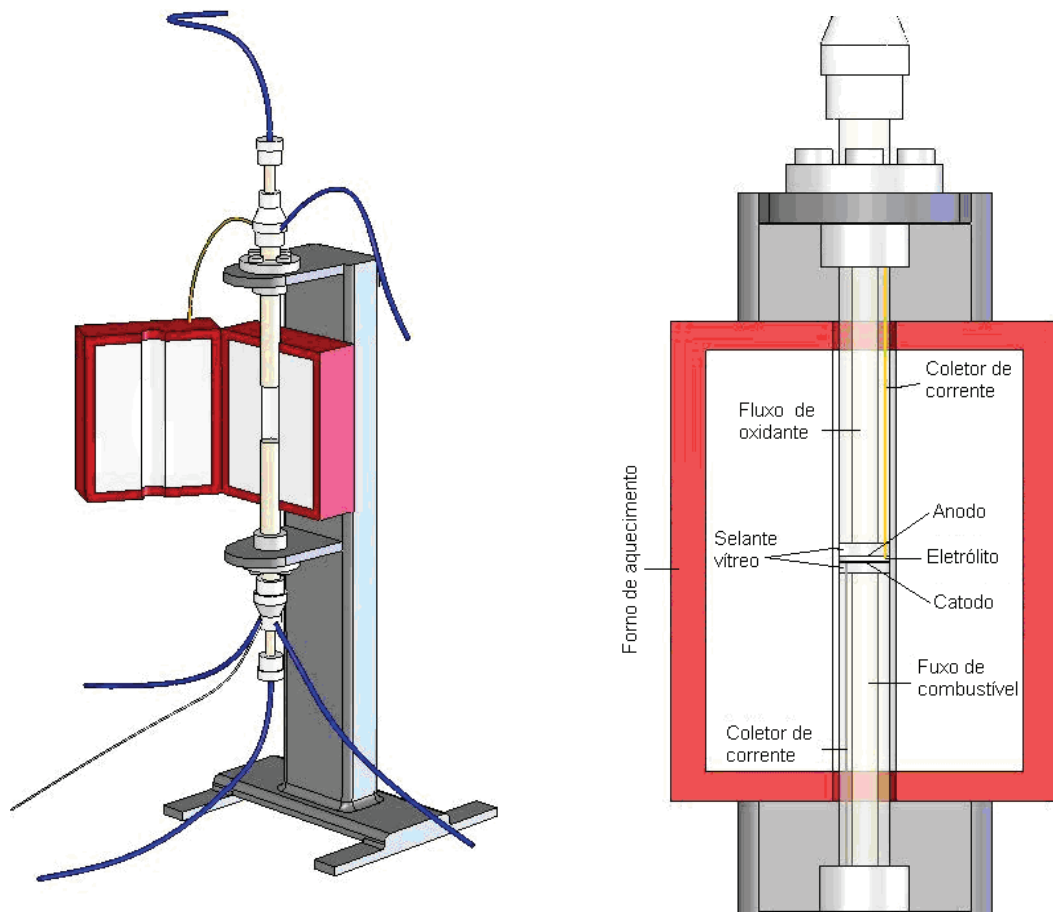


Figura 15: Arranjo experimental do reator para operação de PaCOS unitária com controle dos fluxos de oxidante e de combustível.

A bancada dispõe de forno que pode atingir 1200°C, tubulação e distribuição de gases, controladores de fluxo digital marca MKS, potenciostato/galvanostato, multímetro digital marca Agilent de 6 ½ dígitos e uma seqüência de cargas resistivas que podem variar de 1,2 Ω a 10,26 M Ω .

As PaCOS foram alimentadas com H₂ ou CH₄ umidificados no compartimento do anodo e O₂ no compartimento do catodo e testadas a 950°C. A montagem do aparato de testes foi realizada de acordo com as seguintes etapas: centralização da PaCOS sobre os tubos de alimentação de gases; vedação com anéis de pirex com 0,3mm de espessura para garantir estanqueidade aos gases; teste de estanqueidade após aquecimento a 700°C; coleta de corrente por fios de Pt colocados no catodo e no anodo.

5. Resultados e discussões

5.1. Caracterização dos óxidos cerâmicos

5.1.1 Análise térmica (TG e DTA)

As curvas termogravimétricas TG/DTA dos géis precursores dos óxidos LAO, LAMO e LSAO estão indicados nas Figuras 16 a 18. A decomposição das massas dos sistemas mostrou comportamento semelhante entre eles. Perdas de massa em temperaturas inferiores a 200°C podem ser associadas a evaporação e perda de água e gases adsorvidos na superfície dos pós (T_1), em temperaturas na faixa de, aproximadamente, 150 – 350°C as perdas podem ser devidas a eliminação de água adsorvida nos poros dos pós (T_2), acima destas temperaturas as perdas de massa estão associadas à eliminação de matéria orgânica e carbonáceos (T_3 a T_f) e por fim a temperatura final (T_f) mostra a formação do óxido. Os óxidos LAO e LAMO apresentaram quatro etapas de decomposição enquanto o LSAO apresentou cinco etapas, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados das análises TG/DTG para as etapas de decomposição.

| Amostra | T_1(°C) | T_2(°C) | T_3(°C) | T_4(°C) | T_f(°C) | % Massa remanescente |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| LAO | 23 -150 | 150-356 | 356-504 | | 504-848 | 8,2 |
| LSAO | 23 -155 | 155-292 | 292-330 | 330-458 | 458-839 | 10,7 |
| LAMO | 23 -164 | 164 -280 | 280-451 | | 451-812 | 11,7 |

Os géis de todos os óxidos apresentaram elevada perda de massa, principalmente até T_2 , devido à grande quantidade de água contida nos géis. Na Figura 16 são observadas perdas de massa acentuadas acompanhadas por pequenas variações endotérmicas e exotérmicas até temperaturas próximas a 350°C; tais perdas

correspondem a aproximadamente 75% do peso da amostra. O mesmo comportamento é observado nas Figuras 17 e 18 que mostram perdas de massa de aproximadamente 55% até as temperaturas de 290°C e 270°C, respectivamente. Para o óxido LAO é observada, na faixa de temperatura correspondente a T_3 (356 – 504°C), uma intensa variação exotérmica acompanhada por uma perda de peso em torno de 15%. Também pode ser observada uma fraca variação exotérmica próxima a 800°C. O óxido se torna estável com relação às perdas de peso a 848°C.

O óxido LAMO apresentou forte variação exotérmica entre 270 e 280°C acompanhada por uma perda de peso de 22%. Outras duas variações exotérmicas podem ser observadas a 370 e 415°C com perda de 3%. A 800°C ocorre uma fraca reação exotérmica, a partir daí o óxido se torna estável com relação às perdas de peso e reações entálpicas. Já no óxido LSAO uma intensa reação exotérmica acompanhada de uma perda de peso em torno de 15% ocorre entre 292 e 330°C. Da mesma forma, porém menos acentuadamente, a 440°C a reação exotérmica é acompanhada por uma perda de 4%. Outra pequena reação exotérmica ocorre a 840°C e a partir desta temperatura o óxido torna-se estável.

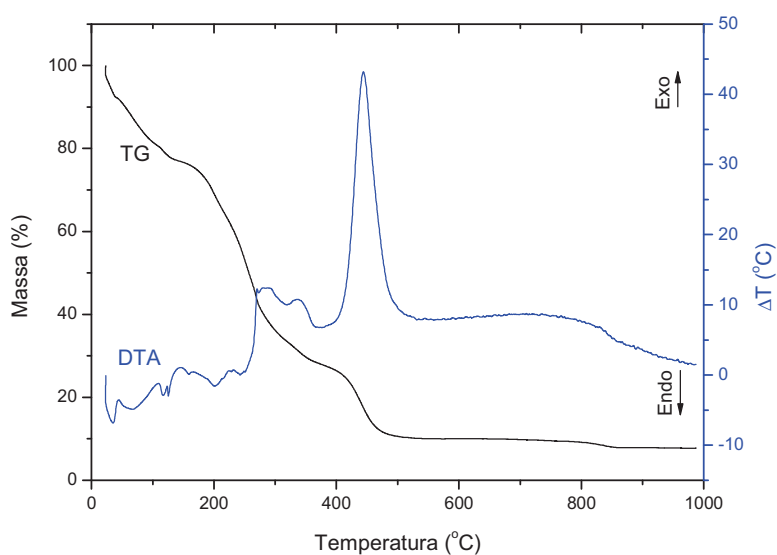


Figura 16: Curvas TG/DTA do gel precursor do óxido LAO.

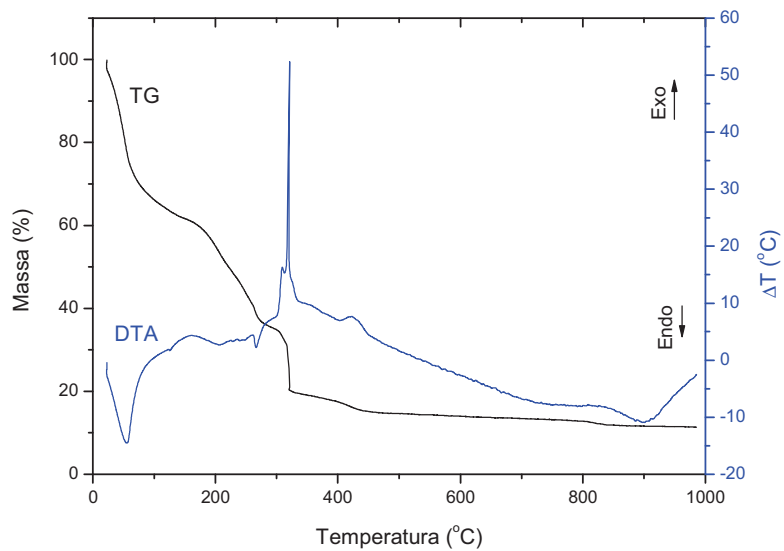


Figura 17: Curvas TG e DTA do óxido LSAO.

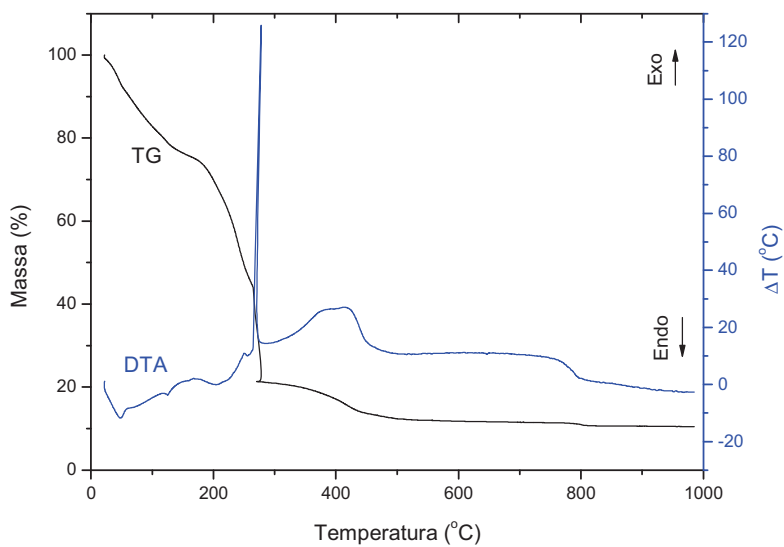


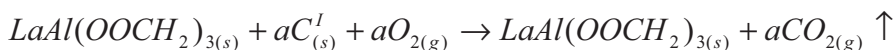
Figura 18: Curvas TG e DTA do óxido LAMO.

Estudos relatam que a substituição parcial das perovskitas LaMO_3 , onde M pode representar elementos como Al, Mn, etc. no sitio do La por íons metálicos Sr, em quantidades inferiores a 60% em mol não afetam significativamente as reações entálpicas da perovskita [29], o que fica evidenciado nas Figuras 17 e 18, que apresentam variações exotérmicas em temperaturas muito próximas.

YU *et al.* [61] estudaram o efeito do pH pela adição de NH_4OH no comportamento térmico dos pós de LaAlO_3 preparados pelo método citrato e obtiveram para $\text{pH}=7$ perdas de peso elevadas em temperaturas inferiores a 350°C , resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho.

A adição de NH_4OH nas soluções precursoras leva à formação de nitrato de amônio NH_4NO_3 e citrato de amônio $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, que em temperaturas próximas a 350°C sofrem oxidação produzindo gases e liberando calor, conforme observado nas Figuras 16 a 18, resultando na decomposição do sólido precursor $\text{LaAl}(\text{OOCH}_2)_3$ e formação do $\text{LaAlO}_{3-x-y}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2y(s)}$. Em temperaturas próximas a 650°C os grupos hidroxila e parte dos carbonáceos são removidos levando à formação do $\text{LaAlO}_{3-x}(\text{CO}_3)_x(s)$. Somente em temperaturas superiores a 780°C ocorre a remoção de todos os grupos carbonáceos dando origem ao $\text{LaAlO}_3(s)$. As reações químicas envolvidas na formação dos LaAlO_3 estão mostradas abaixo [61].

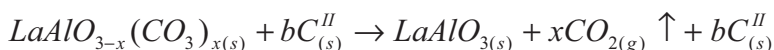
Etapa 1: (temperaturas : $350 - 480^\circ\text{C}$) :



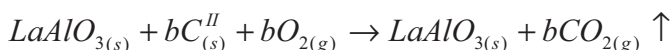
Etapa 2: (temperaturas : $480 - 640^\circ\text{C}$) :



Etapa 3: (temperaturas : $640 - 750^\circ\text{C}$) :

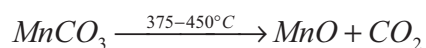
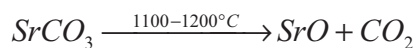


Etapa 4: (temperaturas : $750 - 830^\circ\text{C}$) :



Onde $C_{(s)}^I$ são os carbonáceos formados em temperaturas inferiores a 350°C , pela oxidação e/ou decomposição dos excessos de ácido cítrico e grupos hidroxilas no complexo citrato-metal do precursor seco e $C_{(s)}^{II}$ ocorre devido à oxidação incompleta do $\text{LaAl}(\text{OOCH}_2)_{3(s)}$ em temperaturas inferiores àquelas da etapa 4.

Segundo BUKHTIYAROVA *et al.* [62], que estudaram o efeito das condições de sinterização em amostras de $Sr_{0,8}La_{0,2}Mn_2Al_{10}O_{19}$, $LaMn_2Al_9O_{18}$, $LaMnAl_{10}O_{18}$ e $SrFeMnAl_{10}O_{19}$, a decomposição dos carbonatos de Sr e Mn ocorrem em temperaturas bastante diferentes, mostrados nas reações que seguem:



Na Figura 18, provavelmente durante a decomposição dos $MnCO_3$ que ocorrem na faixa de temperatura T_3 , há oxidação do MnO para Mn_2O_3 . Tal efeito foi reportado por BUKHTIYAROVA *et al.* [62] em temperaturas próximas a $600^\circ C$ e a decomposição do $SrCO_3$ das mostras contendo Sr foi observada na faixa de temperaturas entre 895 e $950^\circ C$. Neste trabalho tal efeito pode ter ocorrido em temperaturas próximas a $840^\circ C$, conforme pode ser observado na Figura 17.

A cinética de cristalização das amostras foi avaliada a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$. Para todas as amostras, a temperatura de cristalização foi próxima a $800^\circ C$, comportamento similar ao obtido por CHIA LIANG *et al.* [63], que realizaram experimentos com diferentes taxas de aquecimento e observaram que ocorre um deslocamento dos picos exotérmicos para regiões de maior temperatura quando a taxa de aquecimento é aumentada. Esse fenômeno sugere um reagrupamento dos íons metálicos La e Al dentro da rede cristalina para temperaturas mais elevadas, quando a taxa de aquecimento é aumentada.

5.1. 2. Estrutura cristalina por Difração de raios X

Nas Figuras 19 a 27 são mostrados os difratogramas de raios X dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em 600 , 700 , 800 , e $900^\circ C$ por 2h e $1200^\circ C$ por 1h.

No difratograma da Figura 19, óxido LAO, observa-se que a $600^\circ C$ há indícios da formação da estrutura perovskita em $2\theta \sim 23,5^\circ$ já para o óxido LAMO, Figura 25, tal formação só pode ser observada a $700^\circ C$. A presença de fases secundárias e a

confirmação da estrutura perovskita foram obtidas por comparação com padrões contidos no banco de dados PCPDF (ICDD, 1996).

No difratograma da Figura 19 observa-se que a 600°C o óxido apresenta características amorfas enquanto que a 700°C ocorre a formação da fase LaAlO_3 com estrutura perovskita romboédrica, porém com baixa cristalinidade, conforme dados obtidos pelo refinamento realizado pelo método de Rietveld. Nas temperaturas subseqüentes, 800 e 900°C a cristalinidade do óxido aumenta e no difratograma são observados picos correspondentes à fase única LaAlO_3 com estrutura perovskita romboédrica com maior intensidade. O mesmo é observado na Figura 20 após o óxido ter sido tratado termicamente a 1200°C. Também não foram identificadas pelo método de Rietveld, Figura 21, a eventual presença de fases secundárias diferentes daquelas já citadas. Os resultados dos difratogramas confirmam o pico exotérmico da Figura 16 na faixa de temperatura entre 700 e 800°C que pode ser atribuído à formação da fase LaAlO_3 com estrutura cristalina romboédrica. Não são observadas mudanças de aspecto dos picos de difração o que indica que a amostra não apresenta transições cristalinas. O aumento da temperatura de calcinação do óxido LAO aumenta a intensidade dos picos dos difratogramas, o que pode ser justificado pelo coalescimento das partículas.

XU *et al.* [37] sintetizaram LaAlO_3 utilizando ácido etilenodiamino tetra-acético como complexante e obtiveram, após tratamento térmico a 800°C fase única LaAlO_3 com estrutura perovskita romboédrica. Após tratamentos térmicos em temperaturas maiores, 900 e 1000°C, eles não observaram novas fases e nem qualquer alteração na estrutura daquela já existente. Comportamento semelhante, inclusive para as amostras tratadas a 1200°C, Figura 20, foi observado neste trabalho. Já KAKIHAMA e OKUBO [64] produziram LaAlO_3 com estrutura perovskita romboédrica após tratamento térmico a 700°C por 8h e 750°C por 2h. No presente trabalho tal fase foi obtida após tratamento térmico a 700°C por 2h.

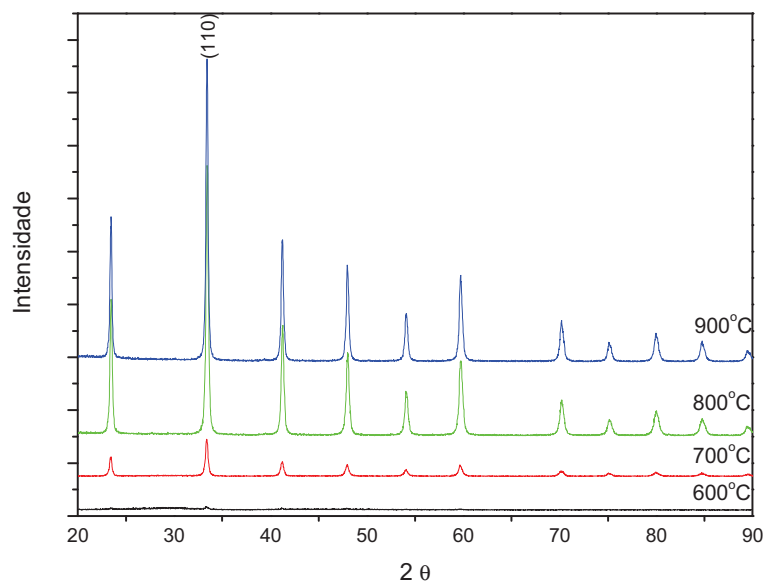


Figura 19: Difratoograma de raios X do óxido LAO calcinado a 600, 700, 800 e 900°C por 2h.

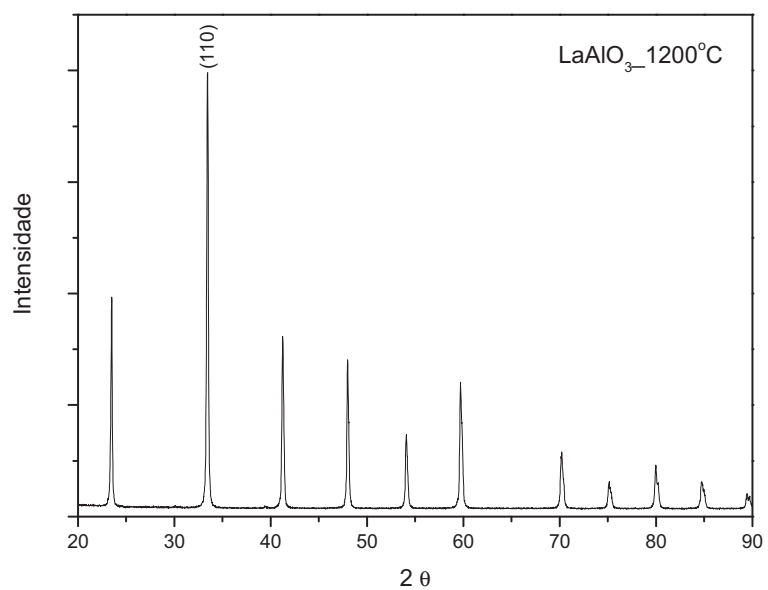


Figura 20: Difratoograma de raios X do óxido LAO tratado termicamente a 1200°C por 1h.

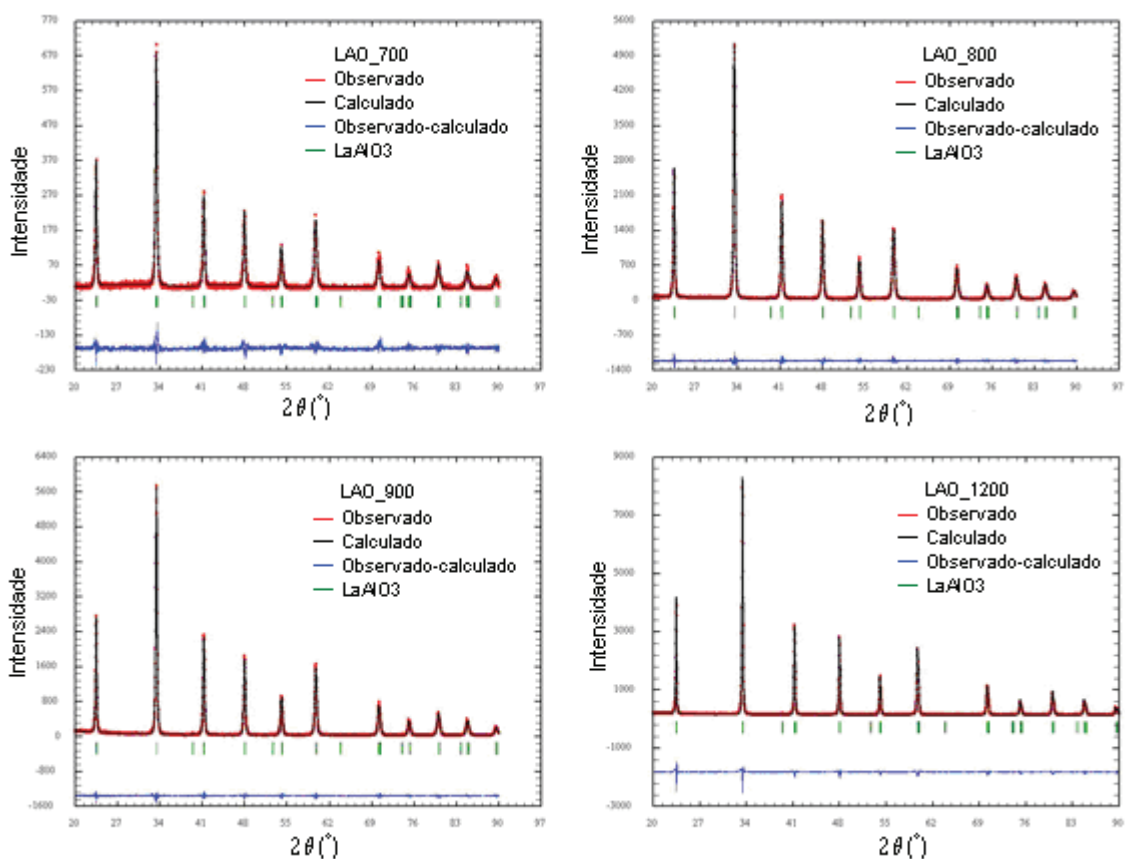


Figura 21: Padrão de difração calculado e observado para o óxido LAO tratado a: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C por 2h e (d) 1200°C por 1h.

Na Figura 22, observa-se que a 600°C a amostra está completamente amorfa. Já a 700°C observa-se a formação de fase única LaAlO₃ com estrutura perovskita romboédrica e baixa cristalinidade. Nas temperaturas de 800 e 900°C a intensidade do difratograma aumenta devido ao aumento da cristalinidade da amostra e não é observada mudança na estrutura da amostra. O mesmo foi observado no difratograma da Figura 23 e no refinamento realizado pelo método de Rietveld, Figura 24.

Segundo Q.X.FU *et al.* [29] durante a decomposição das LaMnO₃ parcialmente substituídas por Sr no sítio do La alguns produtos como, por exemplo, (La, Sr)₂MnO₄, MnO, La₂O₃ e SrMnO₃ tem sido observados. Eles observaram a formação do (La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,94}AlO₃ após calcinação a 1000°C por 20h sob atmosfera ar/4 %H₂. O que não foi observado no presente trabalho e pode ser justificado pelo fato de que a decomposição dos produtos para uma composição específica depende do conteúdo de dopante, neste caso Sr, e também das condições experimentais.

CHEN e FUNG [35] sintetizaram, por reação no estado sólido, LaAlO_3 com diferentes quantidades de dopante Sr e não detectaram fase do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_3$ para dopagens inferiores a 20% mol de SrO. Tal fase só foi obtida com dopagem em torno de 30% mol de Sr indicando que a solubilidade do SrO no LaAlO_3 está entre 20 e 30% legitimando a não existência de fases que contenham Sr nos difratogramas aqui apresentados, muito embora dados qualitativos obtidos por fluorescência de raios X indiquem a presença de Sr.

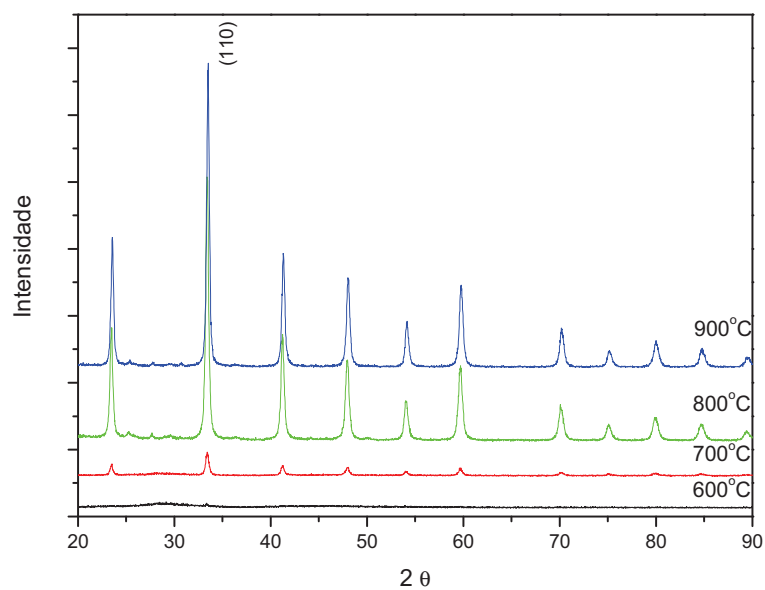


Figura 22: Difratograma de raios X do óxido LSAO calcinado a 600,700,800 e 900°C por 2h.

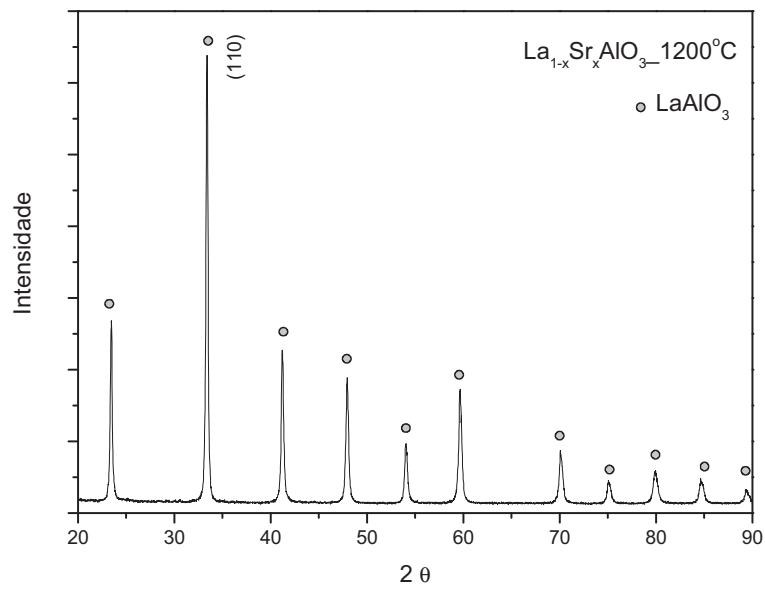


Figura 23: Difratoograma de raios X do óxido LSAO tratado termicamente a 1200°C por 1h.

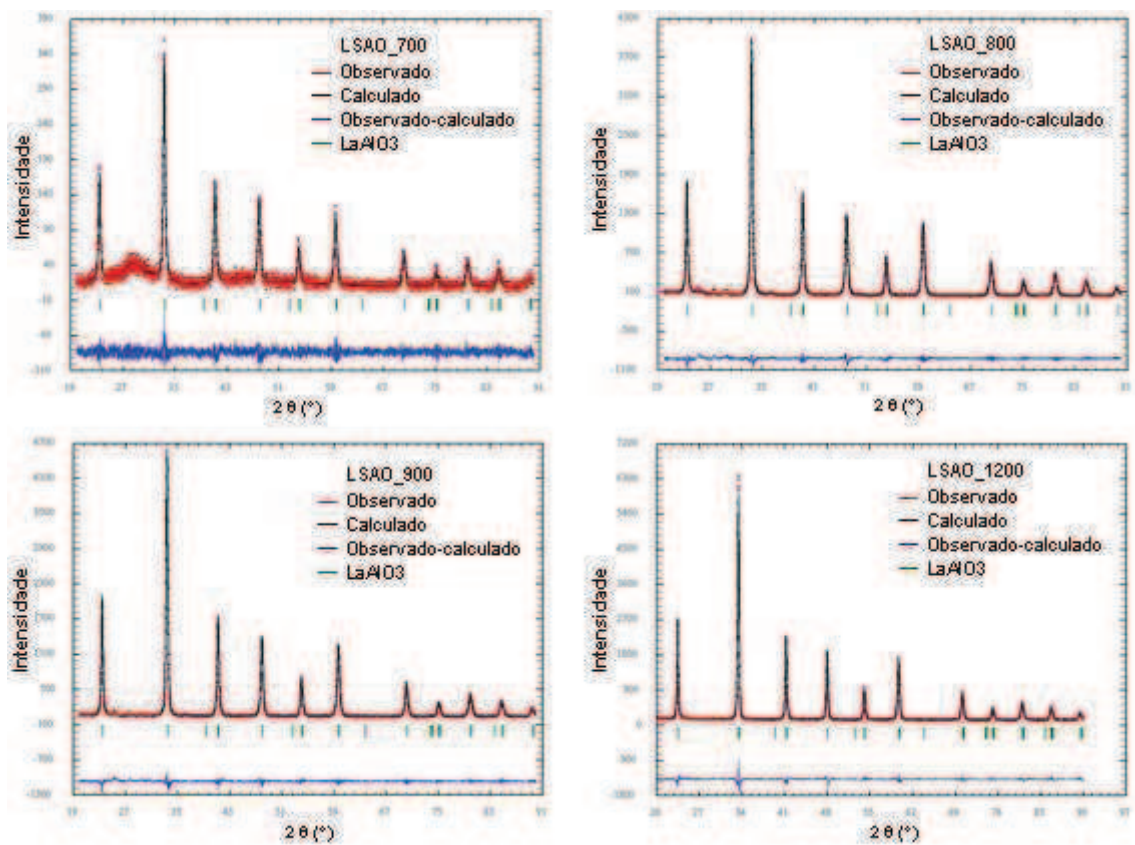


Figura 24: Padrão de difração calculado e observado para o óxido LSAO tratado a: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C por 2h e (d) 1200°C por 1h.

O óxido LAMO, cujos difratogramas estão mostrados nas Figuras 25 e 26, apresentaram estrutura perovskita romboédrica após tratamento térmico em diferentes temperaturas, 700, 800, 900 e 1200°C. Observa-se nos difratogramas e nos padrões de difração calculados pelo método de Rietveld, Figura 27, que há formação de fase única LaAlO_3 em todas as temperaturas de tratamento, não sendo observadas fases intermediárias correspondentes a $\text{LaAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ou qualquer outra que contenha Mn como, por exemplo, MnO. A intensidade dos picos aumenta com o aumento da temperatura como era esperado devido ao crescimento da cristalinidade da amostra causado pelo coalescimento das partículas. Q. X. FU *et al.* [29] também não observaram a formação de compostos que contivessem Mn em temperaturas e tempos de tratamento inferiores a 800°C e 12h.

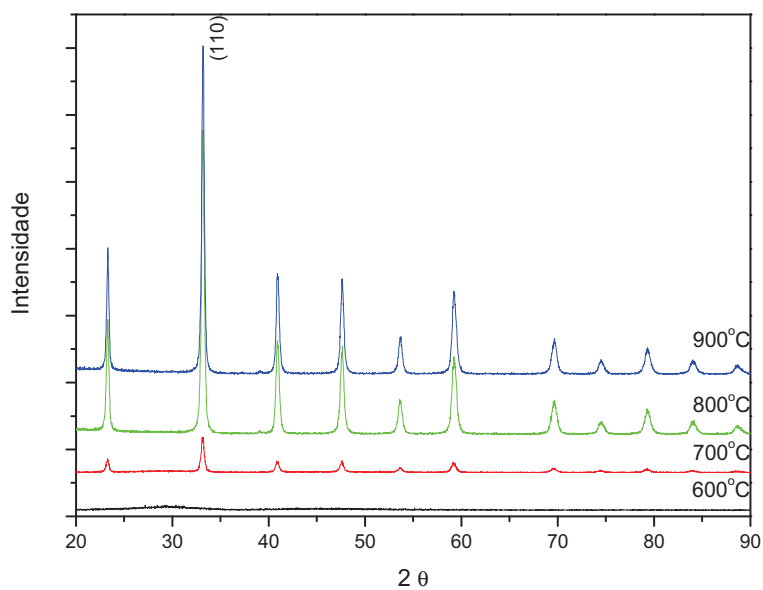


Figura 25: Difratograma de raios X do óxido LAMO calcinado a 600, 700, 800 e 900°C por 2h.

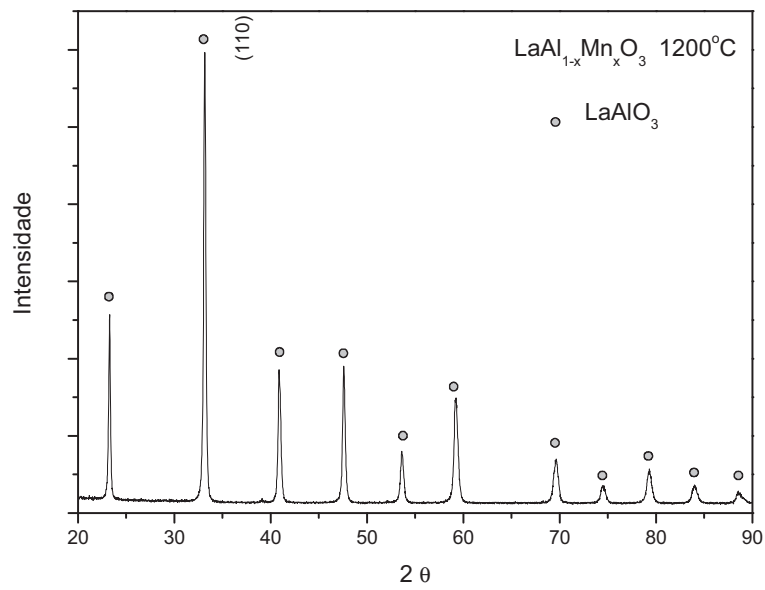


Figura 26: Difratoograma de raios X do óxido LAMO tratado termicamente a 1200°C por 1h.

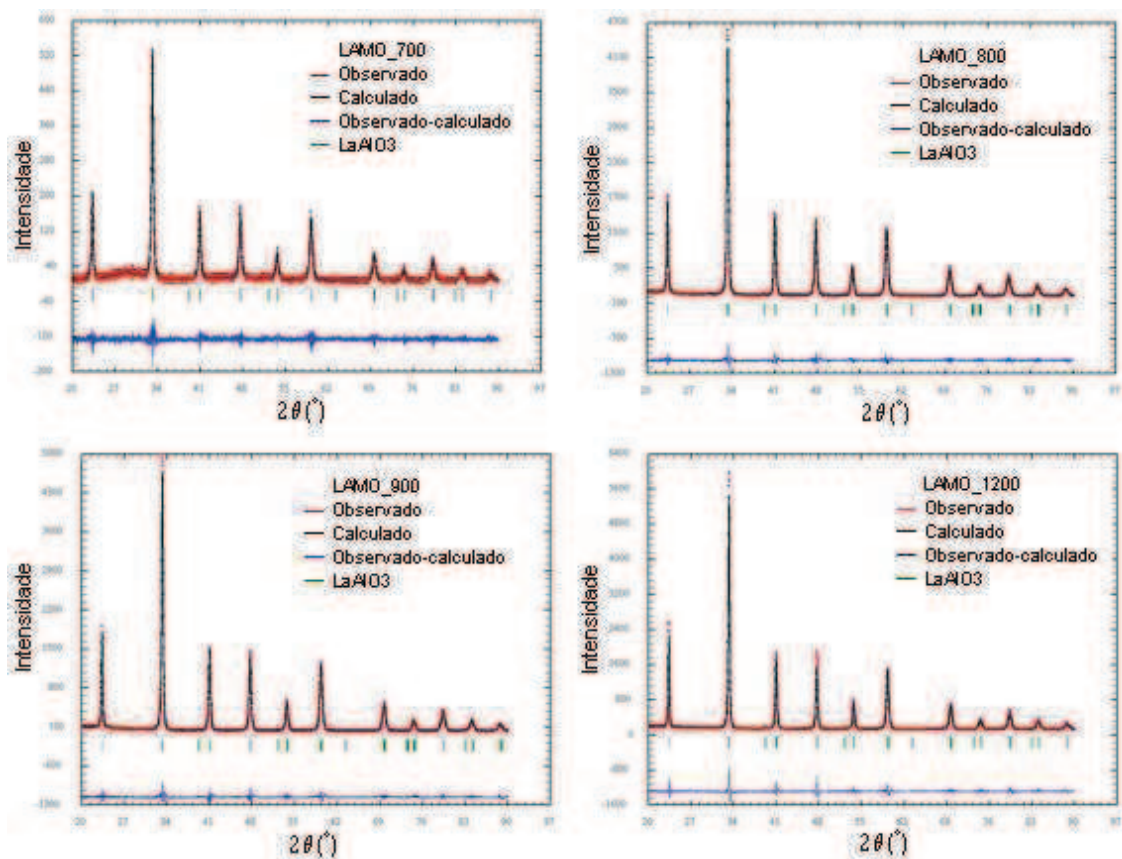


Figura 27: Padrão de difração calculado e observado para o óxido LAMO tratado a: (a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C por 2h e (d) 1200°C por 1h.

Segundo CULLITY [52] o coalescimento das partículas pode ser verificado calculando o diâmetro médio do cristalito utilizando a Equação 30, muito embora tal cálculo possa não servir para verificar o tamanho real do cristalito devido à possibilidade de existência de aglomerados e nem tão pouco represente o tamanho de partículas. Na Tabela 8 são listados os diâmetros médios dos cristalitos dos óxidos LAO, LSAO e LAMO tratados em diferentes temperaturas. Uma representação gráfica dos diâmetros médios dos cristalitos em função das temperaturas de tratamento também é mostrada na Figura 28. Tais dados foram obtidos através da análise por difração de raios X e da Equação 30 para o plano cristalino (110). Como esperado, o tamanho médio do cristalito aumenta com a elevação da temperatura de calcinação. O óxido LAO apresenta maiores valores de tamanho médio do cristalito enquanto que os óxidos LSAO e LAMO possuem valores menores e muito próximos. Esta observação pode estar associada a atividade dos dopantes Sr e Mn na estrutura da perovskita. O óxido LAMO apresentou valores ligeiramente inferiores comparado com o óxido LSAO o que pode ser atribuído a oxidação dos íons Mn^{+3} e Mn^{+4} ou a redução das forças eletrostáticas devido ao aparecimento de vacâncias aniônicas, fatores que reduzem o tamanho das células unitárias [57].

Tabela 8: Tamanho médio do cristalito (nm) dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas.

| Amostra | Temperatura de Calcinação (°C) | Tamanho médio do cristalito D_{hkl} (nm) |
|---------|--------------------------------|--|
| LAO | 700 | 47 |
| LAO | 800 | 48 |
| LAO | 900 | 57 |
| LAO | 1200 | 70 |
| LSAO | 700 | 36 |
| LSAO | 800 | 40 |
| LSAO | 900 | 45 |
| LSAO | 1200 | 57 |
| LAMO | 700 | - |
| LAMO | 800 | 41 |
| LAMO | 900 | 45 |
| LAMO | 1200 | 52 |

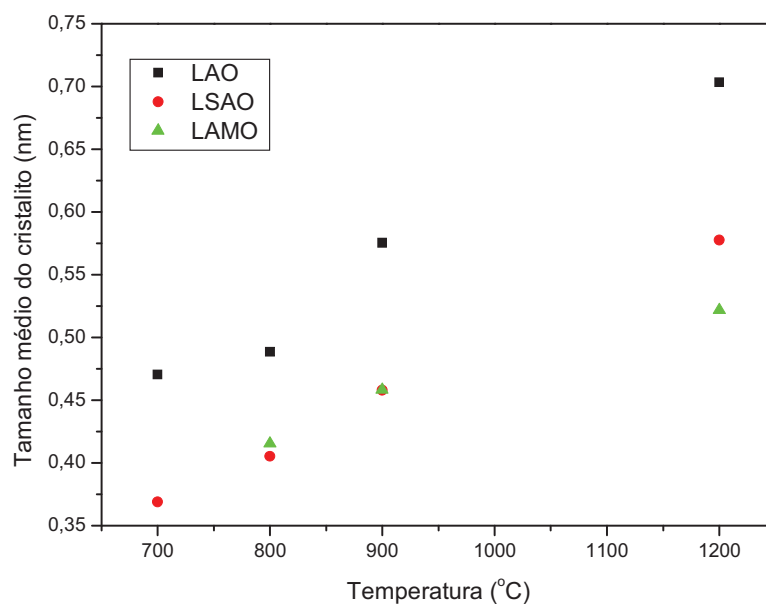


Figura 28: Tamanho médio do cristalito em função da temperatura de calcinação.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do refinamento pelo método de Rietveld (fase, sistema cristalino, parâmetros de rede e resíduos) das estruturas

cristalinas mostradas nos difratogramas de raios X dos óxidos LAO, LSAO e LAMO tratados em diferentes temperaturas. A partir dos dados reportados na Tabela 9, pode-se observar que os parâmetros de rede dos óxidos estão em concordância com os do padrão LaAlO_3 (JCPDF 310022). Também não foram observadas variações significativas entre os parâmetros de rede do óxido intrínseco e dos dopados com pequenas quantidades de Sr ou Mn. Os valores dos desvios padrões dos parâmetros de rede calculados com relação aos observados foram na faixa de 0,2 a 2,4% para os parâmetros de rede a e b e de 2,4 a 7,4% para c . Analisando o volume das células unitárias observou-se uma pequena variação no volume do óxido LAO em relação aos óxidos LSAO e LAMO, aumentando com a inserção dos dopantes em torno de 0,2% e 2% quando foram adicionados Sr e Mn, respectivamente. Isto pode ser devido ao maior raio iônico do elemento dopante em relação ao elemento que ele está substituindo parcialmente, o que induz uma diminuição no volume da célula unitária. Os índices R_{wp} e S foram satisfatórios, o que indica o sucesso dos refinamentos.

Tabela 9: Composição de fase dos óxidos LAO, LSAO e LAMO.

| Amostra | Temperatura (°C) | Fase | Sistema cristalino (α, β, γ) | Parâmetros de rede a, b, c (Å) | Volume da célula (cm ³) | R _{wp} | S |
|---------------------|------------------|--------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-------|
| LAO | 700 | LaAlO ₃ | Hexagonal ^[65] $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3656 c=13,1104 | 326,87 | 32,1 | 1,386 |
| LAO | 800 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3622 c=13,1244 | 326,80 | 12,1 | 1,255 |
| LAO | 900 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3609 c=13,1260 | 326,69 | 12,2 | 1,265 |
| LAO | 1200 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3620 c=13,1141 | 326,53 | 10,6 | 1,363 |
| LSAO | 700 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3663 c=13,1219 | 327,24 | 45,4 | 1,379 |
| LSAO | 800 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3674 c=13,1344 | 327,69 | 14,9 | 1,648 |
| LSAO | 900 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3672 c=13,1350 | 327,68 | 14,8 | 1,676 |
| LSAO | 1200 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3651 c=13,1172 | 326,98 | 12,0 | 1,046 |
| LAMO | 700 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,4048 c=13,2350 | 334,8199 | 38,7 | 1,40 |
| LAMO | 800 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3966 c=13,1999 | 332,9194 | 14,9 | 1,677 |
| LAMO | 900 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3974 c=13,2042 | 333,1292 | 14,3 | 1,776 |
| LAMO | 1200 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,3988 c=13,2132 | 333,5335 | 12,3 | 1,017 |
| Padrão JCPDF 310022 | | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$ | a=b=5,364 c=13,11 | 326,67 | - | - |

5.1.3 Fluorescência de raios X

Os valores calculados e experimentais para os elementos químicos presentes nos óxidos LAO, LSAO e LAMO estão mostrados na Tabela 10. Nela encontram-se os valores teóricos calculados em mol, os valores calculados em percentagem peso/peso

e os valores experimentais em percentagem peso/peso (%p/p) determinados pelo uso do equipamento de fluorescência de raios X.

Os valores experimentais quantitativos dos elementos de cada amostra (%p/p) foram calculados considerando que a soma das porcentagens de todos os elementos encontrados na leitura por fluorescência de raios X totaliza 100% do conteúdo de elementos químicos da amostra. O oxigênio não foi considerado nos cálculos em questão.

Tabela 10: Teor dos elementos químicos presentes nos óxidos. Calculados para os óxidos tratados a 900°C.

| Amostras | Teor dos Elementos Químicos | | | | | | | |
|----------|-----------------------------|-----|-----|-----|------------------|------|------|------|
| | Calculado (mol) | | | | Calculado (%p/p) | | | |
| | La | Al | Sr | Mn | La | Al | Sr | Mn |
| LAO | 1 | 1 | - | - | 138,9 | 27 | - | - |
| LSAO | 0,8 | 1 | 0,2 | - | 111,1 | 27 | 17,5 | - |
| LAMO | 1 | 0,7 | - | 0,3 | 138,9 | 18,9 | - | 16,5 |

Tabela 11: Teor dos elementos químicos presentes nos óxidos. Determinados experimentalmente para os óxidos tratados a 900°C.

| Amostras | Teor dos Elementos Químicos | | | | | | | |
|----------|-------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------------|------|-----|-----|
| | Determinado experimentalmente (mol) | | | | Determinado experimentalmente (% p/p) | | | |
| | La | Al | Sr | Mn | La | Al | Sr | Mn |
| LAO | 0,607 | 0,585 | - | - | 84,2 | 15,7 | - | - |
| LSAO | 0,715 | 0,525 | 0,348 | - | 79,5 | 14,2 | 6,1 | - |
| LAMO | 0,61 | 0,518 | - | 0,315 | 84,8 | 9,8 | - | 5,2 |

Para todos os óxidos os valores listados na Tabela 11 não totalizam 100% devido à presença de pequena quantidade de impurezas. Todas as amostras apresentaram Zr, que pode ter sido oriundo do processo de moagem, causado pelo desgaste dos corpos moedores de Zr. Além deste, no catalisador LAMO foram

detectadas quantidades pequenas de Dy, da ordem de 0,2% em peso, e de Cr, cerca de 0,1% em peso, que podem ser considerados impurezas presentes nos reagentes.

Comparando as Tabelas 10 e 11 observa-se que o óxido LAO foi o que apresentou menor desvio do valor calculado em relação ao experimental, ou seja, os teores dos elementos químicos obtidos experimentalmente apresentaram uma relação muito próxima à equimolar calculada. Para todos os óxidos os valores experimentais apresentam desvio com relação aos calculados, o que pode ser atribuído a higroscopicidade dos reagentes, ou seja, à tendência que eles têm em absorver água. A fim de minimizar essa diferença os reagentes e seus solubilizadores devem ser adicionados em quantidade exata àquela calculada estequiometricamente.

5.1.4 Área Superficial Específica (BET)

A área superficial específica e o volume de poros dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas 700, 800 e 900°C por 2h, são mostrados na Tabela 12.

Os óxidos LAO calcinados a 700°C, 800 e 900°C apresentaram área superficial específica de 18, 15 e 11m²g⁻¹, na devida ordem. Os resultados obtidos foram elevados quando comparados com os obtidos por ZHONG-TIAN *et al.* [40], que produziram LaAlO₃ pelo método de combustão e obtiveram valor de área superficial de 11m²g⁻¹ para a amostra calcinada a 700°C por 2h. Já KAKIHANA *et al.* [64] sintetizaram LaAlO₃ pelo método de complexação com citrato e obtiveram valores de área superficial da ordem de 13 a 16m²g⁻¹ após calcinações a 700°C por 8h e 750°C por 2h, respectivamente.

Os óxidos LSAO calcinados a 700, 800 e 900°C apresentaram valores de área superficial específica igual a 23, 22 e 16m²g⁻¹, respectivamente. Enquanto que para os óxidos LAMO tratados nas mesmas condições que os anteriores, os valores de área específica foram de 23, 17e 12m²g⁻¹, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que os óxidos sintetizados neste trabalho possuem área

específica concordante com os demais materiais com estrutura do tipo perovskita preparados por esse método.

Na Figura 29 e Tabela 12 observa-se um decréscimo no valor da área específica quando se aumenta a temperatura de tratamento das amostras, o que está de acordo com o esperado e pode ser atribuído ao coalescimento das partículas com o aumento da temperatura, confirmando os dados mostrados nas Tabelas 8 e 13. Também é observado que os óxidos LSAO apresentam maior área superficial quando comparados com os outros dois.

Comparando os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros a atividade catalítica dos materiais se beneficia com o aumento da área superficial, maior volume e menor diâmetro médio de poros [66]. Os valores para área específica obtidos neste trabalho são relativamente altos para o método de síntese utilizado em comparação com os da literatura.

Tabela 12: Área específica e o volume de poros dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas por 2h.

| Amostra | Temperatura (°C) | Área Específica (m².g⁻¹) | Volume de poros (cm³. g⁻¹) |
|----------------|-------------------------|---|---|
| LAO | 700 | 18 | 0,000850 |
| LAO | 800 | 15 | 0,000705 |
| LAO | 900 | 11 | 0,000661 |
| LSAO | 700 | 23 | 0,001038 |
| LSAO | 800 | 22 | 0,000880 |
| LSAO | 900 | 16 | 0,000774 |
| LAMO | 700 | 23 | 0,001169 |
| LAMO | 800 | 17 | 0,000745 |
| LAMO | 900 | 12 | 0,000689 |

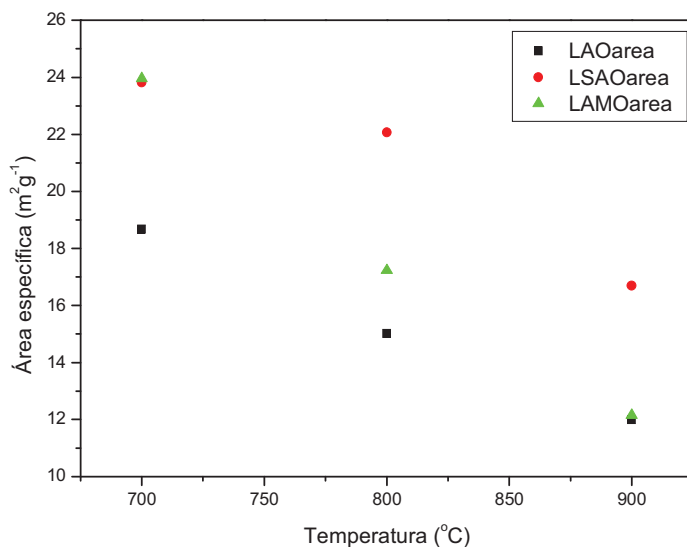


Figura 29: Variação da área específica em função da temperatura para os óxidos LAO, LSAO e LAMO.

5.1.5 Tamanho de partícula (Malvern)

As distribuições de tamanhos de partículas dos óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados a 700°C realizadas pela técnica de difração a laser são mostradas nas Figuras 30 a 32.

Na Figura 30, curva de distribuição granulométrica do óxido LAO, observam-se dois picos centrados em aproximadamente 15 e 60µm, característicos de uma distribuição bimodal, o que indica a presença de aglomerados na amostra em estudo. O diâmetro médio de partículas calculado foi de aproximadamente 30µm para D_{50} (50% das partículas) e de 100µm para D_{90} (90% das partículas).

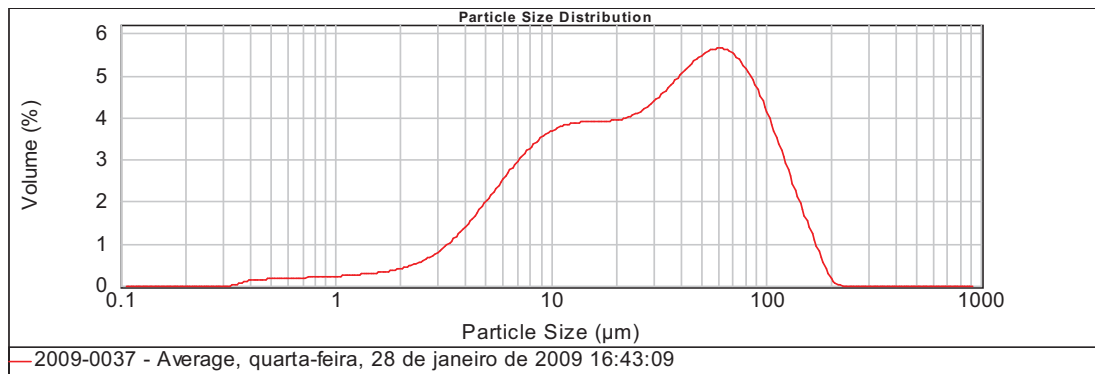


Figura 30: Distribuição granulométrica das partículas do óxido LAO calcinado a 700°C por 2h.

A curva de distribuição granulométrica do óxido LSAO é mostrado na Figura 31, onde são observadas duas faixas de distribuição (características de uma distribuição bimodal) com picos em 9 e 30µm. O diâmetro médio de partículas calculado foi de 18µm para D_{50} e 60µm para D_{90} .

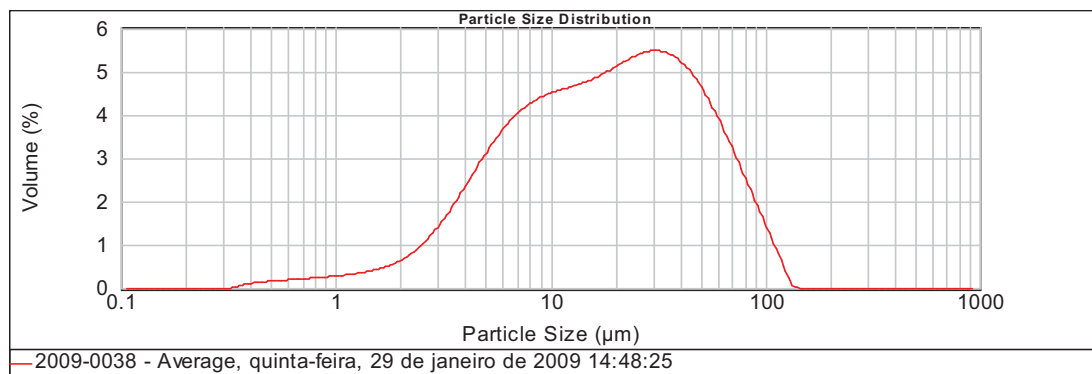


Figura 31: Distribuição de tamanho de partículas do óxido LSAO calcinado a 700°C por 2h.

A curva de distribuição granulométrica do óxido LAMO, mostrada na Figura 32, apresenta pico único (comportamento unimodal) centrado em 20µm. O diâmetro médio de partículas calculado foi de 19µm para D_{50} e de 75µm para D_{90} .

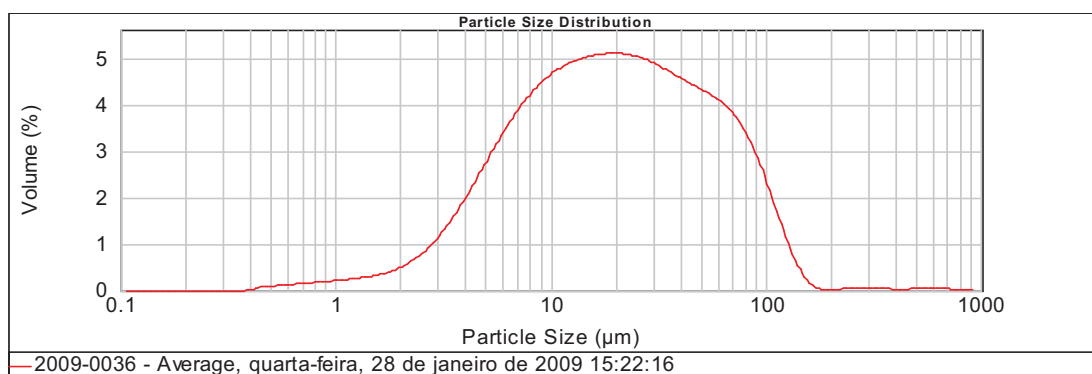


Figura 32: Distribuição de tamanho de partículas do LAMO calcinado a 700°C por 2h.

O tamanho médio de partículas dos óxidos LAO, LSAO e LAMO tratados a 700, 800 e 900°C calculado utilizando os valores obtidos para área específica por BET e a Equação 31 são mostrados na Tabela 13.

Os resultados obtidos para o tamanho médio das partículas nos dois métodos empregados foram bastante diferentes. Embora o método de difração a laser seja um método bastante confiável, uma má dispersão das partículas durante a preparação das amostras para análise pode ter mascarado o resultado devido à presença de aglomerados oriundos dos processos de síntese e calcinação. Os valores calculados para o tamanho médio de partículas por BET foram semelhantes aos tamanhos médios dos cristalitos, Tabela 8, calculados pela fórmula de Debye Scherrer.

Tabela 13: Tamanho médio de partículas calculado fazendo uso da equação de BET para os óxidos LAO, LSAO e LAMO calcinados em diferentes temperaturas.

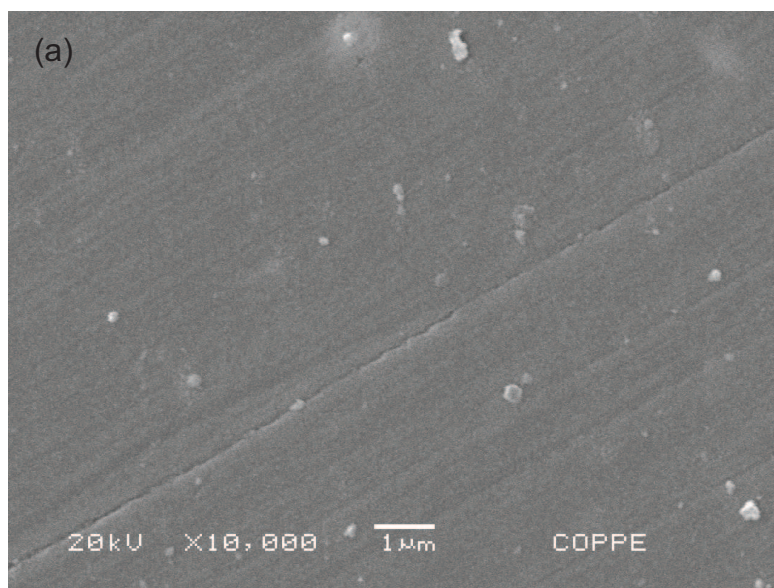
| Amostra | Temperatura (°C) | Tamanho médio de partículas D_{BET} (nm) |
|---------|------------------|--|
| LAO | 700 | 54 |
| LAO | 800 | 68 |
| LAO | 900 | 85 |
| LSAO | 700 | 42 |
| LSAO | 800 | 46 |
| LSAO | 900 | 61 |
| LAMO | 700 | 42 |
| LAMO | 800 | 59 |
| LAMO | 900 | 84 |

O tamanho médio das partículas dos óxidos calculado por BET, Tabela 13, para temperaturas de 700°C e tempo de tratamento de 2h foi de 42 a 54nm. Comparando esses resultados com os obtidos por TIAN *et al.* [40], que produziram perovskitas $LaAlO_3$ e obtiveram tamanhos na ordem de 78 a 100nm para as mesmas condições de tratamento térmico, pode-se dizer que eles são bastante coerentes. Os mesmos pesquisadores [67] produziram nanopartículas esféricas de $LaAlO_3$ utilizando

o processo de microemulsão reversa e obtiveram partículas com tamanhos médios de 54 e 95nm quando calcinadas a 800 e 900°C, respectivamente. Neste trabalho, para as mesmas temperaturas de calcinação, os tamanhos médios obtidos foram encontrados na faixa de 46 a 85nm.

5.1.6 Análise morfológica

Na Figura 33 são mostradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os três óxidos (a) LAO, (b) LSAO e (c) LAMO, calcinados a 900°C por 2h. Nas micrografias das Figuras 33 (a) e (c) observam-se partículas com tamanhos não uniformes formadas por aglomerados com tamanhos próximos a 400nm e partículas isoladas com tamanhos inferiores a 100nm. Já na Figura 33 (b) observa-se a presença de aglomerados de tamanhos uniformes e em torno de 100nm.



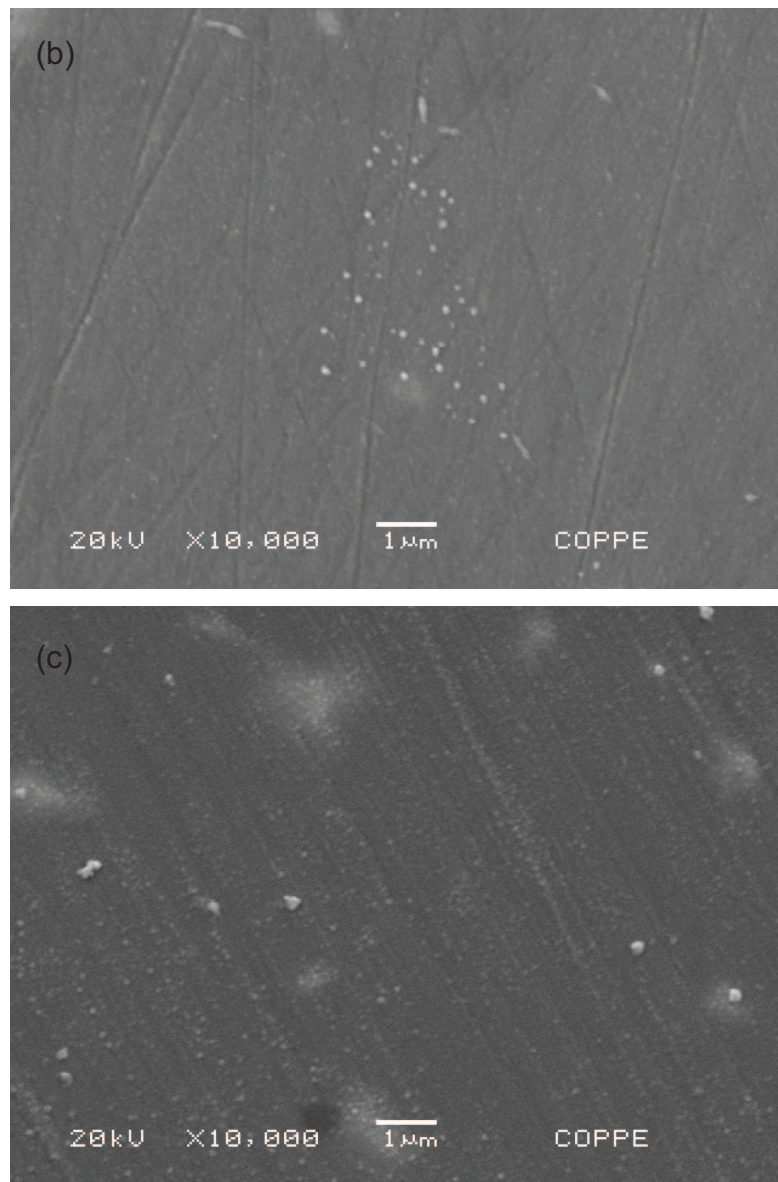


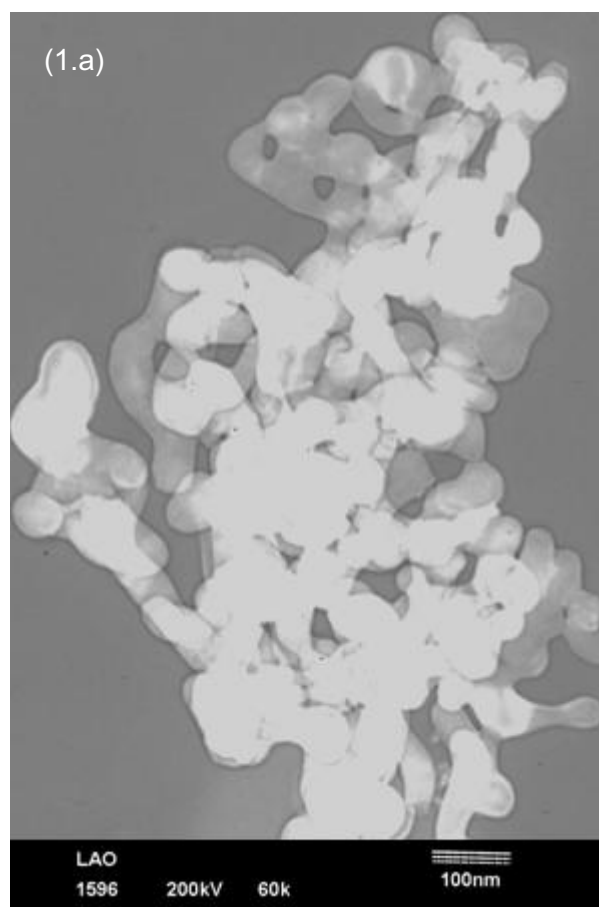
Figura 33: Micrografias obtidas por MEV dos óxidos LAO (a), LSAO (b) e LAMO (c) calcinados a 900°C por 2h. Aumento Original: 10.000x.

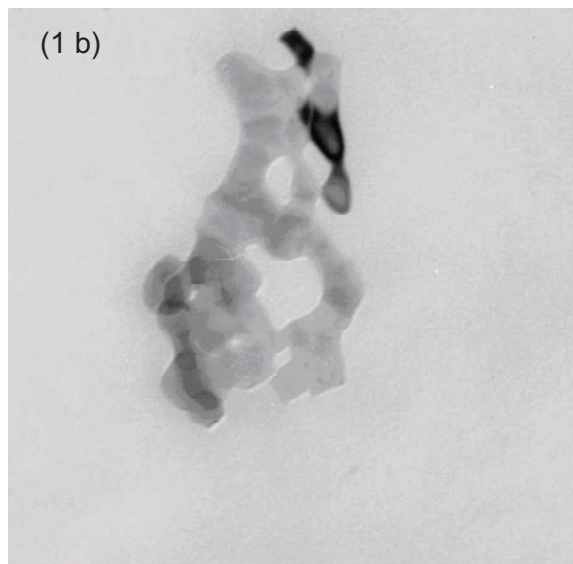
Pela análise das micrografias realizadas por MEV não foi possível obter informações a respeito da morfologia dos óxidos devido ao tamanho nanométrico das partículas e aglomerados. Fez-se necessária a realização de análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para obter tais informações.

A morfologia dos óxidos LAO, LSAO e LAMO pode ser visualizada nas micrografias realizadas por MET das Figuras 34 (1.a), (1.b) e (1.c). Nelas observam-se a presença de aglomerados com regiões mais claras e outras mais escuras, como os óxidos analisados são cristalinos e de acordo com análise realizada por mapeamento possuem composição uniforme essa diferença de tonalidade (claro/escuro) pode estar

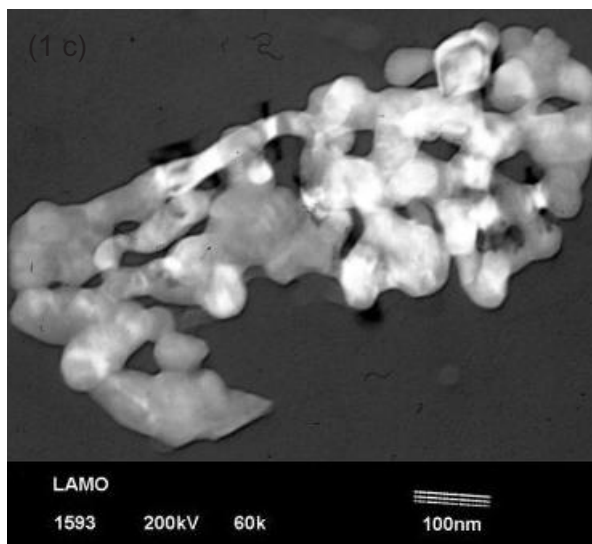
associada a diferença de espessura das partículas, ou seja, materiais cristalinos orientados de acordo a satisfazer a lei de Bragg tem seus elétrons difratados e não contribuem para a formação da imagem em campo claro, já quando a orientação da partícula não satisfaz a lei de Bragg não ocorre difração e os elétrons são admitidos pela abertura do MET. Assim, apesar da amostra ter a mesma composição e estrutura, as partículas apresentam contraste na micrografia [68].

Na Figura 34 (1.a) observam-se partículas com tamanhos em torno de 30 a 40nm com formatos aproximadamente esféricos. Na Figura 34 (1.b) pode ser visto um aglomerado de partículas com tamanhos inferiores a 20nm enquanto que na Figura 34 (1.c) observam-se partículas com tamanhos inferiores a 30nm e morfologia também aproximadamente esférica. Micrografias muito semelhantes, com partículas aglomeradas, tamanhos na faixa de 20 a 30nm e morfologia esférica, foram obtidas por KUO et al. [63] para LaAlO_3 produzido por co-precipitação e calcinado a 800°C p or 10min.





LSAO
051699 200,0 KV X60K 100 Nm



LAMO
1593 200kV 60k 100nm

Figura 34: Micrografia obtida por MET dos óxidos LAO (1.a), LSAO (1.b) e LAMO (13.c).
Amostras calcinadas a 900°C por 2h. Aumento Original: 60.000x.

Análise de mapeamento por EDS dos óxidos LAO, LSAO e LAMO tratados a 900°C por 2h são mostradas nas Figuras 35, 36 e 37. Em todas as amostras analisadas pode-se observar que os elementos estão uniformemente distribuídos com maior concentração de La seguido pelo Al. O mapeamento químico dos elementos dos óxidos LSAO e LAMO mostrou menor concentração dos respectivos dopantes, Sr e Mn, com relação aos demais elementos, o que era esperado devido à baixa

concentração de dopante inserida na solução precursora durante a síntese dos materiais.

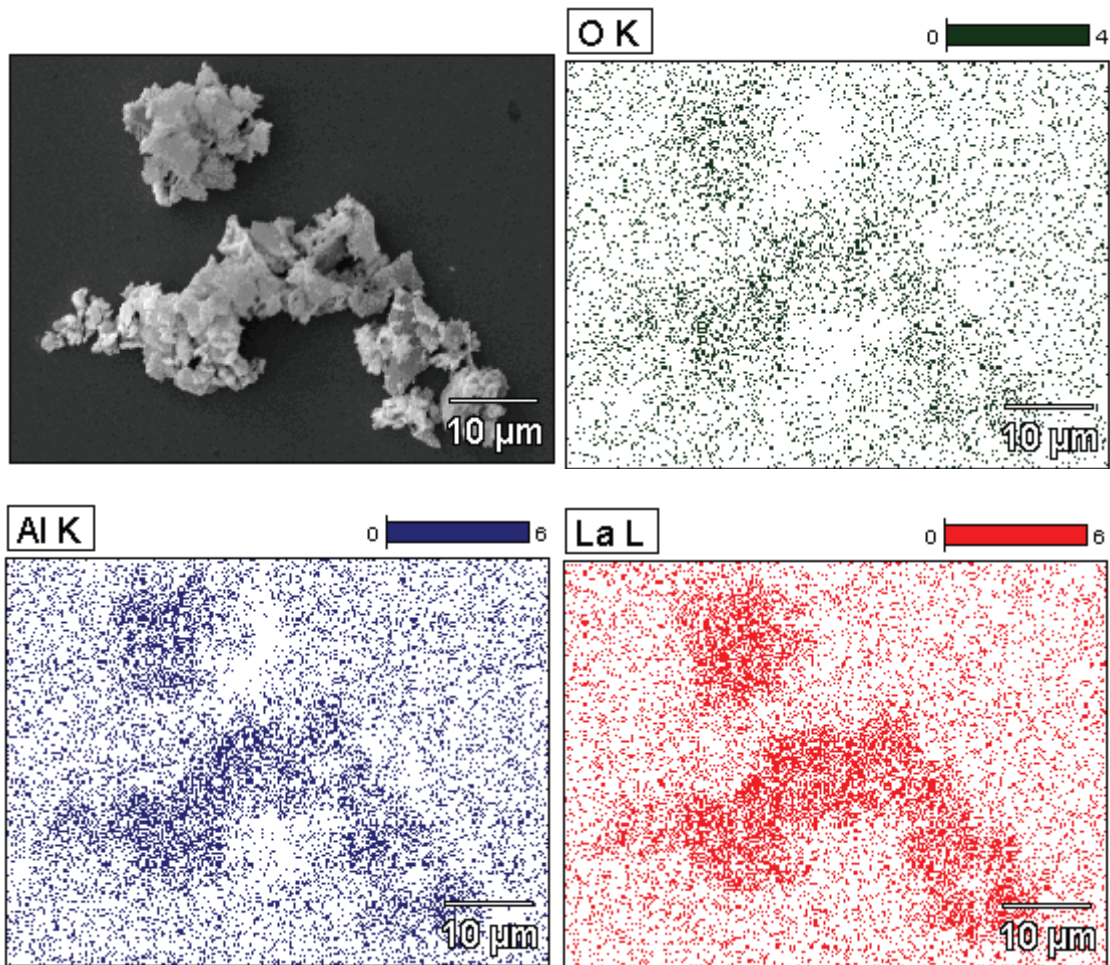


Figura 35: Mapeamento dos elementos presentes no óxido LAO calcinado a 900°C. Oxigênio – verde, alumínio – azul, lantânio – vermelho.

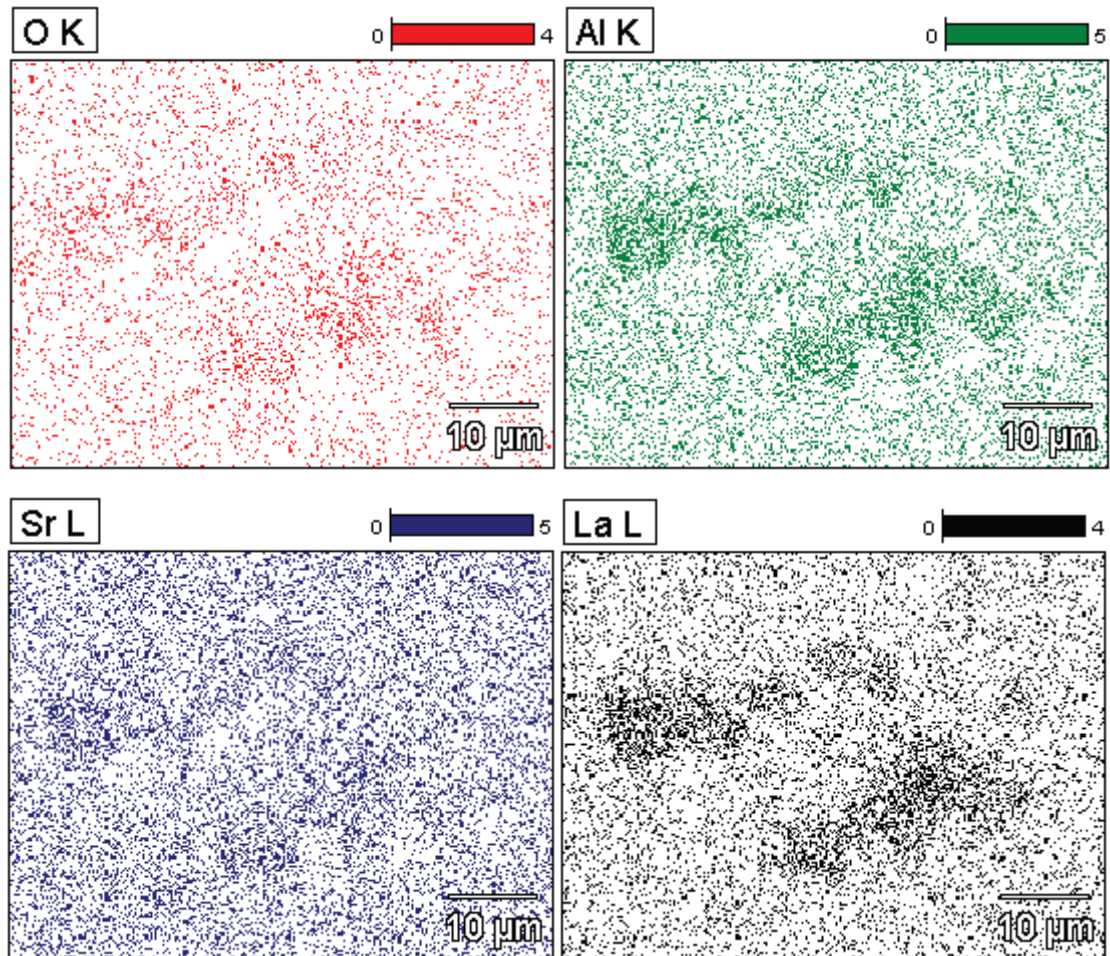
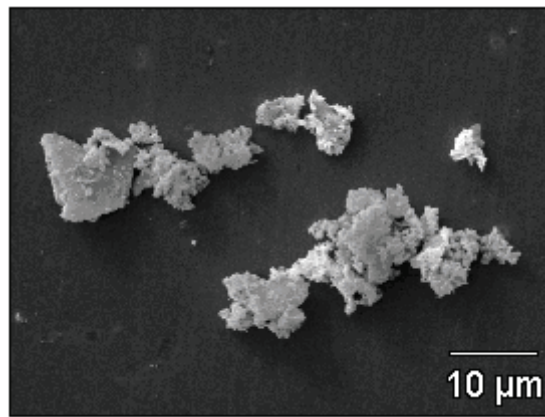


Figura 36: Mapeamento por EDS dos elementos presentes no óxido LSAO calcinado a 900°C.

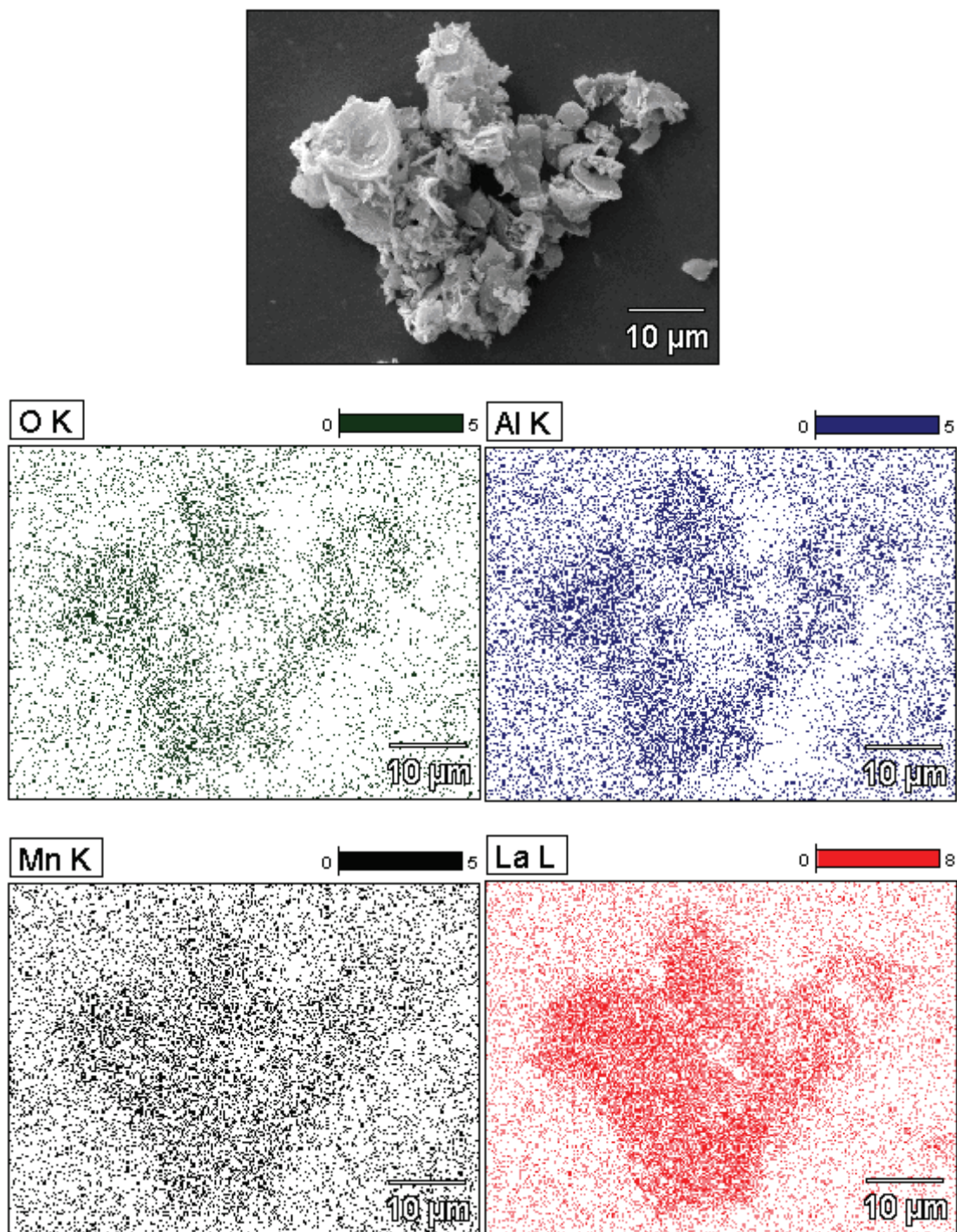
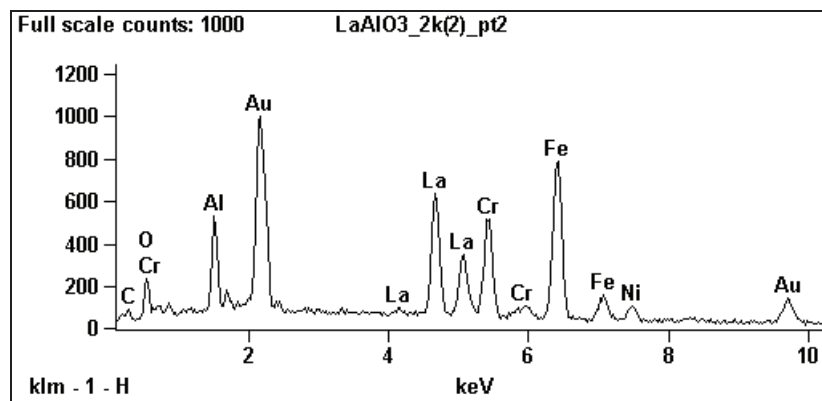
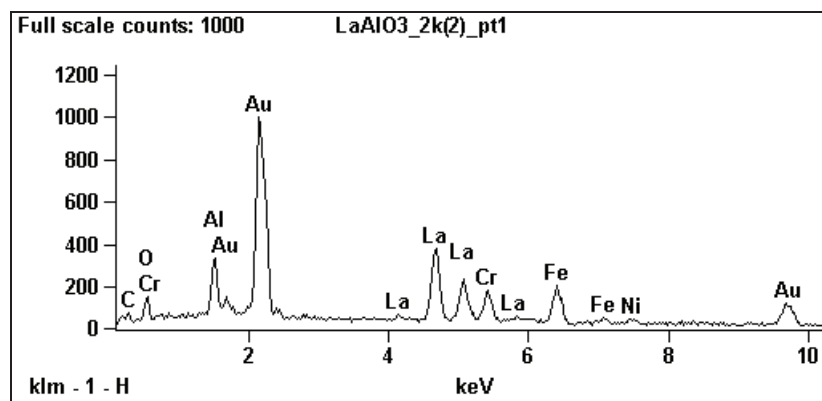
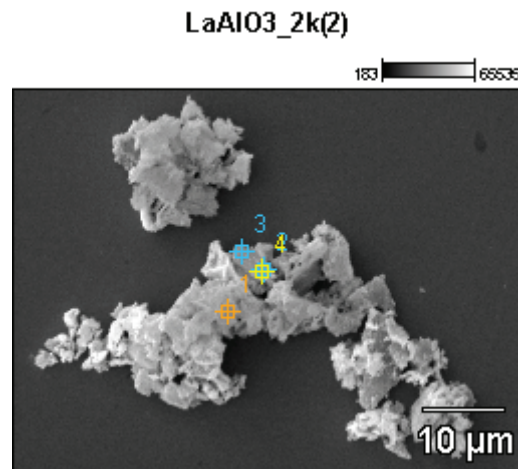


Figura 37: Mapeamento dos elementos presentes no óxido LAMO calcinado a 900°C.

A homogeneidade e a identificação de elementos secundários dos óxidos LAO, LSAO e LAMO tratados a 900°C por 2h foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva, Figuras 38, 39 e 40. Foram escolhidos três pontos diferentes de uma mesma amostra para cada material analisado.

Na Figura 38 (pt1, pt2 e pt3) observa-se que a concentração relativa dos elementos LA, Al e O exibem pequena variação de acordo com a região analisada,

porém, essa variação não é significativa indicando que a amostra possui uma distribuição homogênea da fase química.



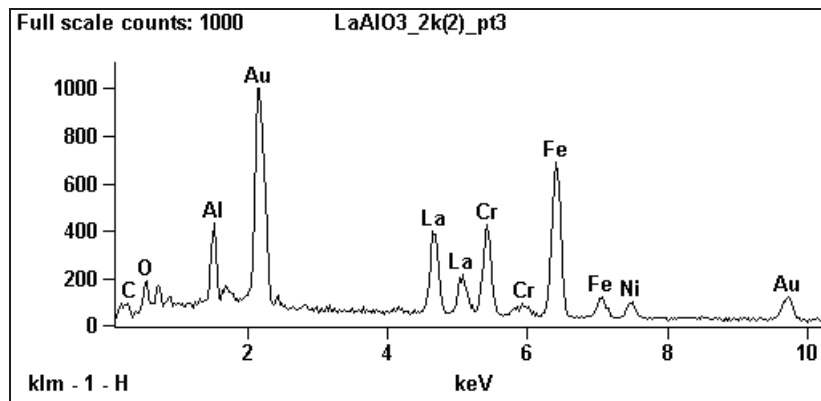
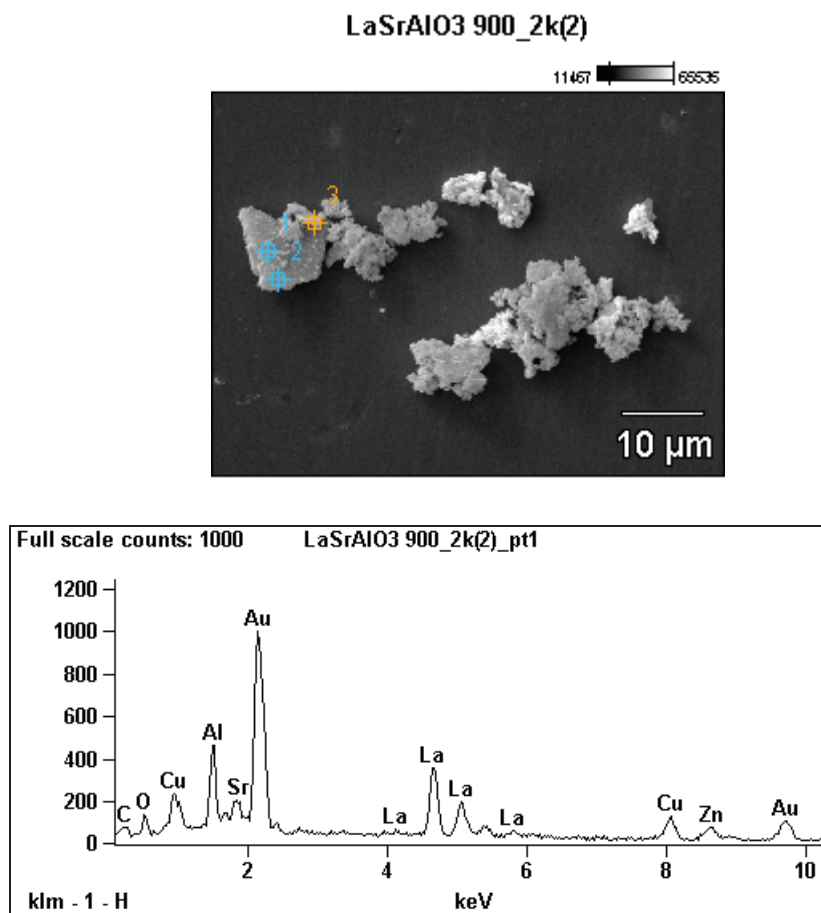


Figura 38: Análise por energia dispersiva do óxido LAO calcinado a 900°C por 2h. Análise realizada em três pontos diferentes da amostra, pt1, pt2 e pt3.

Na Figura 39 (pt1, pt2 e pt3) a concentração relativa dos elementos LA, Sr, Al também exibe uma pequena e insignificante variação de acordo com a região analisada, o que permite dizer que a amostra possui uma distribuição homogênea da fase química.



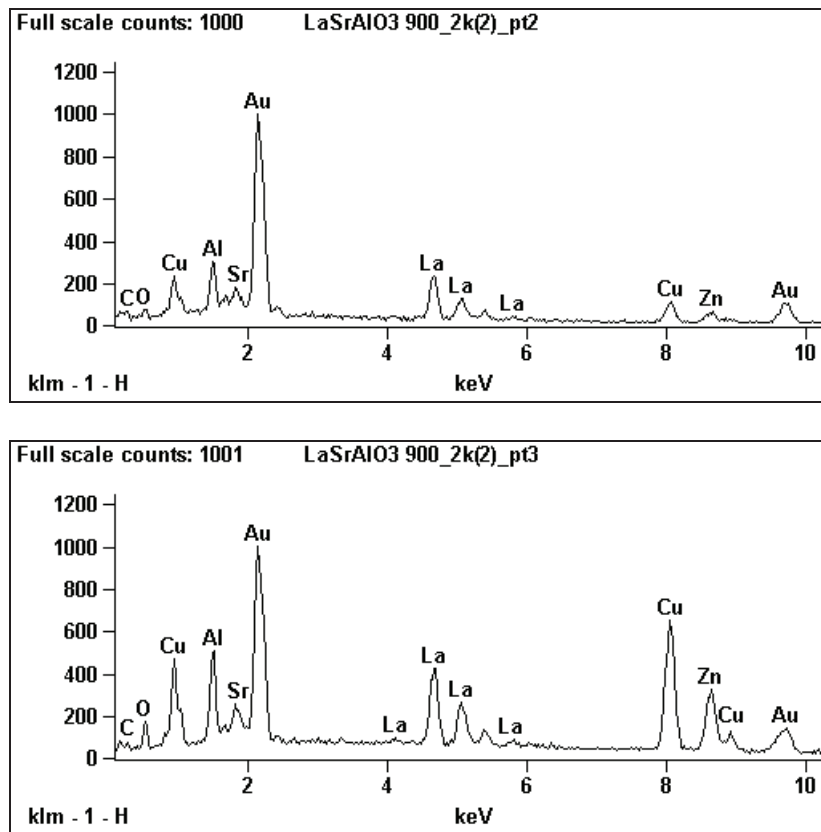
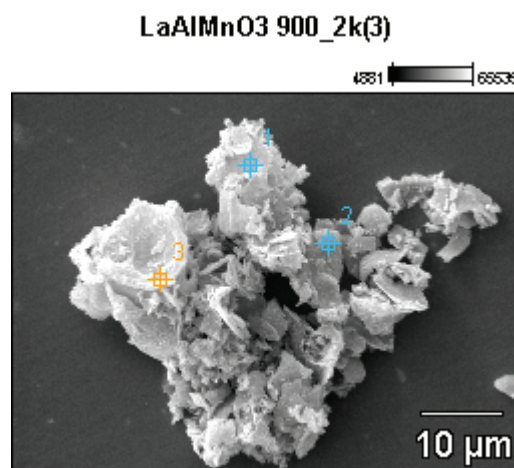


Figura 39: Análise por energia dispersiva do óxido LSAO calcinado a 900°C por 2h. Análise realizada em três pontos diferentes da amostra, pt1, pt2 e pt3.

Na Figura 40 (pt1, pt2 e pt3) são observados os espectros característicos dos elementos La, Al, Mn constituintes básicos da amostra em análise. Esses espectros apresentam diferentes intensidades nos diferentes pontos analisados indicando uma pequena e insignificante variação da concentração relativa dos elementos naqueles pontos, permitindo dizer que a amostra possui uma distribuição homogênea da fase química.



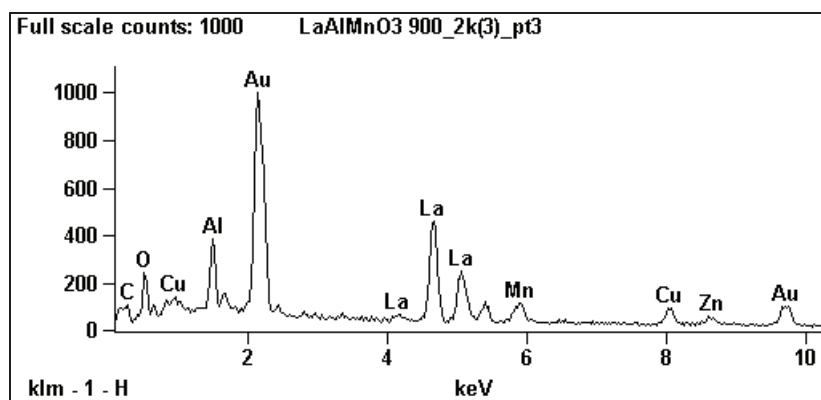
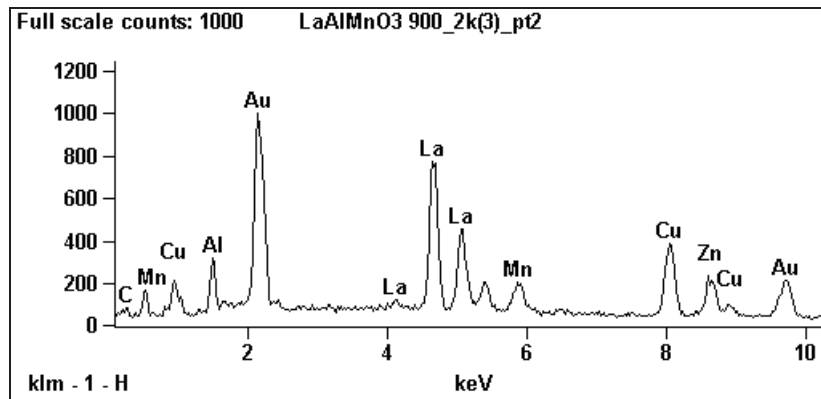
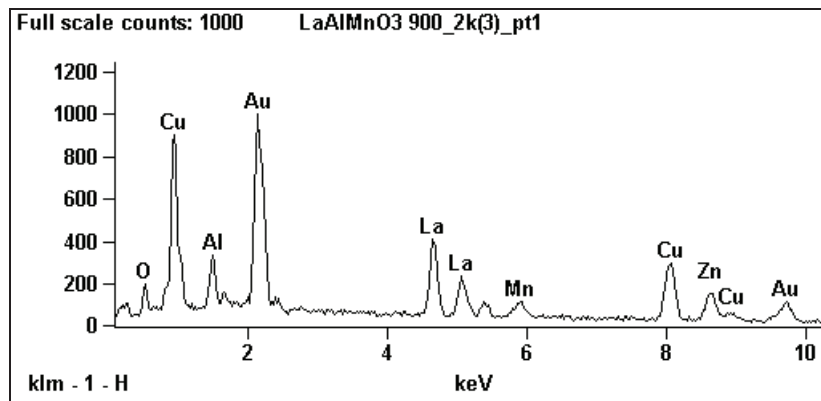


Figura 40: Análise por energia dispersiva do óxido LAMO calcinado a 900°C por 2h. Análise realizada em três pontos diferentes da amostra, pt1, pt2 e pt3.

Em todos os pontos analisados nas Figuras 38 a 40 são observados espectros característicos de Au que podem ser associados ao recobrimento feito na superfície da amostra para torná-la condutora e melhorar o sinal emitido pela amostra ao detector do MEV.

Na Figura 38 também são observados picos característicos de Cr, Fe e Ni e nas Figuras 39 e 40 são observados espectros característicos dos elementos Cu e Zn.

Em todos os casos o aparecimento desses espectros pode ser devido aos suportes utilizados para depositar os óxidos ou a proximidade dos valores de energia dispersiva dos elementos em análise. Logo, pode-se dizer que os óxidos analisados não apresentam elementos diferentes dos constituintes preliminares.

5.2. Caracterização das suspensões cerâmicas e dos eletrodos

Os eletrodos foram preparados conforme descrito em 4.2.1 e caracterizados, individualmente, por: difração de raios X, procedimento descrito em 4.1.1.2, para verificar as fases presentes nas amostras após estas terem sido sinterizadas em altas temperaturas; análise morfológica, método descrito em 4.1.1.6, para avaliar o grau de adesão dos eletrodos ao eletrólito, o nível de porosidade dos eletrodos e a eventual presença de defeitos estruturais como microtrincas; e porosidade, que foi calculada utilizando as imagens obtidas na análise morfológica e software de processamento de imagens digital da empresa SIM [60].

5.2.1 Estrutura cristalina por difração de raios X

Na Figura 41 são mostrados os difratogramas de raios X dos anodos LAO (100% em peso de LaAlO_3) sinterizados a 1300°C por 5h (a) e 1500°C por 5h (b). Em ambos difratogramas pode-se observar a presença de picos correspondentes as fases LaAlO_3 (JCPDF 310022) e $\text{Zr}_{0,72}\text{Y}_{0,28}\text{O}_{1,862}$ (JCPDF 772119). Na Figura 41 (b) observa-se também a fase $(\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{O}_{1,95}$ (JCPDF 860337).

Na Figura 42 é mostrado o difratograma de raios X do anodo composto (75% em peso de LaAlO_3 - 25% em peso de ZEI), denominado LAO-ZEI, sinterizado a 1300°C por 8h. Nela são observados picos correspondentes às fases LaAlO_3 (JCPDF 310022) e $\text{Zr}_{0,72}\text{Y}_{0,28}\text{O}_{1,862}$ (JCPDF 772119). Na Figura 43 é mostrado o refinamento por Rietveld dos dados de difração de raios X da mesma amostra. Observa-se uma convergência entre o difratograma calculado e o observado com $S=2,329$ e $R_{wp}=16,6$.

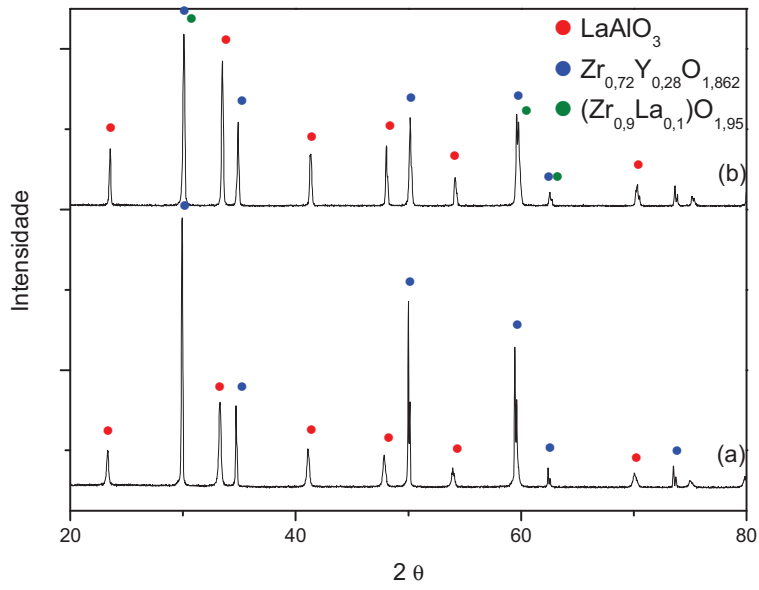


Figura 41: Difratoograma de raios X do anodo LAO tratado a (a) 1300°C por 5h e (b) 1500°C por 5h.

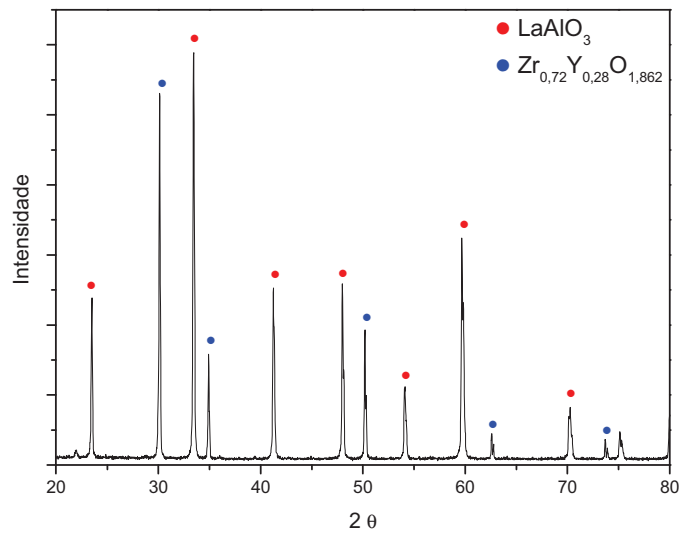


Figura 42: Difratoograma de raios X do anodo composto LAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

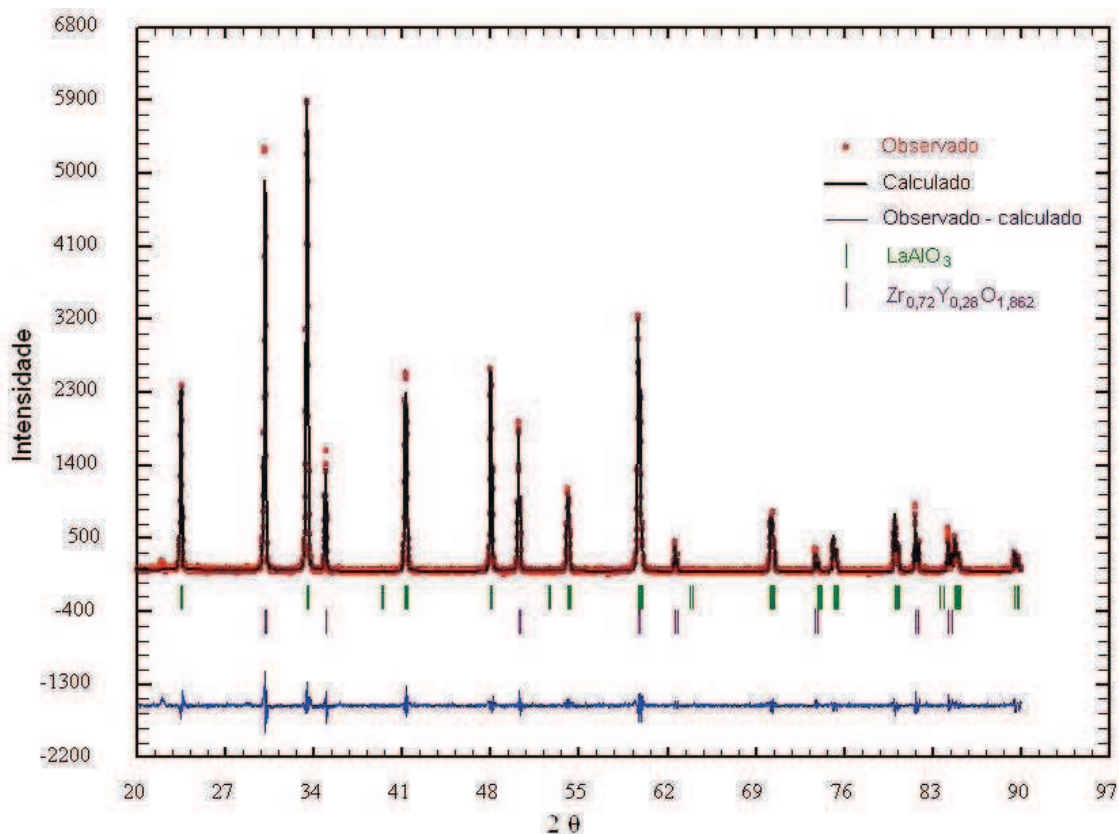


Figura 43: Padrão de difração calculado e observado para o anodo composto LAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

Análises por difração de raios X do anodo LSAO (100% em peso de LaSrAlO₃) são mostradas no difratograma da Figura 44. Os picos correspondentes às fases LaAlO₃ (JCPDF 310022) e Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862} (JCPDF 772119) são observados após sinterização a 1300°C por 5h, Figura 41 (a). Além d eles, após sinterização a 1500°C por 5h, Figura 41 (b), são observados picos característicos da fase (Zr_{0,9}La_{0,1})O_{1,95} (JCPDF 860337).

Na Figura 45 é mostrado o difratograma de raios X do anodo composto (75% em peso de LaSrAlO₃ - 25% em peso de ZEI), denominado LSAO-ZEI, sinterizado a 1300°C por 8h. Nela são observados picos correspond entes às fases LaAlO₃ (JCPDF 310022), SrZrO₃ (JCPDF 700694), Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862} (JCPDF 772119). Mesmo após submetido a altas temperaturas de sinterização não foram observados picos correspondentes à fase La_{1-x}Sr_xAlO₃. O refinamento por Rietveld dos dados de difração de raios X do anodo é mostrado na Figura 46 onde se observa convergência entre o difratograma calculado e o observado com S=2,872 e R_{wp}=19,8.

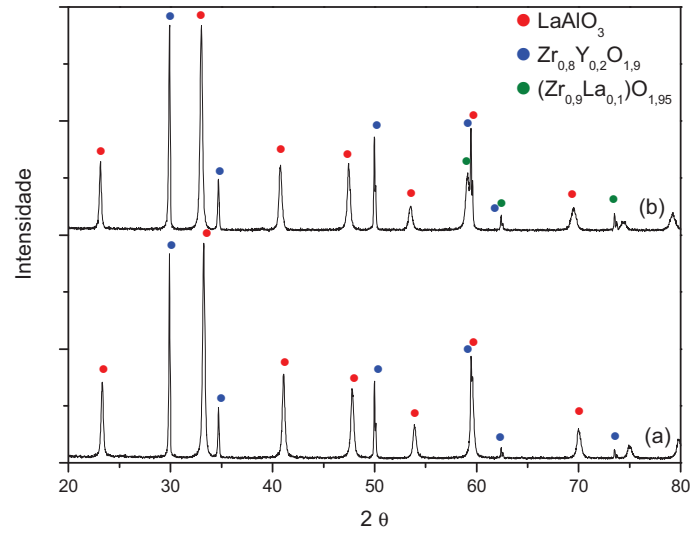


Figura 44: Difratoograma de raios X da suspensão cerâmica do anodo LSAO tratado a (a) 1300°C por 5h e (b)1500°C por 5h.

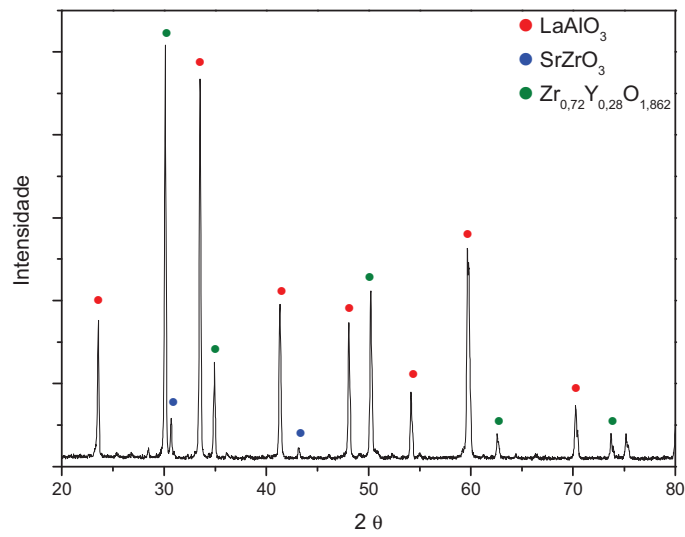


Figura 45: Difratoograma de raios X do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

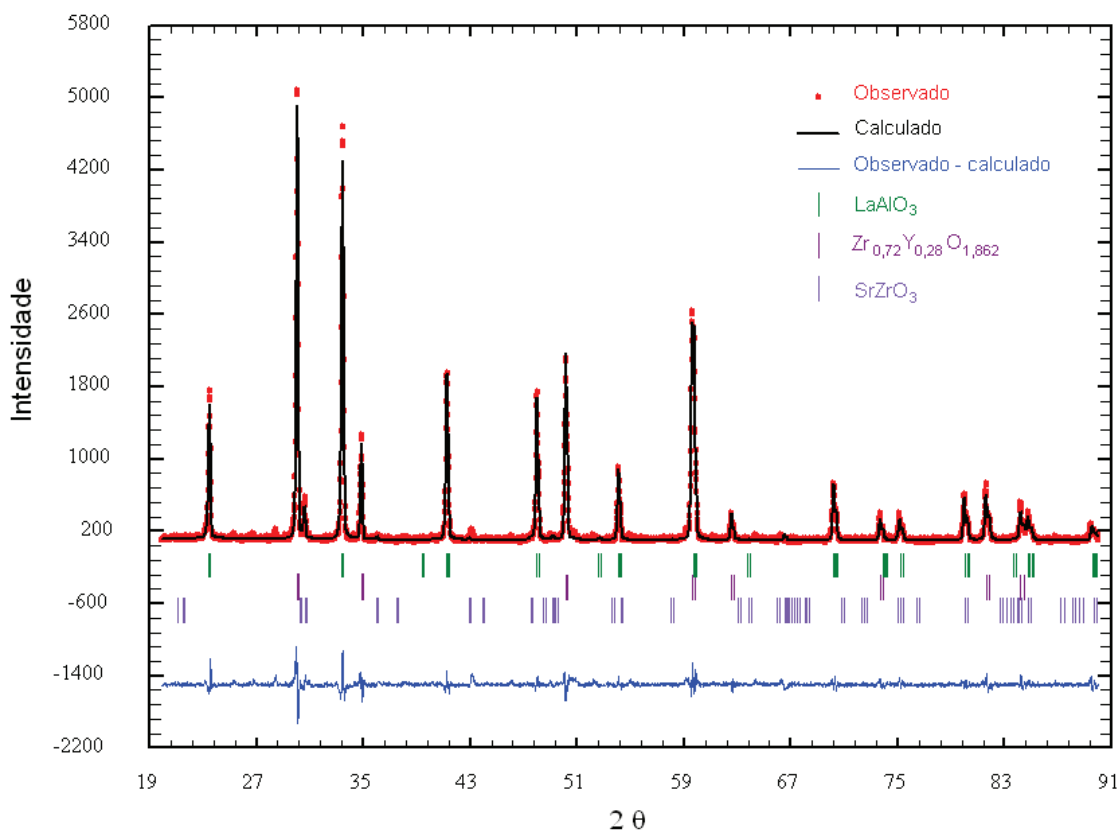


Figura 46: Padrão de difração calculado e observado para o anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

Nos difratogramas da Figura 47 são mostradas as análises de raios X do anodo LAMO (100% em peso de LaAlMnO₃) sinterizados a 1300°C por 5h (a) e 1500°C por 5h (b). Os picos correspondentes às fases LaAlO₃ (JCPDF 310022) e Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862} (JCPDF 772119) são observados no difratograma (a) enquanto no difratograma (b) são observados picos característicos das fases LaAlO₃ (JCPDF 310022), Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862} (JCPDF 772119) e (Zr_{0,9}La_{0,1})O_{1,95} (JCPDF 860337).

Já no difratograma de raios X do anodo composto (75% em peso de LaAlMnO₃ - 25% em peso de ZEI), denominado LAMO-ZEI, sinterizado a 1300°C por 8h, Figura 48, são observados picos característicos das fases LaAlO₃ (JCPDF 310022), LaMnO (JCPDF 890682) e Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862} (JCPDF 772119). Os dados de difração de raios X refinados utilizando o método de Rietveld são mostrados na Figura 49, onde observa-se convergência entre o difratograma calculado e o observado com S=3,644 e R_{wp}= 22,5.

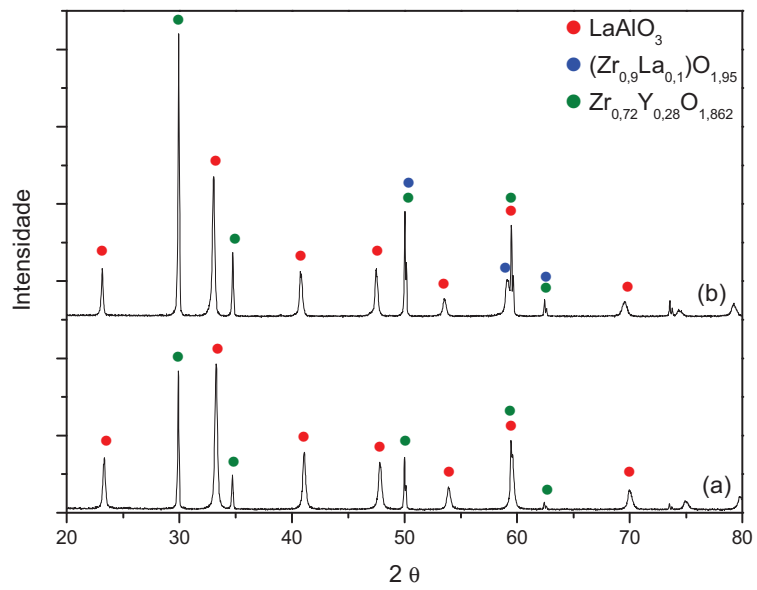


Figura 47: Difratoograma de raios X do anodo LAMO tratado a (a) 1300°C por 5h e (b) 1500°C por 5h.

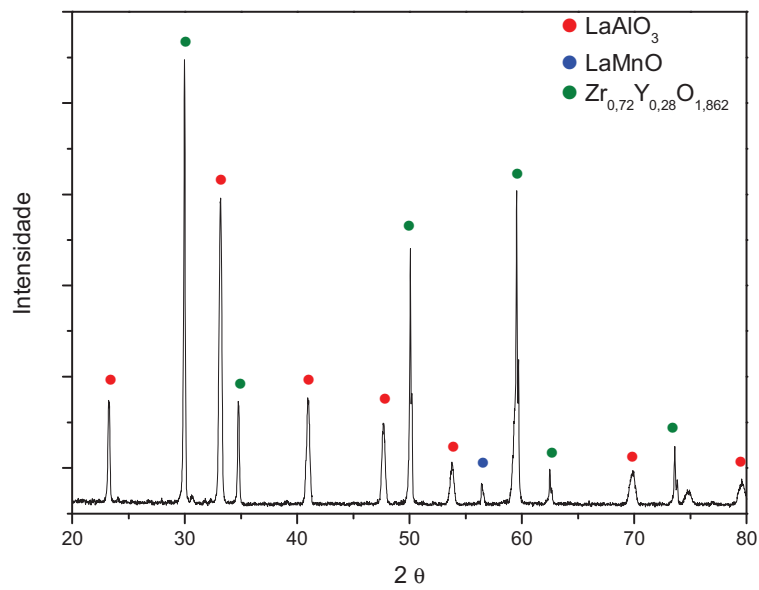


Figura 48: Difratoograma de raios X do anodo composto LAMO- ZEI tratado a 1300°C por 8h.

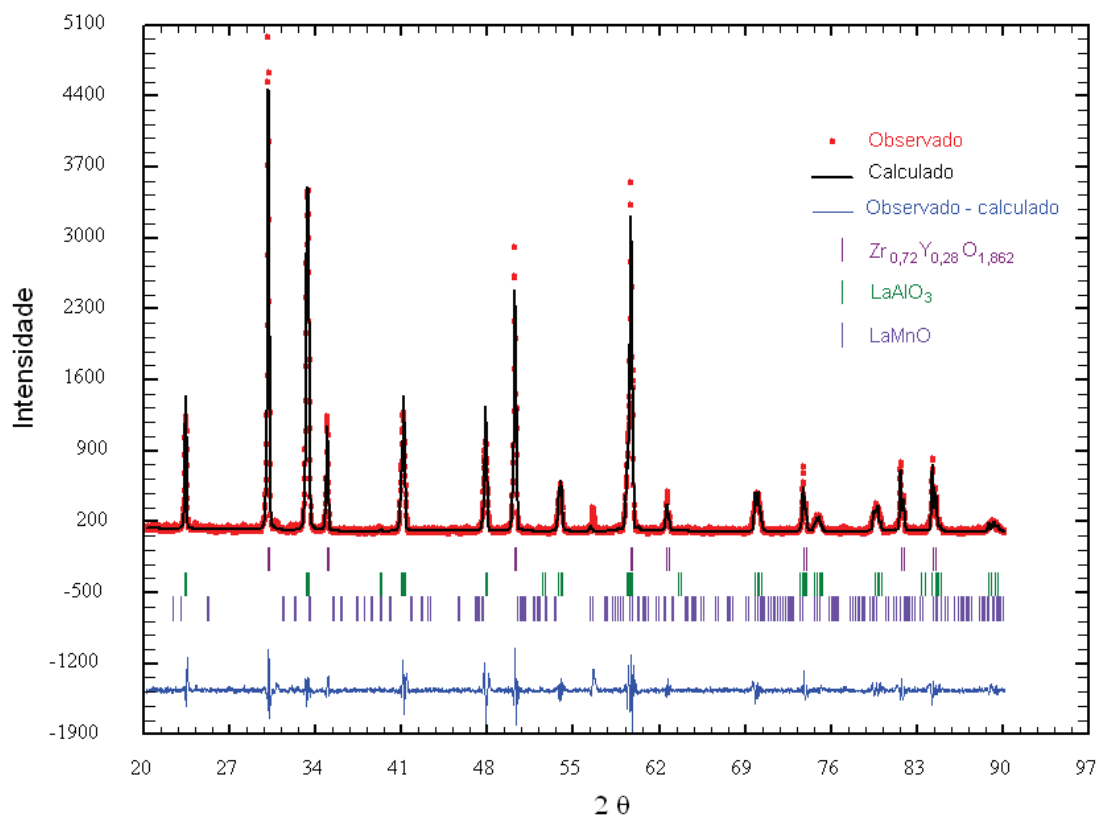


Figura 49: Padrão de difração calculado e observado para o anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

Analisando os resultados obtidos por difração de raios X, pode-se observar que nos anodos LAO, LSAO e LAMO tratados a 1300°C por 5 h há coexistência das fases LaAlO_3 e $\text{Zr}_{0,72}\text{Y}_{0,28}\text{O}_{1,862}$ indexadas com os padrões JCPDF 310022 e 772119, respectivamente. A primeira é característica das suspensões cerâmicas que foram preparadas a partir dos óxidos a base de LaAlO_3 intrínseco ou parcialmente dopados nos sítios A ou B, conforme descrito neste trabalho; a segunda é atribuída ao eletrólito a base de zircônia estabilizada com ítria onde foram depositadas as suspensões cerâmicas. Os difratogramas dos anodos submetidos a tratamento térmico a 1500°C por 5h indicaram a presença, além das fases já citadas, de $(\text{Zr}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{O}_{1,95}$ (JCPDF 860337). Segundo BRANT *et al.* [69] e STIMMING *et al.* [70] quando materiais a base de manganita de lantânio são submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1200°C ocorrem interações entre a perovskita e a zircônia estabilizada com ítria resultando na formação da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Aqui essas interações podem ter

ocorrido entre os aluminatos de lantânio que possuem estrutura perovskita (ABO_3) [12] e a ZEI resultando na fase $(Zr_{0,9}La_{0,1})O_{1,95}$.

Quando as suspensões cerâmicas foram preparadas pela mistura dos óxidos sintetizados com ZEI e tratadas a 1300°C por 8h foram observadas as fases $LaAlO_3$ (JCPDF 310022) e $Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862}$ (JCPDF 772119). Além destas, nos anodos LSAO e LAMO foram observadas as fases $SrZrO_3$ (JCPDF 700694) e $LaMnO$ (JCPDF 890682), respectivamente. Embora a substituição de pequena quantidade de Sr no sítio A da perovskita aumente a estabilidade química frente ao eletrólito de ZEI, contribuindo para a diminuição da tendência de formação da fase $La_2Zr_2O_7$ à medida que a razão entre os elementos La e Sr aumenta, há uma tendência à formação da fase $SrZrO_3$ [70], o que pode ter ocorrido no anodo LSAO. Nesta amostra, da mesma forma que nos difratogramas das Figuras 22 e 23, não foram observados picos referentes à fase $La_{1-x}Sr_xAlO_3$, indicando que a concentração de dopante foi inferior a 20% molar de SrO [36]. Outro fato importante a ser considerado neste caso, referente à formação da fase $SrZrO_3$, é a não estequiometria do sítio A das perovskitas, o que influencia a estabilidade do material. Um excesso de La pode ter favorecido a formação da fase pirocloro $SrZrO_3$, o que poderia ser evitado pela substituição do La por cátions de terras raras com raios iônicos menores, como por exemplo, soluções a base de céria [9].

Conforme reportado por Q. X. FU *et al.* [29], quando estudaram o efeito das condições dos dopantes Sr e Mn no $LaAlO_3$, embora a quantidade de Mn seja relativamente pequena, inferior a 30% em peso, quando a amostra é submetida a altas temperaturas de tratamento por tempo prolongado (superiores a 800°C e 12h) pode ocorrer a formação de fases intermediárias.

Na Figura 50 é mostrado o difratograma de raios X do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, nela observa-se a presença das fases $LaSrMnO$ (JCPDF 890648) e $Zr_{0,72}Y_{0,28}O_{1,862}$ (JCPDF 772119). As mesmas fases foram identificadas através do refinamento pelo método de Rietveld, Figura 51, onde os difratogramas calculado e observado mostram convergência $S=2,565$ e $R_{wp}=20,3$. Reflexões em mesmo ângulo,

correspondentes à fase LaSrMnO_3 , também foram observadas por MARINKOVIC *et al.* [71] após tratamento a 1000°C . Já a fase $\text{Zr}_{0,72}\text{Y}_{0,28}\text{O}_{1,862}$ deve-se ao eletrólito sobre o qual foi depositada a suspensão catódica.

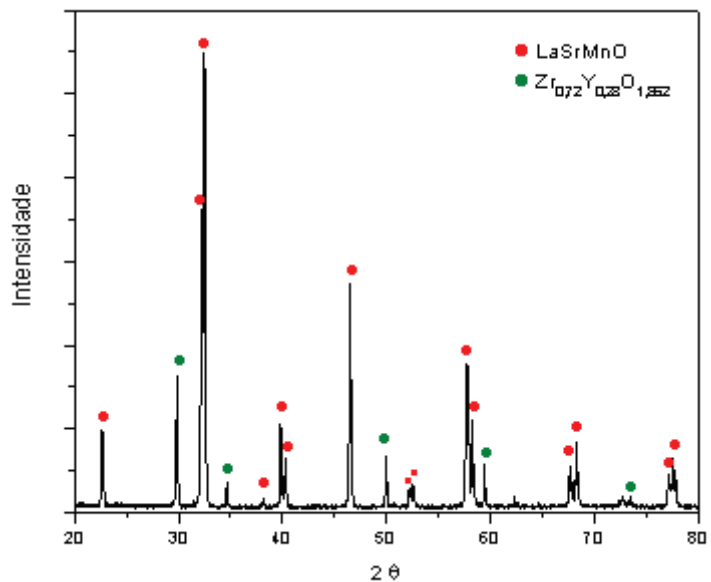


Figura 50: Difratoograma de raios X do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h.

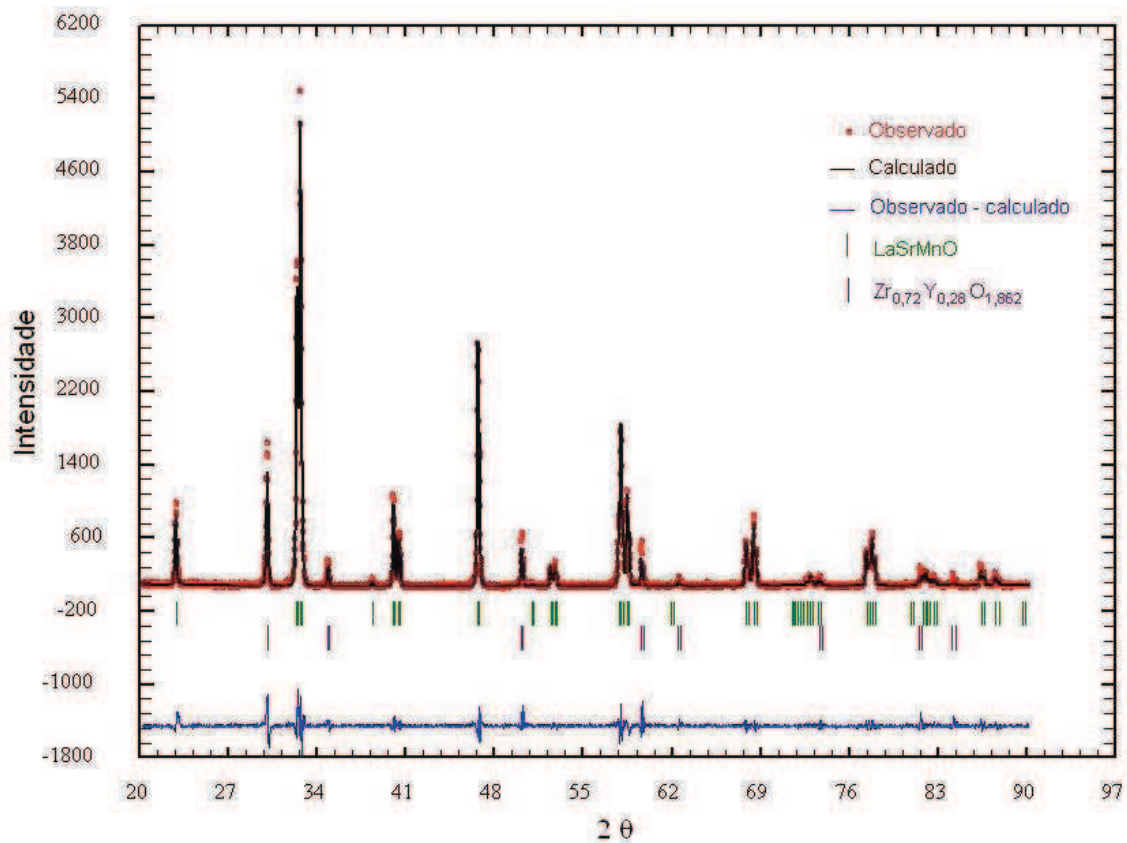


Figura 51: Padrão de difração calculado e observado para o catodo LSM tratado a 1100°C por 2h.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados do refinamento pelo método de Rietveld (fase, sistema cristalino e parâmetros de rede) das estruturas cristalinas mostradas nos difratogramas dos eletrodos LSAO-ZEI, LAMO-ZEI e LSM. Os parâmetros de rede calculados para as fases encontradas estão de acordo com os padrões teóricos, relatados no final da Tabela 14.

Tabela 14: Composição de fases dos eletrodos LAO-ZEI, LSAO-ZEI, LAMO-ZEI e LSM.

| Amostra | Fase | Sistema cristalino (α , β , γ) | Parâmetros de rede a, b, c (Å) |
|--------------|---|---|-----------------------------------|
| LAO | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | a=b=5,3614 c=13,1037 |
| | Zr _{0,72} Y _{0,28} O _{1,862} | Cúbico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=c=5,1372 |
| LSAO | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | a=b=5,3584 c=13,1131 |
| | Zr _{0,72} Y _{0,28} O _{1,862} | Cúbico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=c=5,1380 |
| | SrZrO ₃ | Tetragonal $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=5,8287 c=8,4257 |
| LAMO | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | a=b=5,3651 c=13,2118 |
| | Zr _{0,72} Y _{0,28} O _{1,862} | Cúbico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=c=5,1343 |
| | LaMnO | Ortorrômico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=5,7058 b=7,7250 c=5,5388 |
| LSM | LaSrMnO | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | a=b=5,5188 c=13,3614 |
| | Zr _{0,72} Y _{0,28} O _{1,862} | Cúbico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=c=5,1422 |
| JCPDF 310022 | LaAlO ₃ | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | a=b=5,364 c=13,11 |
| JCPDF 772119 | Zr _{0,72} Y _{0,28} O _{1,862} | Cúbico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=c=5,210 |
| JCPDF 700694 | SrZrO ₃ | Tetragonal $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=b=5,850 c=8,295 |
| JCPDF 890682 | LaMnO | Ortorrômico $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a=5,729 b=7,672 c=5,536 |
| JCPDF 890648 | LaSrMnO | Hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | a=b=5,517 c=13,359 |

5.2.2 Análise morfológica

Como já mencionado, as suspensões cerâmicas anódicas LAO, LSAO e LAMO foram depositadas sobre eletrólito comercial de ZEI e submetidas a tratamento térmico de sinterização a 1300°C por 5h [29], porém os resultados obtidos não foram satisfatórios e as amostras apresentaram baixa ou nenhuma sinterabilidade e não aderiram ao eletrólito, desta forma não foram submetidas a análises microscópicas.

Na tentativa de solucionar os problemas acima descritos novas amostras, do componente anódico, foram preparadas e tratadas a 1500°C por 5h. As micrografias dessas amostras são mostradas nas Figuras 52, 53 e 54, com aumento de 5.000

vezes. Em todas elas pode-se observar que há coexistência de partículas sinterizadas e não sinterizadas, indicando que a amostra não teve comportamento uniforme quando submetida ao tratamento térmico.

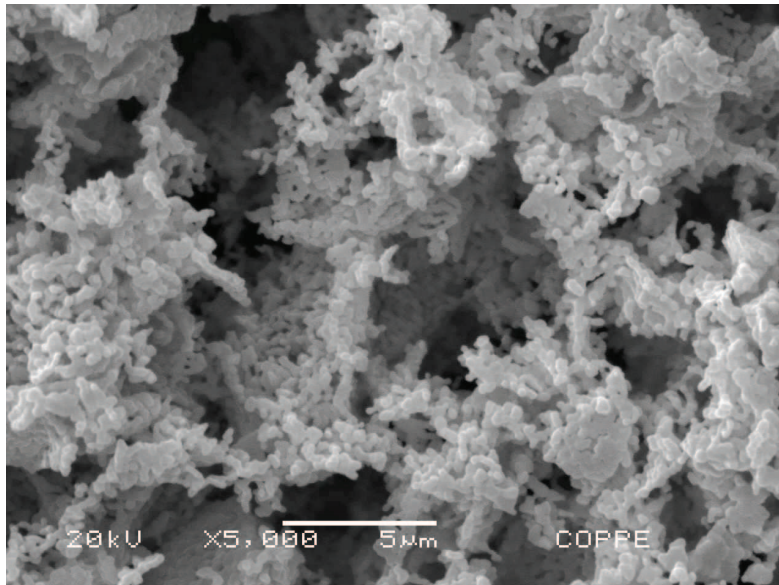


Figura 52: Micrografia de superfície do anodo LAO tratado a 1500°C por 5h.

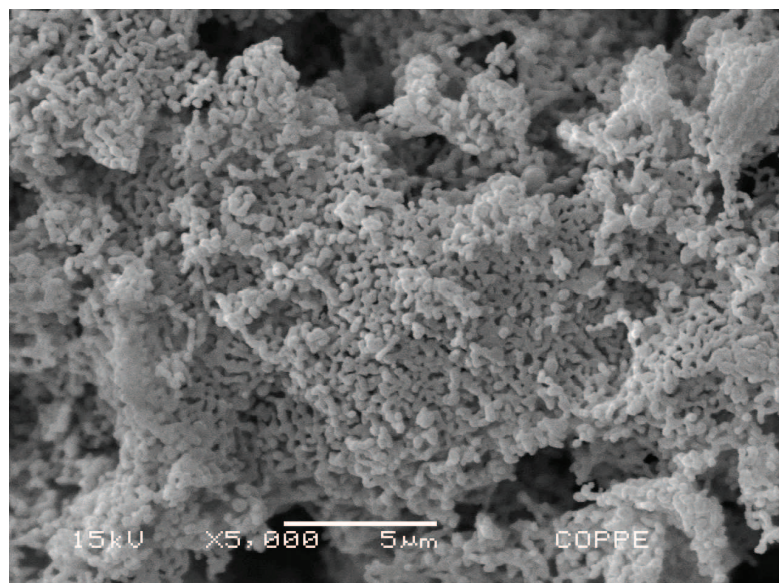


Figura 53: Micrografia de superfície do anodo LSAO tratado a 1500°C por 5h.

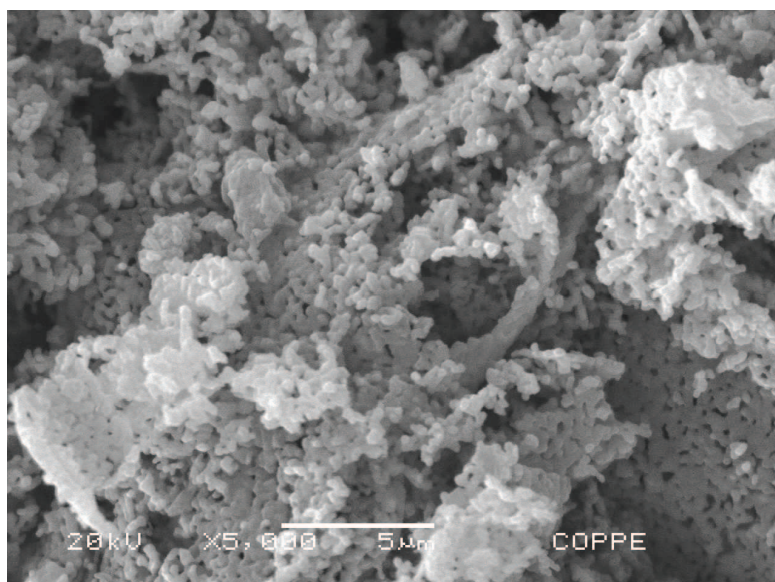


Figura 54: Micrografia de superfície do anodo LAMO tratado a 1500°C por 5h.

Muitos pesquisadores têm relatado que frequentemente os pós cerâmicos dos eletrodos são misturados aos pós cerâmicos dos eletrólitos para aumentar o número de sítios ativos e diminuir o coeficiente de expansão térmica dos eletrodos, aumentando a compatibilidade térmica com o eletrólito e melhorando a adesão [8, 9]. Além disso, JIANG *and* CHAN [26] reportam que um tratamento térmico dos pós utilizados na preparação das suspensões cerâmicas é uma etapa importante na preparação dos cermets metal/óxidos cerâmicos para anodos e é usado para controlar as características dos pós de partida e compatibilizar seus comportamentos de sinterização, evitando, deste modo, o surgimento de defeitos na microestrutura dos anodos. Sendo assim, novas suspensões cerâmicas foram preparadas a partir da mistura dos óxidos LAO, LSAO e LAMO tratados a 1200°C por 2h com 25% em peso de ZEI, tratada a 1200°C por 2h.

Nas Figuras 55, 56 e 57 são mostradas as micrografias da superfície dos anodos compostos LAO-ZEI, LSAO-ZEI e LAMO-ZEI tratados a 1300°C por 8h, com aumento de 5.000 vezes.

Na micrografia da Figura 55 observa-se que as partículas estão sinterizadas, porém não ficaram uniformemente distribuídas sobre o eletrólito, o que pode ter sido causado por fatores como a pouca molhabilidade das partículas, a presença de

aglomerados ou as más homogeneização e estabilização coloidal da suspensão. Outro fator importante a ser considerado na análise desta micrografia é a área superficial dos pós de partida que, conforme mostrado na Tabela 12 é alta e desta forma favorece o surgimento de forças eletrostáticas fortes que tendem a juntar as partículas formando aglomerados [10].

Já nas micrografias das Figuras 56 e 57 pode ser observado que a superfície do anodo apresenta-se homogênea, com distribuição uniforme de poros e interconectividade entre os poros, o que favorece a difusão dos gases até o limite de tripla fase. A adição de elementos como Sr e Mn nos pós de partida pode ter favorecido o molhamento das partículas, a homogeneização e a estabilidade das suspensões, resultando em anodos com características morfológicas adequadas para aplicação em PaCOS.

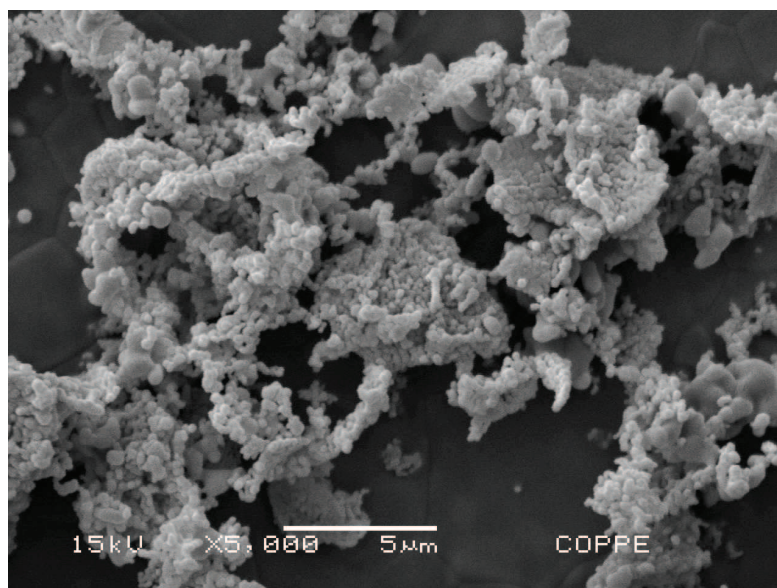


Figura 55: Micrografia de superfície do anodo composto LAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

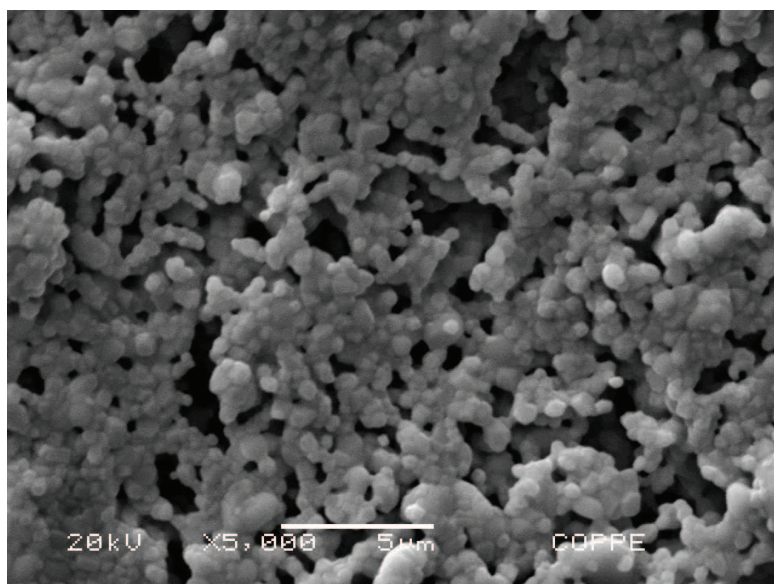


Figura 56: Micrografia de superfície do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

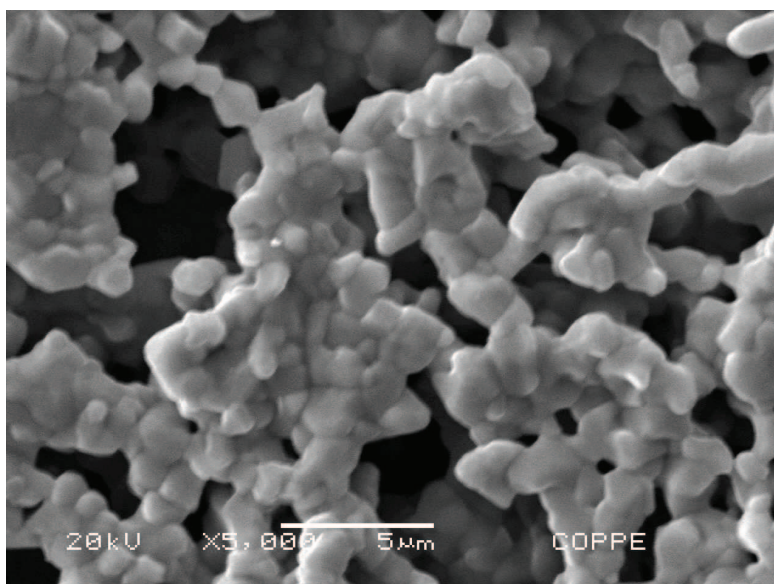


Figura 57: Micrografia de superfície do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h.

Após a análise das micrografias mostradas acima, o material LAO-ZEI foi rejeitado, uma vez que os eletrodos, preparados segundo a metodologia descrita neste trabalho, não apresentaram características morfológicas adequadas para utilização como anodo de PaCOS. Isso não descarta a aplicabilidade de materiais a base de LAO preparados pelo método citrato ou outro método em anodos de PaCOS, uma vez que muitos estudos para tal fim já foram reportados [30, 34, 35, 72].

Os anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI foram analisados com aumento menor, 1000 vezes, para observar a eventual presença de microtrincas na superfície dos eletrodos, Figuras 58 e 59. Nas duas micrografias não são observadas presença

de microtrincas, porém pode-se observar que o anodo composto LAMO-ZEI apresenta-se mais poroso do que o anodo composto LSAO-ZEI, o que foi comprovado no decorrer do trabalho.

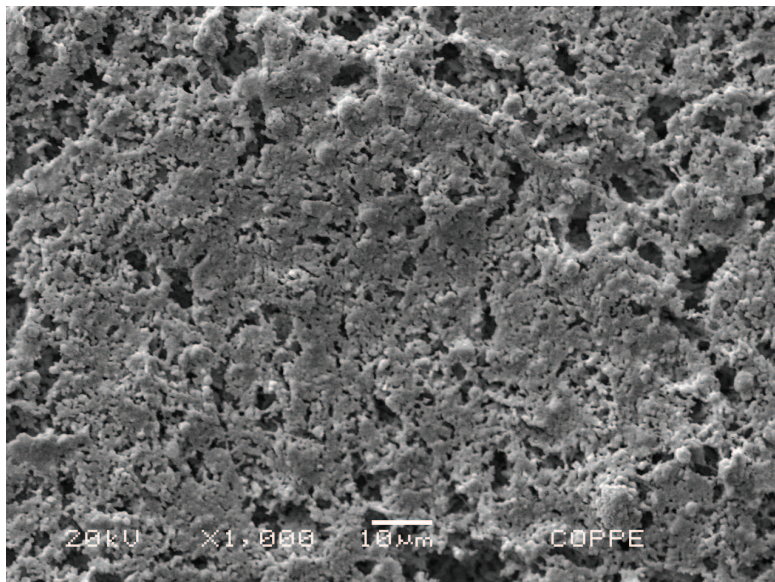


Figura 58: Micrografia de superfície do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 1000X.

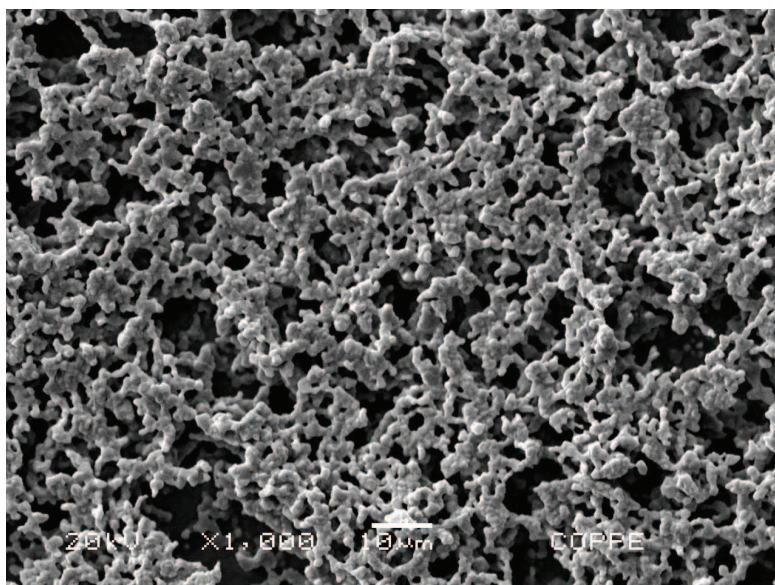


Figura 59: Micrografia de superfície do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 1000X.

A partir da análise das micrografias das Figuras 60 e 61, que mostram uma imagem de seção transversal fraturada com nitrogênio para minimizar efeitos de arrancamento de partículas, pode-se observar qualitativamente que os eletrodos estão

bem aderidos à superfície do eletrólito e que o anodo composto LSAO-ZEI possui uma espessura em torno de 20 μ m, enquanto a do LAMO-ZEI é próxima a 15 μ m.

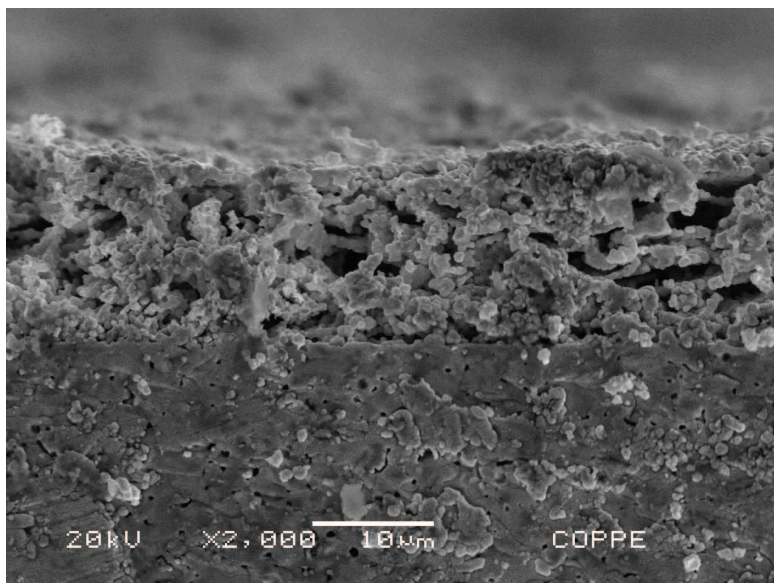


Figura 60: Micrografia de secção transversal do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 2000X.

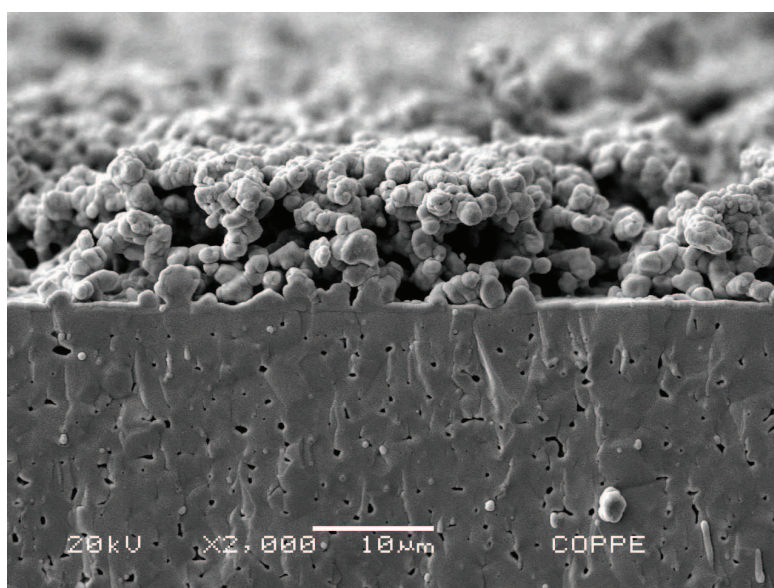


Figura 61: Micrografia de secção transversal do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h. Aumento 2000X.

Análise morfológica também foi realizada no componente catódico (LSM) tratado a 1100°C por 2h. Micrografias de superfície com aumentos de 2000 e 5000 vezes são mostradas nas Figuras 62 (a) e (b). Nelas pode-se observar uma microestrutura com partículas sinterizadas, com boas porosidade e homogeneidade e livre de trincas.

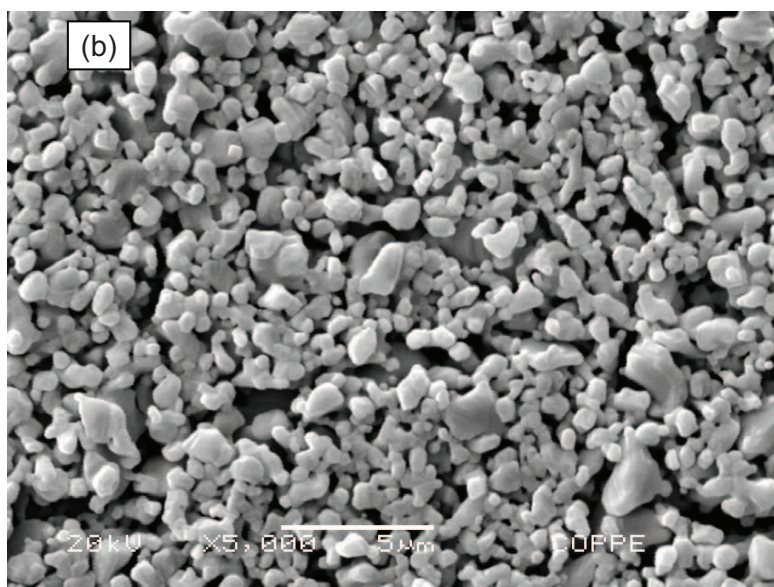
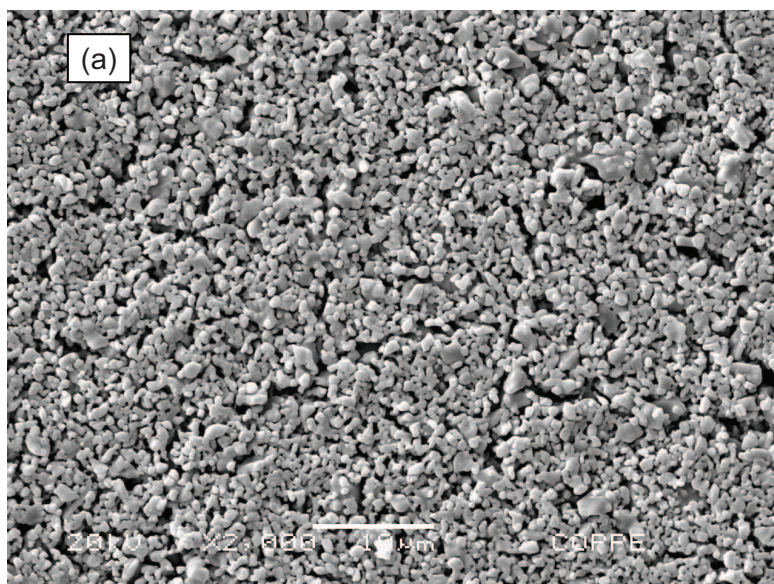


Figura 62: Micrografia de superfície do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h.
Aumentos (a) 2000X e (b) 5000X.

Na micrografia da Figura 63 é mostrada uma imagem de seção transversal, fraturada com nitrogênio, do catodo a base de LSM, onde observa-se, qualitativamente, que o eletrodo está bem aderido à superfície do eletrólito e que ele possui uma espessura em torno de 30μm.

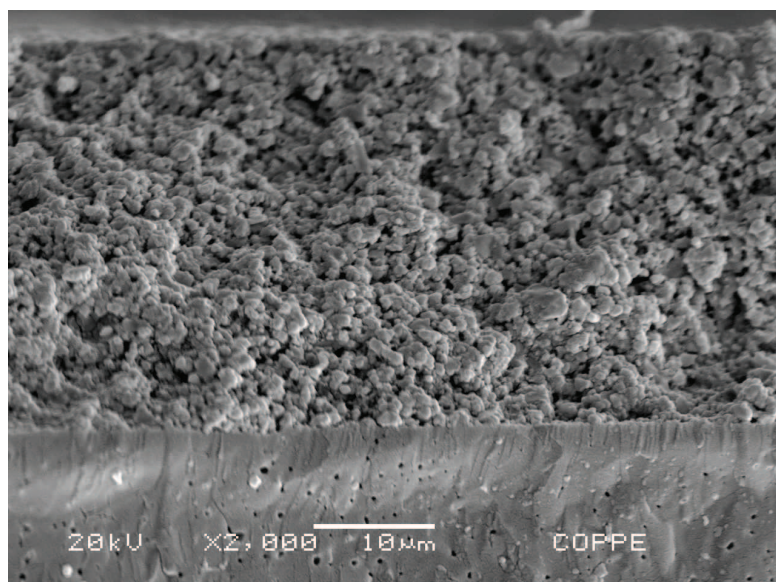


Figura 63: Micrografia de secção transversal do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h.
Aumento 2000X.

Nas micrografias de secção superficial dos anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI, e do catodo LSM, pode-se observar uma boa aderência dos eletrodos sobre o eletrólito, o que pode ser justificado pela proximidade entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais utilizados como eletrodos, que são da ordem de $11,5 \times 10^{-6} - 11,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [29] e o da ZEI que é $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [9]. Nas mesmas micrografias foram observadas que as camadas de deposição ficaram entre 15 e 30µm, o que está de acordo com o esperado devido as condições de deposição utilizadas.

5.2.3 Análise de porosidade e espessura de camada

As micrografias dos anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI e do catodo LSM foram caracterizadas com *software* da empresa SIM [60], para que fosse calculado qualitativamente o teor de poros e medida a camada de deposição dos anodos e do catodo. As micrografias foram filtradas e analisadas algumas vezes a fim de obter um resultado mais preciso.

Todas as imagens foram analisadas da seguinte forma: imagem bruta, imagem com contraste e brilho ajustados manualmente e imagem filtrada com o filtro mediana.

Nas Figuras 64 e 65 são mostradas as micrografias dos anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI sinterizados a 1300°C por 8h, i imagem bruta e tratada para medida de porosidade. O resultado encontrado para a micrografia da Figura 64 foi de 91,8% de matéria sólida e 8,9% de porosidade e na da Figura 65 foi de 84,2% de matéria sólida e 15,8% de porosidade, porém foi observada a presença de ruídos na imagem, que podem ser eliminados por processos de filtragem.

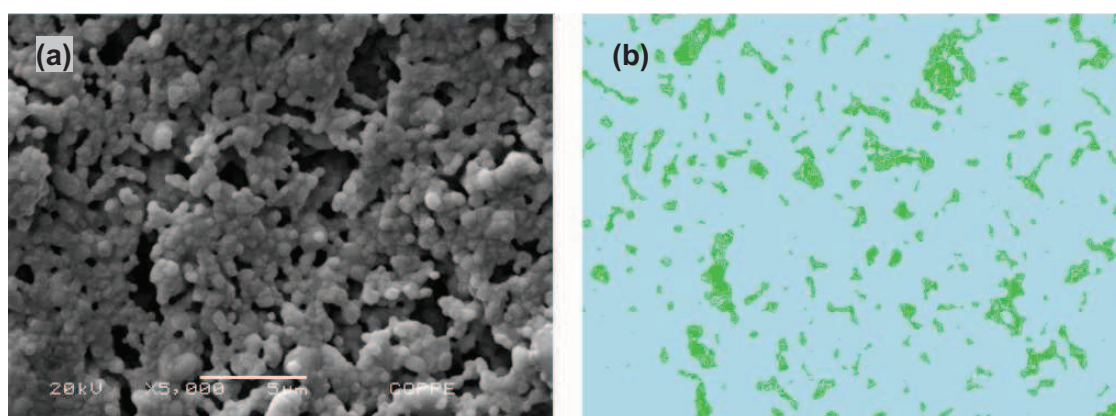


Figura 64: (a) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X. (b) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade.

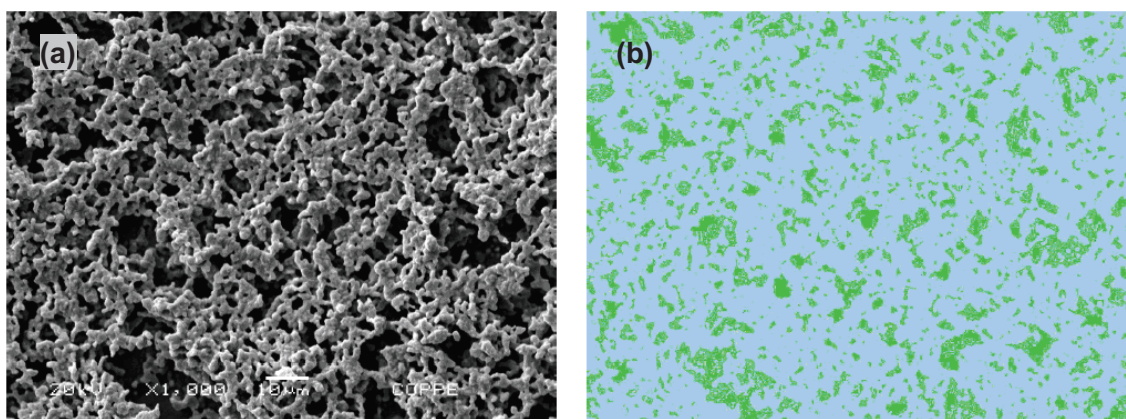


Figura 65: (a) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X. (b) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade.

Além do processo de filtragem, uma etapa prévia de ajuste manual nas intensidades de brilho e contraste da imagem pode ser utilizada para eliminação de ruídos, conforme Figuras 66 e 67. Após o ajuste, os resultados obtidos foram de

88,7% de matéria sólida e 11,3% de porosidade para a micrografia da Figura 66 e de 78,5% de matéria sólida e 21,5% de porosidade para as micrografias da Figura 67.

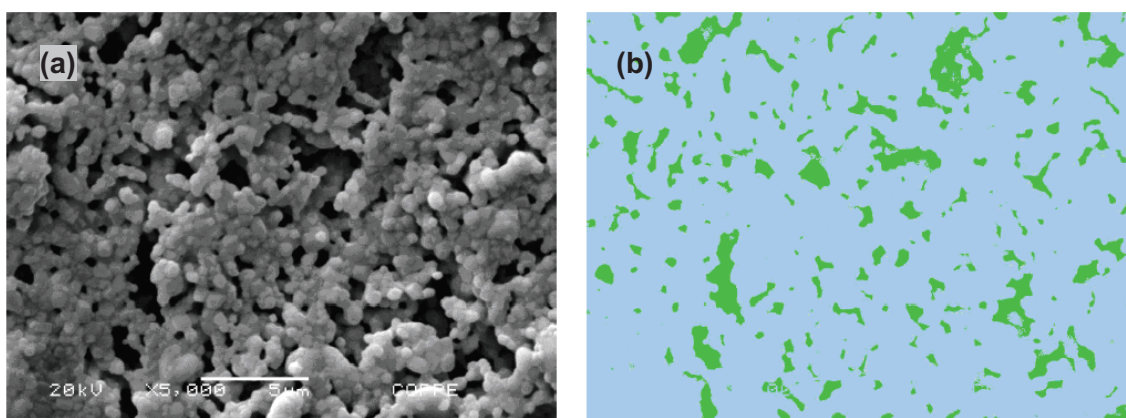


Figura 66: (a) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem com ajuste de brilho e contraste. (b) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade.

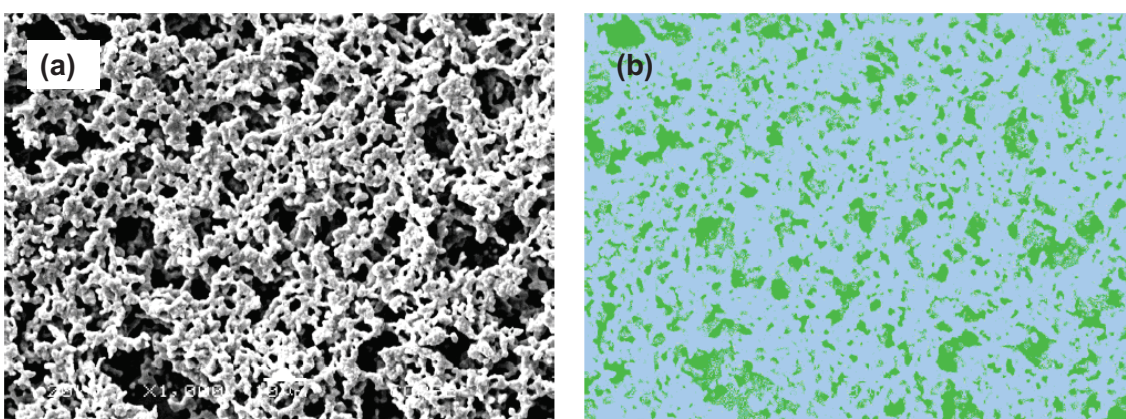


Figura 67: (a) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem com ajuste de brilho e contraste. (b) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade.

Já o processo de medida de porosidade usando filtro mediana suaviza a transição de cor entre os pixels levando em conta a cor de pixels vizinhos e pegando a mediana destes. Nas Figuras 68 e 69 são mostradas as micrografias filtradas por filtro mediana dos anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI sinterizados a 1300°C por 8h. Os resultados obtidos foram de 87,5% de matéria sólida e 12,5% de porosidade e 71,6% de matéria sólida e 28,4% de porosidade, respectivamente.

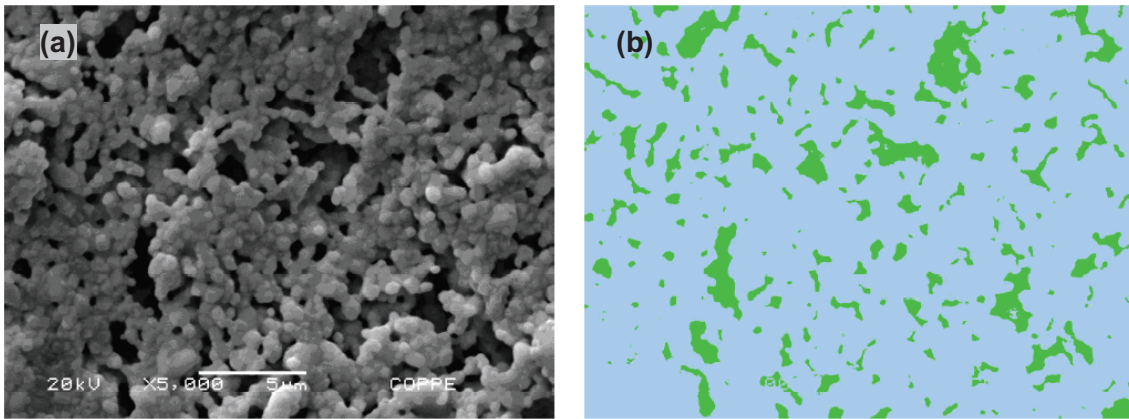


Figura 68: (a) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem filtrada com filtro mediana. (b) Micrografia do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade.

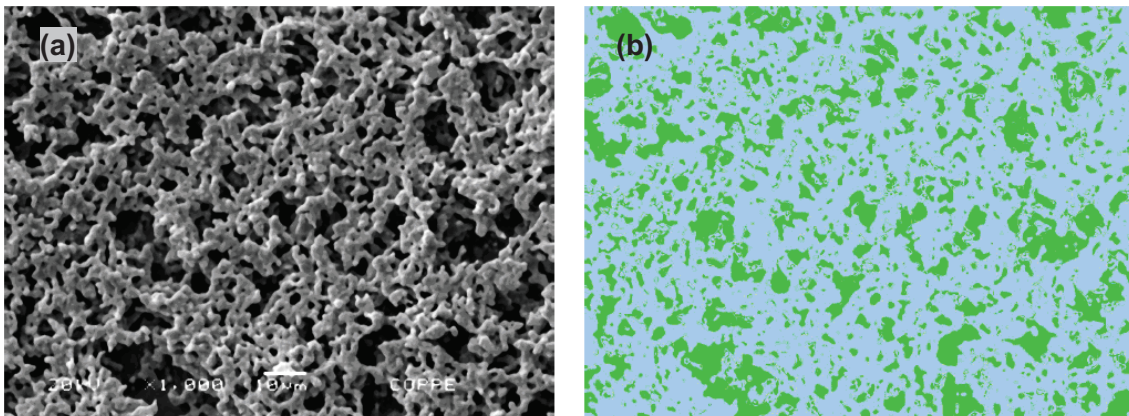


Figura 69: (a) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 1000X, imagem filtrada com filtro mediana. (b) Micrografia do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h classificada para análise da porosidade.

As medidas de espessura das camadas de deposição dos anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI sinterizados a 1300°C por 8h são mostradas nas Figuras 70 e 71. As espessuras das duas camadas são uniformes e medem aproximadamente 16µm, e 12µm, respectivamente.

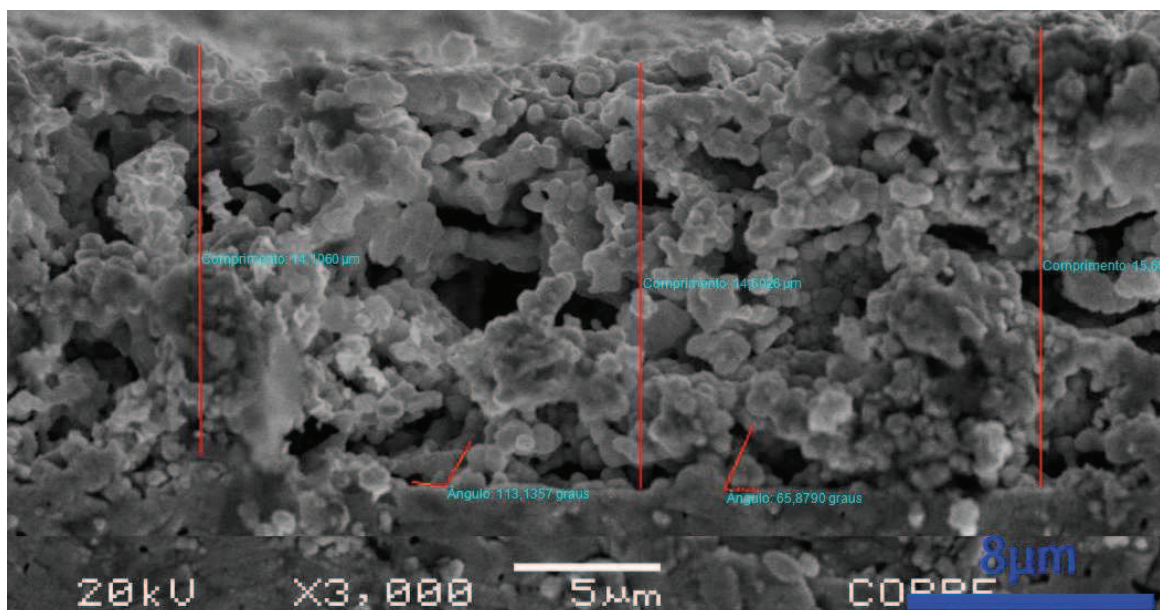


Figura 70: Micrografia de seção transversal do anodo composto LSAO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 3000X, fraturado, após resfriamento em nitrogênio líquido, para análise de espessura da camada depositada.

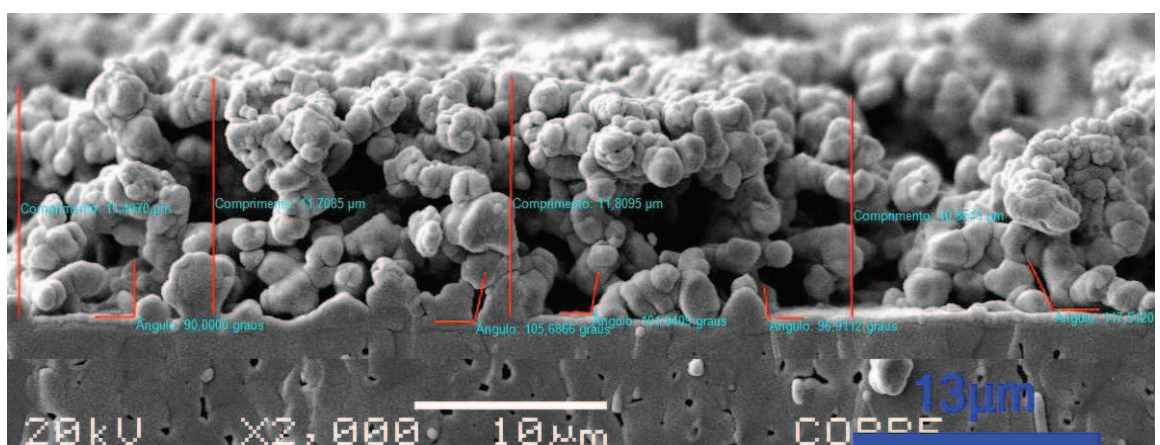


Figura 71: Micrografia de seção transversal do anodo composto LAMO-ZEI tratado a 1300°C por 8h, aumento 2000X, fraturado, após resfriamento em nitrogênio líquido, para análise de espessura da camada depositada.

Da mesma forma que para as amostras dos anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI, para o catodo LSM também foram realizadas análises de porosidade a partir da micrografia de superfície e medida de espessura a partir da micrografia de seção transversal.

Na Figura 72 e 73 são mostradas as micrografias do catodo LSM sinterizado a 1100°C por 2h, imagem bruta e tratada para medida de porosidade. O resultado

encontrado para a micrografia da Figura 72 foi de 85,2% de matéria sólida e 14,8% de porosidade e na da Figura 73 foi de 82,5% de matéria sólida e 17,5% de porosidade.

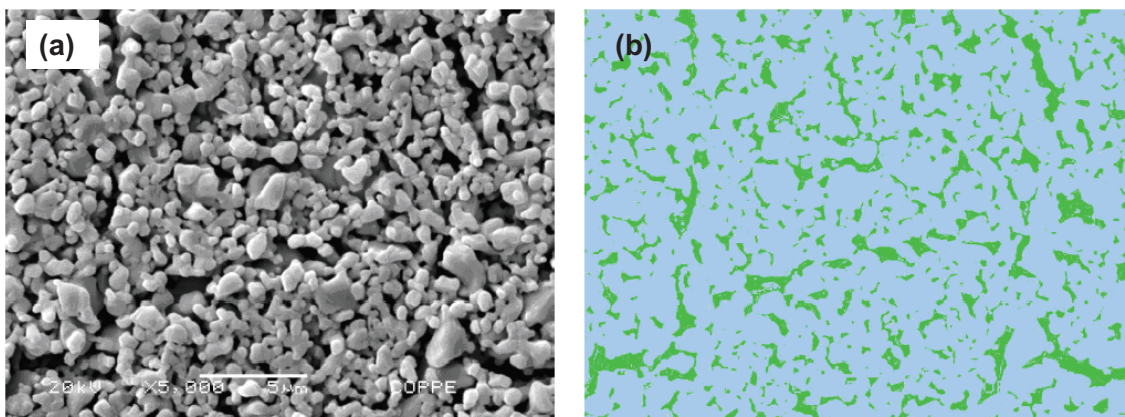


Figura 72: (a) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 1000X, imagem bruta. (b) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h classificada para análise da porosidade.

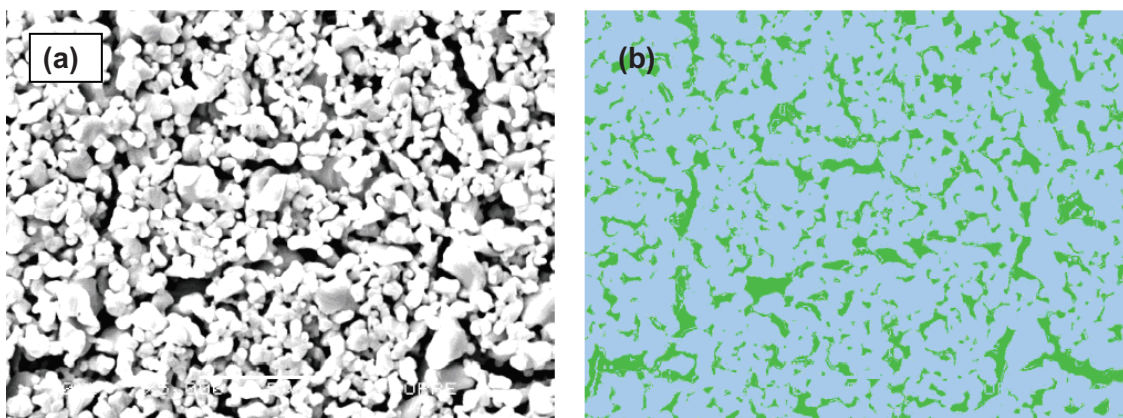


Figura 73: (a) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 1000X, imagem com ajuste de brilho e contraste. (b) Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h classificada para análise da porosidade.

Na Figura 74 são mostradas as micrografias filtradas por filtro-mediana do catodo LSM, imagem original e imagem classificada, os resultados obtidos foram de 84,4% de matéria sólida e 15,6% de porosidade.

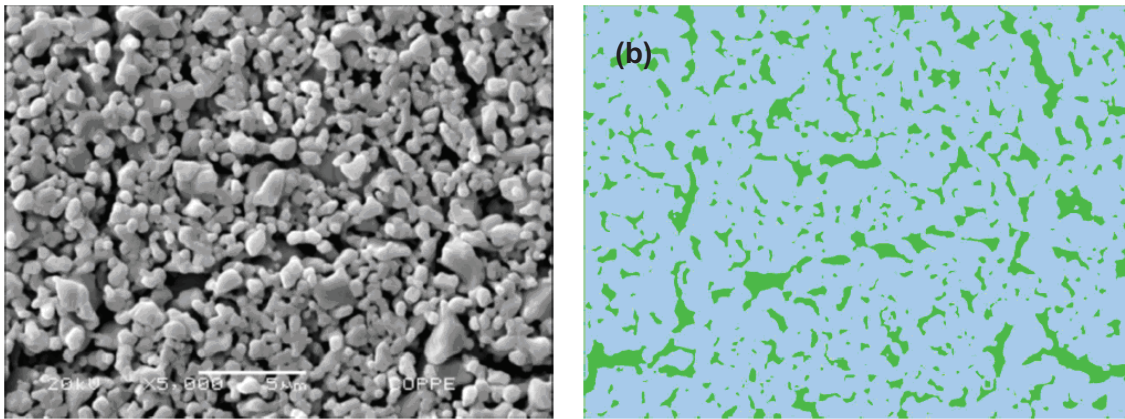


Figura 74: Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 1000X, (Fig1: imagem original) imagem filtrada com filtro mediana. Micrografia do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h classificada para análise da porosidade, (Fig2: imagem classificada).

A medida de espessura da camada de deposição do catodo LSM sinterizado a 1100°C por 2h é mostrada na Figura 75. A espessura da camada é uniforme e mede aproximadamente 32µm.

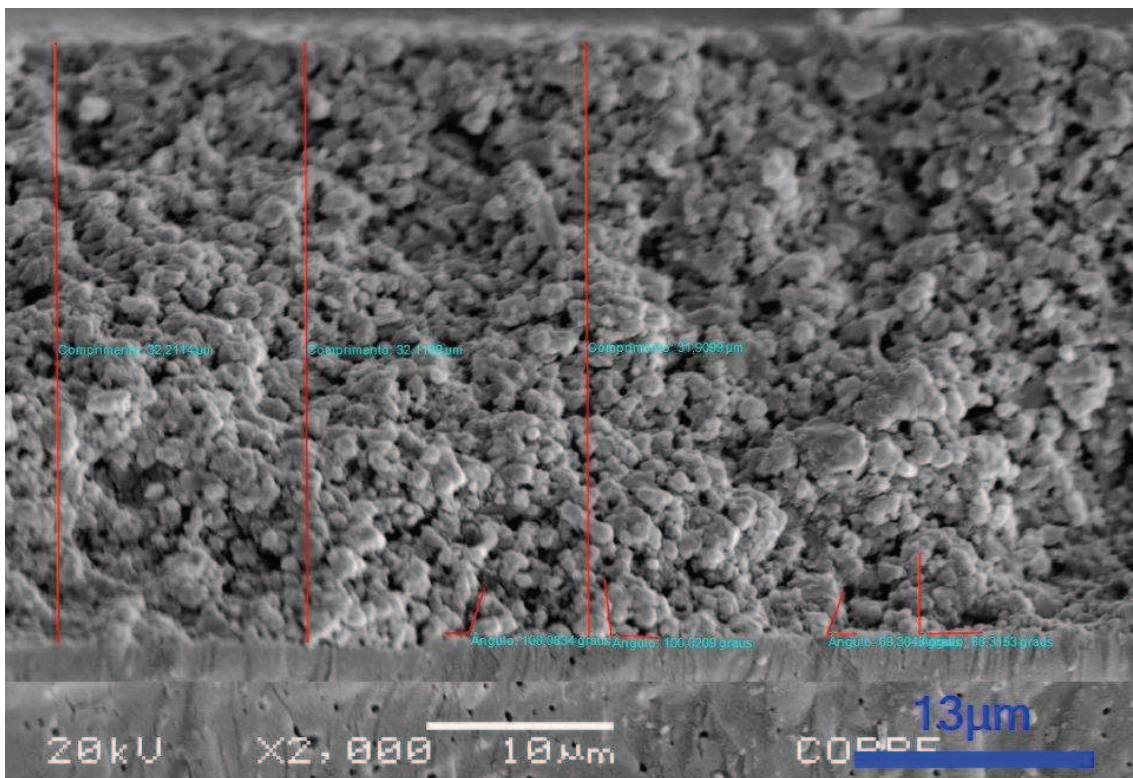


Figura 75: Micrografia de seção transversal do catodo LSM tratado a 1100°C por 2h, aumento 2000X, fraturado com nitrogênio para análise de espessura da camada depositada.

As análises de porosidade da micrografia da amostra LSAO-ZEI, Figuras 66 e 68, apresentaram pouco ruído e porosidade entre 10 e 15%. Nas micrografias da amostra LAMO-ZEI os resultados das imagens com ajustes de brilho/contraste e filtrada, Figuras 67 e 69, são qualitativamente semelhantes, o que significa que em termos de qualidade de classificação são mais confiáveis do que a análise realizada com a imagem bruta. Nessas Figuras também foi observada menor quantidade de ruído, podendo ser dito que a porosidade na amostra está entre 20 e 30%. Já para o catodo LSM a porosidade medida foi entre 14,8 e 17,5%.

Conforme relatado por diversos pesquisadores [1, 27] os eletrodos, anodo e catodo devem possuir porosidade entre 20 e 40%. Esta porosidade deve ser garantida para permitir o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface catodo/eletrólito, o transporte do combustível até a interface eletrólito/anodo e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do anodo.

A porosidade nos eletrodos anódicos foi conseguida pela inserção de 25% em peso de formador de poros, o que de acordo com análise termogravimétrica realizada em trabalhos anteriores [10] corresponde a uma fração de 10% em peso de grafite. As porosidades calculadas para os anodos LSAO foram próximas ao ideal enquanto para o LAMO o valor calculado esta dentro da faixa ideal. Estes resultados indicam que a metodologia empregada na produção das suspensões cerâmicas é eficaz para produção de anodos com boa porosidade. A adição de maior quantidade de formador de poros na preparação das suspensões cerâmicas proporcionará uma maior porosidade nos eletrodos sinterizados.

5.2.3 Teste de desempenho eletroquímico

As pilhas foram testadas eletroquimicamente sob atmosfera oxidante de H_2 umidificado e redutora de O_2 com vazão mássica de 50mL para ambos os gases. Elas também foram testadas usando 30mL de CH_4 umidificado como combustível e 30mL de O_2 como oxidante. Uma sequência de cargas resistivas variando de 10,26M Ω a

1,2Ω foi aplicada em paralelo com a pilha a combustível e como respostas puderam ser medidos os valores de potencial em função da corrente que circula na pilha. A partir dos valores medidos foram calculados os valores de densidade de corrente e densidade de potência.

Na Figura 76 são mostradas as curvas de densidade de potência e tensão *versus* densidade de corrente obtidas por meio dos testes de desempenho eletroquímico com a pilha LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com H₂. A tensão máxima em circuito aberto observado foi de 1,11V. As densidades de corrente e de potência máximas foram de 96,22mA/cm² e de 37,60mW/cm², respectivamente. Enquanto que na Figura 77 a pilha foi testada com CH₄ e os valores obtidos para tensão, densidade de corrente e densidade de potência máximas foram de 0,98V, 75,6mA/cm² e 28mW/cm², respectivamente.

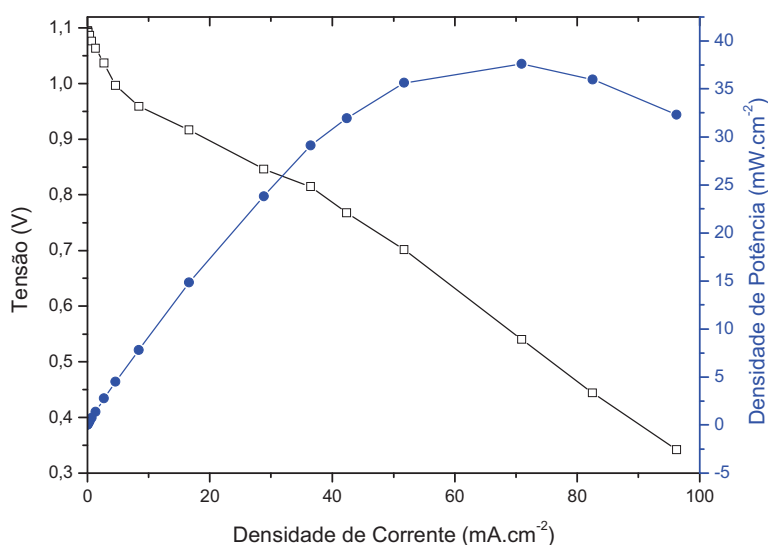


Figura 76: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com H₂ a 950°C.

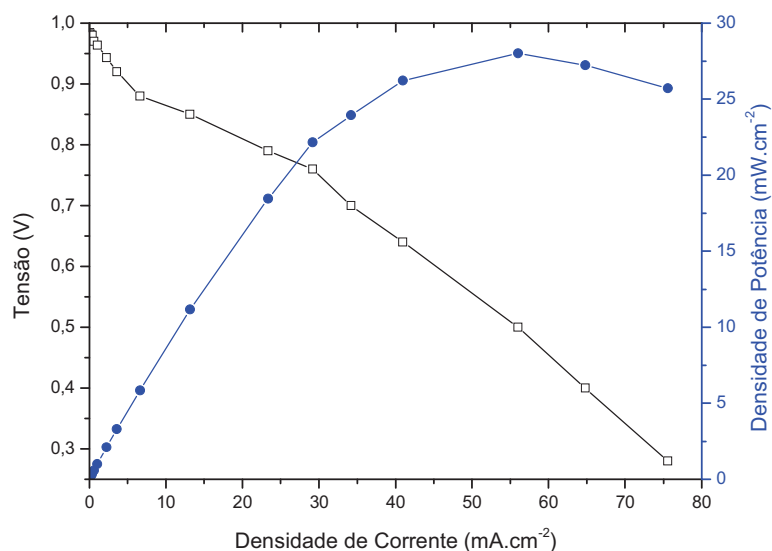


Figura 77: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com CH₄ a 950°C.

Os resultados dos testes de desempenho eletroquímico para a pilha LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com H₂ são mostrados na Figura 78. A tensão máxima em circuito aberto foi de 1,14V e as densidades de corrente e de potência máximas foram de 241,05mA/cm² e 163,17mW/cm², respectivamente. Enquanto que na Figura 79 são mostrados os testes de desempenho eletroquímico da mesma pilha operando com CH₄ e os valores obtidos para tensão, densidade de corrente e densidade de potência máximas foram de 1,12V, 160mA/cm² e 68mW/cm², respectivamente.

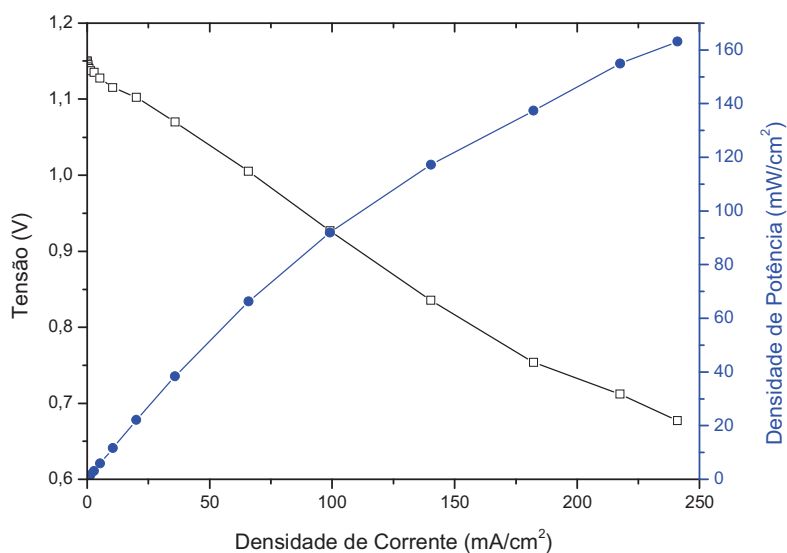


Figura 78: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com H₂ a 950°C.

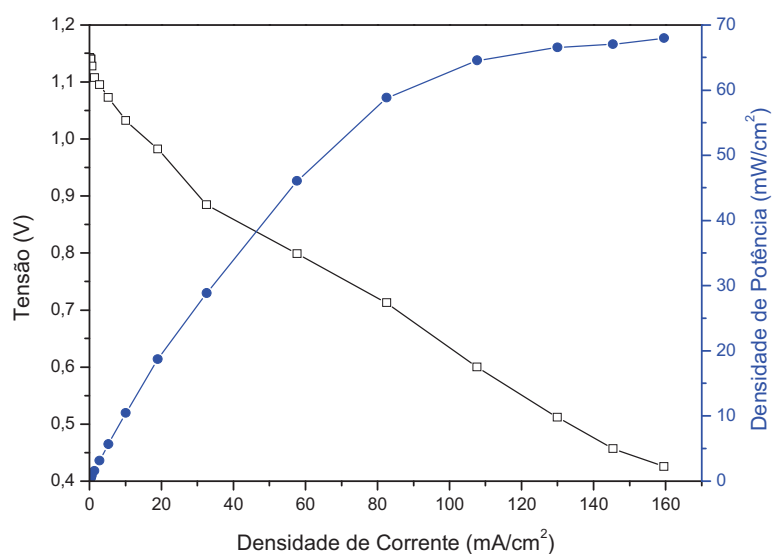


Figura 79: Teste de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com CH₄ a 950°C.

Nas Figuras 80 e 81 são mostrados os gráficos comparativos dos testes de desempenho realizados com as duas pilhas de composição já mencionadas alimentadas com H₂ e CH₄ no compartimento do anodo e O₂ no compartimento do catodo. Nelas observa-se uma significativa redução das densidades de corrente das pilhas operadas com CH₄ em relação às operadas com H₂ o que pode estar

relacionado ao maior peso das moléculas de CH_4 , o que induz uma difusão mais lenta do gás combustível provocando maior polarização por concentração [73].

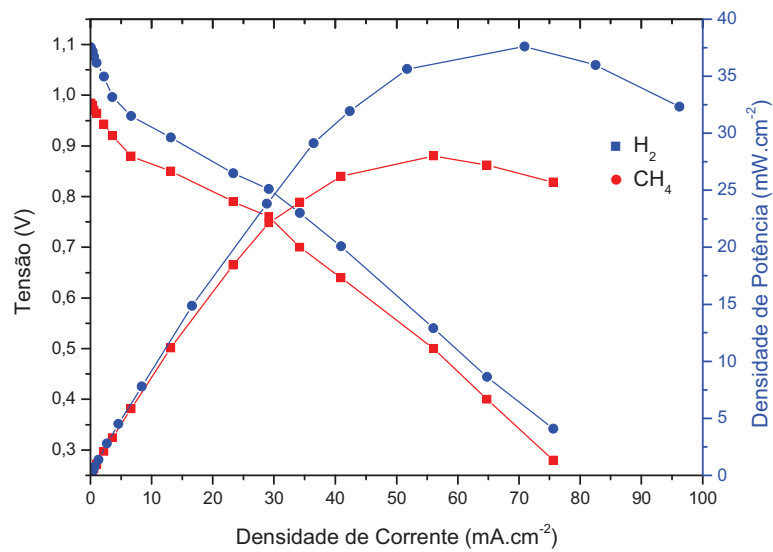


Figura 80: Gráfico comparativo dos testes de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LSAO-ZEI operada com H_2 e CH_4 a 950°C .

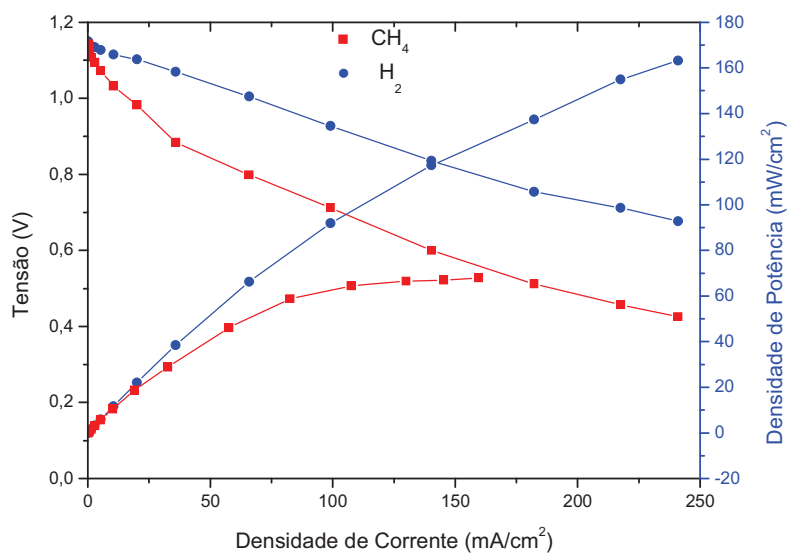


Figura 81: Gráfico comparativo dos testes de desempenho eletroquímico da PaCOS LSM / ZEI / LAMO-ZEI operada com H_2 e CH_4 a 950°C .

Durante os testes de desempenho eletroquímico realizados a tensão em circuito aberto mostrou-se estável, os valores de tensão em circuito aberto medidos foram condizentes com o ideal que é de $1,229\text{V}$ para produção de água no estado

líquido e 1,18V para produção de água no estado vapor quando a pilha é alimentada com H₂ [11].

Comparando os resultados obtidos para as duas composições estudadas foi observado que a pilha LSM / ZEI / LAMO-ZEI apresentou melhor desempenho quando comparada com a pilha LSM / ZEI / LSAO-ZEI, o que é justificável uma vez que a condutividade elétrica do pó LAO aumenta significativamente com o aumento do conteúdo de Mn. Q.X. Fu *et al.* [29] relatam que a composição LSAO sem manganês mostra uma condutividade de somente $4,3 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$ enquanto que a introdução de 30 a 50% em peso de Mn aumenta a condutividade para uma faixa entre 10 e 12S.cm^{-1} . Outro fator importante a ser considerado com relação a pilha LSM / ZEI / LSAO-ZEI foi a presença de fase intermediária SrZrO₃ observada no difratograma da Figura 45 e confirmada após refinamento por Rietveld, Figura 46. A condutividade dessa fase é várias ordens de grandeza menor que a condutividade do eletrodo e do eletrólito e dessa forma ela bloqueia o transporte de íons contribuindo para o aumento da resistividade do sistema [9, 70].

Pela análise de todas as figuras onde são mostrados os testes de desempenho eletroquímico das duas composições de PaCOS testadas neste trabalho observa-se, em comparação com a Figura 5, que ambas pilhas sofreram os efeitos de perdas ôhmicas e perdas por polarização. As perdas ôhmicas foram mais intensas na pilha de composição LSM / ZEI / LSAO-ZEI e podem estar relacionadas ao menor volume de poros do anodo LSAO, relatado anteriormente, que dificulta a passagem dos elétrons até os sítios reativos. Perdas dessa natureza também são associadas à passagem de íons através do eletrólito e podem ser reduzidas pela utilização de eletrólitos com menor espessura [8]. Perdas por polarização por ativação, observadas em regiões de menor densidade de corrente, foram mais intensas quando as pilhas foram alimentadas com CH₄ e podem ter sido causadas pela maior complexidade da reação química e menor adsorção do combustível pelo anodo. Por fim perdas por polarização por concentração influenciaram veementemente o desempenho da pilha LSM / ZEI / LSAO-ZEI como pode ser observado nas Figuras 76, 77 e 80. Esse tipo de perda, que

neste caso também pode ter sido agravado pelo menor volume de poros do anodo, é resultado do transporte insuficiente de reagentes nos sítios ativos dos eletrodos e para longe deles e é característico de regiões de alta densidade de corrente uma vez que nessas regiões o consumo de combustível e oxidante é maior [8].

Embora o desempenho eletroquímico das PaCOS desenvolvidas neste trabalho tenham sido influenciados por diversos fatores como os supostos acima, os resultados obtidos para a PaCOS de composição LSM / ZEI / LAMO-ZEI mostraram grande melhora quando comparados com trabalho anterior desenvolvido por TRINDADE [10] com PaCOS composta por anodos tradicionais de NiO/ZEI, conforme mostrado na Figura 82.

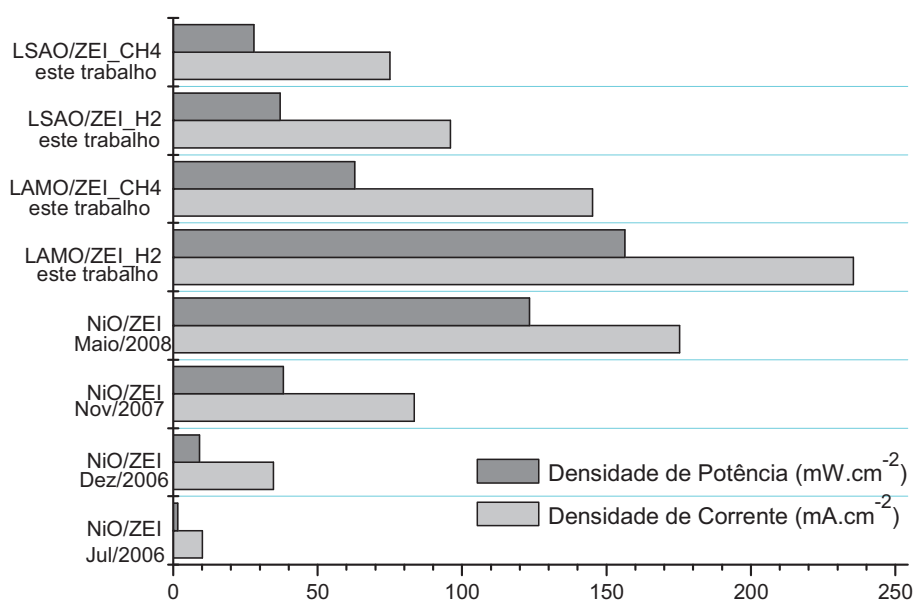


Figura 82: Gráfico comparativo dos testes de desempenho eletroquímico das PaCOS LSM/ZEI/cermet NiO-ZEI [10]; LSM/ZEI/LSAO e LSM/ZEI/LAMO operada com H₂ a 950°C.

Durante a operação das PaCOS, altos valores de densidade de potência são necessários. LIU and BARNETT [74] produziram uma pilha de composição tradicional LSM / ZEI / Ni-ZEI e a testaram sob atmosfera oxidante de CH₄ a 800°C e obtiveram valores de potencial em circuito aberto de 1,16V e densidade de potência de 960mW.cm⁻². Trabalhando sob as mesmas condições, SOBYANIN and BALYAEV [75]

obtiveram valores de densidade de potência em torno de $37,5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Neste estudo, quando as PaCOS de composição LSM / ZEI / LSAO-ZEI e LSM / ZEI / LAMO-ZEI foram testadas a 950°C alimentadas com CH_4 umidificado o potencial em circuito aberto e a densidade de potência máximos obtidos foram de $0,98\text{V}$ e $28\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e de $1,12\text{V}$ e $68\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. KIATKITTIPONG et al. [76] simularam a geração de energia elétrica em uma PaCOS tubular de composição $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ / ZEI / $\text{La}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ alimentada com CH_4 operando a pressão atmosférica e 1000°C e encontraram valor de densidade de potência de $0,334\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, valores da mesma ordem de grandeza também foram obtidos por GUO et al. [77]. TAGAWA et. al. [30] estudaram um sistema similar (LSM / ZEI / LaAlO) utilizando uma PaCOS planar e obtiveram $1,385\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para densidade de potência. Por conseqüência, observa-se que os resultados obtidos neste trabalho para densidade de potência e potencial em circuito aberto foram muito significativos.

6. Conclusão

O método do citrato foi empregado na síntese dos óxidos LAO, LSAO e LAMO e levou à formação de partículas nanoestruturadas com alta área superficial, alto teor de pureza, composição química uniforme e fase única com estrutura cristalina do tipo perovskita.

As suspensões cerâmicas anódicas preparadas a partir dos óxidos LAO, LSAO e LAMO (mais dispersante e formador de poros comercial) foram estáveis por longo período e apresentaram boas viscosidade e homogeneidade. Essas suspensões foram depositadas sobre eletrólito (ZEI comercial) e sinterizadas a 1300°C por 5h e 1500°C por 5h.

Os anodos LAO, LSAO e LAMO sinterizados a 1300°C por 5h não sinterizaram e não aderiram ao eletrólito. Após sinterização a 1500°C observou-se a coexistência de partículas sinterizadas e não sinterizadas indicando que as amostras não tiveram comportamento uniforme quando submetidas ao tratamento térmico.

Suspensões cerâmicas anódicas foram preparadas pela mistura dos óxidos LAO, LSAO e LAMO com pó de ZEI, dispersante e formador de poros. Estas suspensões, denominadas LAO-ZEI, LSAO-ZEI e LAMO-ZEI, foram depositadas sobre eletrólito de ZEI e sinterizadas a 1300°C por 8h.

O anodo composto LAO-ZEI não apresentou distribuição uniforme sobre o eletrólito o que pode ter sido provocado por uma baixa molhabilidade das partículas, pela presença de aglomerados ou pelas más homogeneização e estabilização coloidal da suspensão cerâmica. Logo, o anodo composto LAO-ZEI preparado segundo a metodologia empregada neste trabalho foi rejeitado, por não apresentar características morfológicas adequadas para utilização como anodo de PaCOS. Já os anodos compostos LSAO-ZEI e LAMO-ZEI apresentaram superfícies homogêneas, com boa distribuição de poros e interconectividade entre os poros e, além disso, não apresentaram trincas. Eles apresentaram características morfológicas ideais para aplicação como anodo de PaCOS. Sobre o conjunto anodo-eletrólito (na outra face do

eletrólito) foram depositas as suspensões cerâmicas catódicas a base de LSM (comercial).

Os conjugados catodo/eletrólito/anodo foram testados eletroquimicamente a 950°C sob atmosferas oxidante de H₂ e CH₄ umidificados e redutora de O₂. A PaCOS de composição LSM / ZEI / LAMO-ZEI apresentou melhor desempenho que a de composição LSM / ZEI / LSAO-ZEI. Com relações a trabalhos anteriores desenvolvidos no LabH2 com PaCOS de composição LSM / ZEI / NiO-ZEI a PaCOS de composição LSM / ZEI / LAMO-ZEI apresentou melhor desempenho. Com relação a trabalhos desenvolvidos por outros grupos de pesquisa, empregando como anodo compostos a base de LaAlO₃, os resultados obtidos para as PaCOS de composição LSM / ZEI / LSAO-ZEI e LSM / ZEI / LMAO-ZEI alimentadas com H₂ e CH₄ foram mais significativos.

Logo, é possível afirmar que os objetivos propostos nesta dissertação foram alcançados, com resultados bastante expressivos.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se para trabalhos futuros, visando dar continuidade ao desenvolvimento deste:

- Sintetizar e caracterizar óxidos cerâmicos a base de LaAlO_3 com diferentes teores de dopantes Sr e Mn nos sítios A e B, respectivamente;
- Produzir PaCOS unitárias suportadas pelo anodo, preparado a partir de suspensões cerâmicas dos óxidos sintetizados, com eletrólito e catodo comercial;
- Avaliar eletroquímica e cromatograficamente os conjugados anodo/eletrólito/catodo produzidos, em atmosferas redutoras de H_2 e CH_4 e oxidante de O_2 .

8. Referências

1. MINH, N. Q. **“Ceramic Fuel Cells”**, Journal of the American Ceramic Society, v. 76, n. 3, p.563-588, 1993.
2. MIRANDA, P. E. V.; BUSTAMANTE, L. A. C.; CERVEIRA, M. **“Pilhas a Combustível”** in: **Fontes Renováveis de Energia no Brasil**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, pp. 425-483, 2003.
3. CHARPENTIER, P.; FRAGNAUD, P.D.M.; SCHLCICH, E.G. **“Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature”**, Solid State Ionics, v. 135, p.373-380, 2000.
4. SPINICCI, R.; MARINI, P.; DE ROSSI, S.; FATICANTI, M.; PORTA, P. **“Oxidative coupling of methane on LaAlO₃ perovskites partially substituted with alkali or alkali-earth ions”**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 176, p. 253–265, 2001.
5. STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. **“Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 6, p. 433-455, 2002.
6. **“Fuel Cell Handbook”**, Department Of Energy, ESTADOS UNIDOS, U.S. 7ª ed. Morgantown, West Virginia, p. 427, 2004.
7. O'HAYRE, R. et al. **“Fuel Cell Fundamentals”**, 1ª ed. New York: Wiley, p. 432, 2005.

8. HAILE, S. M. **“Fuel Cell Materials and Components”**, Acta Materialia, v. 51, p.5981-6000, 2003.
9. FLÓRIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. **“Materiais cerâmicos para células a combustível”**, Cerâmica, v. 50, p. 275-290, 2004.
10. TRINDADE, G. S., **“Fabricação e caracterização de pilhas a combustível de óxido sólido suportadas pelo eletrólito com anodo de níquel / zircônia estabilizada com ítria”**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado) – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
11. ATKINS, P. W. **“Physical Chemistry”**, 3ª ed. New York, W.H. Freeman And Company, p.1072, 1986.
12. SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **“High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications”**, Oxford, UK: Elsevier Ltd., p. 405, 2003.
13. MINH, N. Q. **“Solid Oxide Fuel Cell technology-Features and Applications”**, Solid State Ionics, v. 174. p. 271-277, 2004.
14. CHUNG, T. D.; HONG, W. T.; CHYOU, Y. P.; YU, D. D.; LIN, K. F.; LEE, C. H. **“Efficiency analyses of solid oxide fuel cell power plant systems”**, Applied Thermal Engineering, v. 28 p. 933-941, 2008.
15. KAKAÇ, S.; PRAMUANJAROENKIJ, A.; ZHOU, X. Y. **“A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells”**, International Journal of Hydrogen Energy, 2007.

16. ZHOU, Z. F.; GALLO, C.; PAGUE, M. B.; SCHOBERT, H.; LVOV, S. N., **“Direct oxidation of jet fuels and pennsylvania crude oil in a solid oxide fuel cell”**, Journal Powder Sources, v. 133, p. 181-187, 2004.
17. SUNIL, M.; FEDOROV, A. G. **“Radiation heat transfer analysis of the monolith type oxide fuel cell”**, Journal of Power Sources, v. 124, p. 453-458, 2003.
18. SINGHAL, S. C. **“Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology”**, Solid State Ionics, v. 135, p. 305-313, 2000.
19. ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. **“Advanced anodes for high-temperature fuel cells”**, Nature materials, v. 3, p.17-27, 2004.
20. JIANG, S. P.; LOVE, J.G.; APATEANU, L. **“Effect of contact between electrode and current collector on the performance of solid oxide fuel cells”**, Solid State Ionics, v. 160, p. 15-26, 2003.
21. WILL, J.; MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D., GAUCKLER, L.J. **“Fabrication of thin electrolytes for second generation solid oxide fuel cells”**, Solid State Ionics, v. 131, p. 79-96, 2000.
22. TULLER, H. L.; SCHOONMAN, J.; RIESS, I. **“Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications”**, Holanda: Kluwer Academic Publishers, p. 165-243, 2000.
23. TIMAKUL, P.; JINAWATH, S.; AUNGKAVATTANA, P. **“Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting”**, Ceramics International, 2007.

24. WEBER, A., e TIFFÉE-ELEN, I. **“Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications”**, Journal of Power Sources, v. 127, p. 273-383, (2004).
25. LIU, Y.; COMPSON, C.; LIU, M. **“Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate-temperature SOFCs”**, Fuel Cells Bulletin, v. 2004, n. 10, p.12-15, 2004.
26. JIANG, S. P.; CHAN, S. H. **“A review of anode materials development in solid oxide fuel cells”**, Journal of Materials Sciences, v. 39, p. 4405-4439, 2004.
27. LEE, J. H.; HEO, J. W.; LEE, D. S.; KIM, J.; KIM, G. H.; LEE, H. W.; SONG, H. S.; MOON, J. H. **“The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC”**, Solid State Ionics, v. 158, p. 225, 2003.
28. GORTE, R. J.; VOHS, J.M.; MCINTOSH, S. **“Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC”**, Solid State Ionics, v. 175, p. 1-6, 2004.
29. FU, Q.X.; TIETZ, F.; LERSCH, P.; STÖVER, D. **“Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as potential SOFC anode materials”**, Solid State Ionics, v. 177, p. 1059-1069, 2006.
30. TAGAWA, T.; MOE, K. K.; HIRAMATSU, T.; GOTO, S. **“Fuel cell type reactor for Chemicals-energy co-generation”**, Chemical Engineering Science, v. 54, p. 1553-1557, 1999.
31. TIETZ, F.; BUCHKREMER, H. P.; D. STÖVER, **“Components manufacturing design solid oxide fuel cells”**, Solid State Ionics, v. 152-153, p. 373-381, 2002.

32. KOC, S. N. **“Effect of sol-gel modifications on formation and morphology of nanocrystalline lanthanum aluminate”**, Materials Research Bulletin, v. 41, p. 2291-2297, 2006.
33. LI, W.; ZHUO, M. W.; SHI, J. L. **“Synthesizing nano LaAlO₃ powders via coprecipitation method”**, Materials Letters, v. 58, p. 365-368, 2004.
34. NGUYEN, T. L.; DOKIYA, M.; WANG, S.; TAGAWA, H.; HASHIMOTO, T. **“The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO₃ based oxides”**, Solid State Ionics, v. 130, p. 229-241, 2000.
35. CHEN, T. Y.; FUNG, K. Z. **“A and B-site substitution of the solid electrolyte LaGaO₃ and LaAlO₃ with the alkaline-earth oxides MgO and SrO”**, Journal of Alloys and Compounds, v. 368, p. 106-115, 2004.
36. KUO, C. L.; WANG, C. L.; CHEN, T. Y.; CHEN, G. J.; HUNG, I. M.; SHIH, C. J.; FUNG, K. Z. **“Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical coprecipitation”**, Journal of Alloys and Compounds, 2006.
37. XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. **“Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylenediaminetetraacetic acid gel route”**, Ceramics International, v. 29, p. 837-840, 2004.
38. KUMAR, M. D. S.; SRINIVASAN, T. M.; SUBRAMANIAN, C.; RAMASAMY, P. **“Synthesis of lanthanum by thermal decomposition of hydrated nitrates”**, Ceramics International, v. 23, p. 419-423, 1997.

39. BERCHMANS, J. L.; ANGAPPAN, S.; VISUVASAM, A.; KUMAR, R. K. B. **“Preparation and characterization of LaAlO₃”**, Materials Chemistry and Physics, 2007.
40. TIAN, Z. Q.; YU, H. T.; WANG, Z. L. **“Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline LaAlO₃ powders”**, Materials Chemistry and Physics, v.106, p. 126-129, 2007.
41. LIMA, E.; CASTREJÓN, M. E. V.; SANIGER, J. M.; IDARRA-PALOS, A.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, J. E.; ALVAREZ, L. J. **“Experimental XRD and NMR, and molecular dynamics study of Sr containing LaAlO₃ perovskite”**, Solid State Ionics, v. 178, p. 1944-1949, 2008.
42. Ran, S.; Gao, L. **“Synthesis of LaAlO₃ powder using triethanolamine”**, Ceramics International, v. 34, p. 443-446, 2008.
43. ADAK, A. K.; PRAMANIK, P. **“Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powder at relatively low temperature”**, Materials Letters, v. 30, p. 269-273, 1997.
44. M.P. Pecchini, **US Patent No 3,330,697**, 1976.
45. TAI, L. W.; LESSING, A. P. **“Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors”**, Journal Materials Research, v. 7, 1992.
46. FU, Q.; TIETZ, F.; STÖVER, D. **“Synthesis and electrical conductivity of Sr and Mn substituted LaAlO₃ as a possible SOFC anode material”**, Solid States Ionics, 2006.

47. IMAPES, revista científica, maio de 2005.
48. SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C.; PIMENTEL, P. M.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; RABELO, A. A. **“Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato”** Matéria (Rio J.), v.12, n.º.1, 2007.
49. KUMAR, M. D. S.; SRINIVASAN, T. M.; SUBRAMANIAN, C.; RAMASAMY, P. **“Synthesis of lanthanum aluminate by a citrate-combustion route”**, Materials Letters, v. 25, p. 171-174, 1995.
50. Samuel J. Schneider, **“Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses”**, ASM International, v. 4, 1991.
51. MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. **“Análise Térmica de Materiais”**. 1ª ed. São Paulo: Ieditora, p. 300, 2002.
52. CULLITY, B. D. **“Elements of X-ray diffraction”**, 3ª ed. Estado Unidos: Prentice Hall, p. 664, 2001.
53. PAIVA SANTOS, C. O. **“Aplicação do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarllet-Madsen”**.
http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf
54. www.periodicos.capes.gov — ICSD — Inorganic Crystl Structure Database
55. REED, J. S. **“Principles of Ceramics Processing”**, 2ª ed. New York: Wiley-Interscience, 1995.

56. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **“Adsorption of gases in multimolecular layers”**, Journal of The American Chemical Society, v. 60, p. 309-19, 1938.
57. CAPISTRANO, B. J. S. **“Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados de células a combustível de óxido sólido”**, 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Natal, RN, 2008.
58. <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html> visto em 30/04/2008.
59. CALLISTER, W. D. Jr. **“Fundamentos da ciência e engenharia de materiais”**, 2^a ed. editora LTC, 2006.
60. www.simateriais.com
61. YU, H. F.; WANG, J.; WANG, S. S.; KUO, Y. M. **“Thermochemical behavior of metallic citrate precursors for the production of pure LaAlO₃”**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 70, p. 218–223, 2009.
62. BUKHTIYAROVA, M. V.; IVANOVA, A. S.; PLYASOVA, L. M.; LITVAK, G. S.; ROGOV, V. A.; KAICHEV, V. V.; SLAVINSKAYA, E. M.; KUZNETSOV, P. A.; POLUKHINA, I. A. **“Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on Mn(Fe)- substituted Sr(La) aluminates”**, Applied Catalysis A: General, v.357, p. 193–205, 2009.
63. KUO, C. L.; CHANG, Y. H.; WANG, M. C. **“Crystallization kinetics of lanthanum monoaluminate (LaAlO₃) nanopowders prepared by co-precipitation process”**, Ceramics International, v. 35, p. 327–332, 2009.

64. KAKIHAMA, M.; OKUBO, T. **“Low temperature powder synthesis of LaAlO₃ through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol”**, Journal of Alloys and Compounds, v. 266, p. 129–133, 1998.
65. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_reticulos_cristalinos.pdf
66. ERCAN, T.; CUNEYTS, T.A. **“Low temperature chemical synthesis of lanthanum monoaluminate”**, Journal American Ceramic Society, v. 80, n.1,p.133-141, 1997.
67. TIAN, Z.; HUANG, W.; LIANG, Y. **“Preparation of spherical nanoparticles of LaAlO₃ via the reverse microemulsion process”**, ceramics International, v. 35, p. 661-664, 2009.
68. MANNHEIMER, W. **“Microscopia dos materiais”**, Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, editora e-papers, 2002.
69. BRANT, M. C.; MATENCIO, T.; DESSEMOND, L.; DOMINGUES, R. Z. **“Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface”**, Solid state ionics v.177, p. 915-921, 2006.
70. STIMMING, U.; SUN, C. **“Recent anode advances in solid oxide fuel cells”**, Journal of Power Sources, v. 171, n. 2, p. 247-260, 2007.
71. MARINKOVIĆ, Z.V.; MANCIĆ, L.; CRIBIER, J. F.; OHARA, S.; FUKUI, T.; MILOSEVIĆ, O. **“Nature of structural changes in LSM-YSZ nanocomposite material during thermal treatments”**, Materials science and engineering A, v. 375-377, p. 615-619, 2004.

72. TAGAWA, T.; MOE, K. K.; HIRAMATSU, T.; GOTO S. **“Design of electrode for solid oxide fuel cells reactor”**, Solid State Ionics, v. 106, p. 227-235, 1998.
73. Venâncio, S.A.; Gutierrez, T.F.; Sarruf, B.J.M.; Miranda, P.E.V. **“Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS”**, Revista Matéria, v. 13, n. 3, p. 560 – 568, 2008.
74. LIU, J.; BARNETT, A. **“Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas”**, Solid State Ionics, v.158, p. 11-16, 2003.
75. SOBYANIN, V. A.; BELYAEV, V. D. **“Gas-phase electrocatalysis: methane oxidation to syngas in a solid oxide fuel cell reactor”**, Solid State Ionics, v. 136-137, p. 747-752, 2000.
76. KIATKITTIPONG, W.; GOTO, S.; TAGAWA, T.; ASSABUMRUNGRAT, S; PRASERTHDAM, P. **“Simulation of oxidative coupling of methane in solid oxide fuel cell type reactor for C2 hydrocarbon and electricity co-generation”**, Journal of chemical engineering of Japan, v.38, n.10, p. 841-848, 2005.
77. GUO, X. M.; HIDJAT, K.; CHING, C. B. **“Simulation of a solid oxide fuel cell for oxidative coupling of methane”**, Catalysis today, v. 50, p. 109-116, 1999.