



Universidade Federal do ABC



Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Bruna Niccoli Ramirez

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Santo André

2014

Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Bruna Niccoli Ramirez

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Trabalho apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados sob orientação da Professora Doutora Márcia Tsuyama Escote e coorientação do Professor Doutor Fábio Coral Fonseca.

Santo André

2014



Universidade Federal do ABC

PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato **Bruna Niccoli Ramirez**, realizada em 13 de fevereiro de 2014.

Prof. Dra. Márcia Tsuyama Escote (UFABC) – Presidente

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio (UFABC) – Membro Titular

Prof. Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo (USP) – Membro Titular

Prof. Dr. Jose Antonio Souza (UFABC) – Membro Suplente

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes (UNESP) – Membro Suplente

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, ____ de _____ de 20____.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Para meus pais, pelo amor e apoio incondicionais

Para Karen e Paulo, pela ajuda na lição de casa

Para Igor, simplesmente por existir...

Gracias A La Vida

Violeta Parra

Gracias a la vida que me ha dado tanto.

Me ha dado el sonido y el abecedario,

Con él las palabras que pienso y declaro:

Madre, amigo, hermano, y luz alumbrando

La ruta del alma del que estoy amando.

Gracias a la vida que me ha dado tanto.

Me dio el corazón que agita su marco

Cuando miro el fruto del cerebro humano;

Cuando miro el bueno tan lejos del malo,

Cuando miro el fondo de tus ojos claros.

Gracias a la vida que me ha dado tanto.

Me ha dado la risa y me ha dado el llanto.

Así yo distingo dicha de quebranto,

Los dos materiales que forman mi canto,

Y el canto de ustedes que es el mismo canto

Y el canto de todos, que es mi propio canto.

Agradecimentos

Agradeço a **Deus** pelo dom da vida, por todas as pessoas que Ele colocou no meu caminho, sem as quais este trabalho jamais existiria.

Agradeço de todo coração à **Prof. Dra. Márcia Tsuyama Escote**, minha orientadora e amiga, por todo apoio, dedicação e conhecimento transmitido durante a execução deste trabalho, assim como pela confiança depositada em mim ao assumir a orientação.

Agradeço igualmente ao coorientador **Prof. Dr. Fábio Coral Fonseca** pelo conhecimento transmitido, por permitir o acesso aos laboratórios do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN, como também pela disponibilidade e incentivo essenciais para a elaboração desta dissertação.

Agradeço a meus pais, **Alberto Niccoli** e **Maria Rebeca Ramirez**, a meus irmãos, **Karen** e **Paulo**, e a meu pequeno sobrinho, **Mateus**, por todo amor, carinho e incentivo que me foi dado durante essa caminhada.

Agradeço a meu querido **Igor Martins**, namorado e cúmplice desta pesquisa, pelo incentivo a seguir minha vocação, pela companhia aos finais de semana e feriados em que passamos nos laboratórios da UFABC, pela ajuda com os tratamentos térmicos realizados no IPEN e por todas as visitas “filosóficas” à sorveteria em que discutimos os experimentos e resultados deste trabalho. Na realidade, se eu listasse toda ajuda que você me deu, isso ocuparia mais de uma página!

Agradeço aos colegas de grupo de pesquisa, **Alessandra Zenatti**, **Alexander Roque**, **Daniel Simião**, **Daniel José da Silva**, **Juliane Bernardi**, **Márcio Sena**, **Midilane Medina** e **Renan Gomes** pela infinita ajuda na execução dos experimentos e pela amizade construída durante esses anos de pesquisa.

Da mesma forma agradeço aos colegas do Laboratório de Materiais Avançados, **Aline Zanchet**, **Bruna Prado**, **Cícero Silva**, **Everton Moraes**, **Felipe Carneiro**, **Hermano Bonicio**, **Han Pang Huang** e **Victor Buratto** por sua amizade, assim como agradeço a **seus respectivos orientadores**, que generosamente me auxiliaram como o empréstimo de equipamentos para a pesquisa.

Agradeço aos colegas e amigos do IPEN, **Bárbara Bezerra, Francisco Tabuti, Lucas Pinheiro, João Coutinho, Shayenne Nobrega e Oswaldo Guimarães** do CCCH e a **Edvaldo dal Venchio** do CCN (Centro e Combustível Nuclear) pelo apoio e ajuda na execução dos experimentos.

Agradeço ao **Prof. Dr. José Antônio Souza** pela disponibilidade em me auxiliar na realização das medidas elétricas. Agradeço também o apoio e amizade dos colegas do Laboratório de Física da Matéria Condensada (ou 508-3): **Cynthia Rivaldo, Elton Francisquini, Fabian Ramirez, João Paulo Santos, Rafael Pereira, Thamires Labadessa e Verônica Calsan.**

Agradeço ao **Prof. Dr. Antônio Hortêncio Munhoz**, ao **Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió** e ao discente **Emersson Candido**, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, pela disponibilidade e auxílio nas análises de área superficial e tamanho de poro.

Agradeço também o apoio técnico dos colegas da Central Experimental Multiusuário e dos laboratórios didáticos da UFABC, em especial a **Alisson Quinaia, Arnaldo Filho e Carine Ribeiro.**

Agradeço a todos os **professores e colegas** do programa de pós-graduação em Nanociência e Materiais Avançados que direta ou indiretamente contribuíram para que fosse possível a realização desta pesquisa.

Finalmente, agradeço a **Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior** pela parceria no apoio financeiro necessário para o desenvolvimento deste estudo.

RESUMO

Este trabalho estuda metodologias de síntese e caracterização da família de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) para aplicações em células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Os compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) foram sintetizados via método de Pechini modificado. Duas distintas rotas de síntese foram empregadas, modificando-se a fonte de níquel: acetato de níquel e nitrato de níquel. A partir de caracterizações por difração de raios X verificou-se que a série de compostos sintetizada através do acetato de níquel originou amostras monofásicas diferentemente daquelas obtidas com nitrato de níquel. Também foi observado que para condições de tratamento térmico semelhantes aquelas encontradas na literatura, os compostos produzidos na síntese com o acetato de níquel exigiram menor tempo de tratamento térmico. Com intuito de estudar a viabilidade da aplicação destes óxidos preparados a partir do acetato de Ni e Fe em eletrodos de SOFCs foi investigada a influência do tempo e temperatura de sinterização nas dimensões dos aglomerados, densificação e a resistividade elétrica dos pós. Quanto às condições de sinterização, os pós foram analisados por meio de difração de raios X, e análises termomecânicas. Nestes estudos constatou-se que a redução do tempo de sinterização permitiu a obtenção de pós com fase perovskita, com tamanhos de grão e aglomerados menores do que o que foi observado nos compostos tratados termicamente por 10 h. Para caracterizar o tamanho das partículas, os pós foram caracterizados por curvas de absorção/dessorção (BET). Os resultados mostram também que tratamentos térmicos por tempos menores resultaram na diminuição dos tamanhos de partículas, assim como aumento da área superficial dos compostos, como esperado dos resultados anteriores. De fato, a porosidade destes compostos é uma característica importante na aplicação como eletrodo de SOFC. Dessa forma, foram realizadas estimativas de densidade aparente e porosidade aparente para os óxidos de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$. A densidade estimada revelou um aumento da densidade com o aumento do teor de Fe na amostra e a porosidade aparente para todas as amostras foi da ordem de 41%, na faixa entre 30 e 50% recomendada para esta aplicação. As medidas de transporte elétricos revelaram valores de condutividade elétrica da ordem de 200 S/cm que é próximo aos valores listados na literatura, no entanto, as medidas foram feitas em ar o que gerou processos de oxidação do Fe e da transformação de Ni^{3+} em Ni^{2+} dos compostos estudados. Após esta etapa, os compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram utilizados na preparação de suspensões para deposição em eletrólitos de YSZ. Os sistemas eletrodo/eletrólito foram sinterizados a temperatura de 1150°C, entretanto, não houve uma boa aderência entre o eletrodo e o eletrólito dos sistemas construídos.

ABSTRACT

This paper studies methods of synthesis and characterization of the family of compounds $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) for applications in solid oxide fuel cells (SOFCs). The $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) compounds were synthesized by a modified Pechini method. Two different synthetic routes were employed, changing the source of nickel: nickel acetate and nickel nitrate. Through the X-ray diffraction characterization, it was verified that the series of compounds synthesized by nickel acetate are single-phase samples, which are different from those obtained by nickel nitrate. It was also noted that at heat treatment conditions similar than those found in the literature, the compounds produced with nickel acetate can be heat treatment at shorter time. In order to study the viability of applying these oxides as electrodes of SOFCs, it was investigate the influence of time and sintering temperature on the dimensions of the pellets, densification and the electrical resistivity of the powders. The conditions for sintering, the powders were analyzed by X-ray diffraction, and thermal analysis. In these studies, it was observed the reduction in sintering time allowed the production of powders with perovskite phase, with grain sizes and smaller clusters than those obtained in the samples heat-treated for 10 h. To characterize the particle size, the powders were characterized by curves absorption/desorption (BET). The results also show that heat treatment for 5 h resulted in decreased particle size as well as increase the surface area of the compounds, as expected from previous results. Also, the calculation of apparent density and apparent porosity of oxides of LaNiO_3 and $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ were performed. The estimated density showed an increase in density with increasing Fe content in the sample and the apparent porosity for all samples is in the order of 41%, which is in the range of 30 and 50% recommended for SOFCs application. The measurements of electrical transport showed electrical conductivity values of the order of 200 S/cm that is close to those values listed in the literature, however these measurements were made in air and as verified by X-ray results it can promote Fe oxidation and transformation of Ni^{3+} to Ni^{2+} in these compounds. After this step, the compounds $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ were used to the preparation of suspensions for deposition of YSZ electrolyte. Systems electrode/electrolyte were heat-treated at temperature of 1150°C, although, the electrode/electrolyte adhesion was not good.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - (a) Eletrólise da água: separação da água em hidrogênio e oxigênio. (b) Eletrólise reversa: combinação de oxigênio e hidrogênio: fluxo de uma pequena corrente elétrica. As flechas representam o fluxo de elétrons do - para o + (LARMINIE; DICKS, 2003).....	12
Figura 2 - Esquema de célula a combustível individual (HIRSCHENHOFER et al., 1998). ..	14
Figura 3 - Tipos de célula a combustível: AFC (alcalina), PEM (membrana polimérica), PAFC (ácido fosfórico), MCFC (carbonato fundido), SOFC (óxido sólido) (CELA, 2009)...	15
Figura 4 - Duas representações para a estrutura Perovskita cúbica Ideal (Pm3) (FECHINE, 2004).....	22
Figura 5 - (a) Distorção romboédrica (<i>R3c</i>) e (b) distorção ortorrômbica (<i>Pbnm</i>) da estrutura perovskita (adaptado de VILLEGAS, 2006, pag. 7).	23
Figura 6 - (a) Resistividade elétrica como função da temperatura para os compostos RNiO ₃ ; (b) Esquema da transição metal-isolante (adaptada de TORRANCE et al. (1992) e MEDARDE (1997)).	25
Figura 7 - Síntese de LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ por reação no estado sólido: três tipos de tratamento térmico (OHZEKI et al., 2010).....	28
Figura 8 - Reações químicas de poliesterificação envolvidas no método dos Precursores Poliméricos (rota 1) e no método de Polimerização de Complexos (rota 2) (figura confeccionada pela Prof. Dra. Ana Paula Marques (UNIFESP)).....	31
Figura 9 - Diagrama esquemático da rota da síntese do pó utilizando precursor de nitrato de níquel.	39
Figura 10 - Diagrama esquemático da rota da síntese do pó utilizando precursor de nitrato de níquel.	40
Figura 11 - Isotermas de adsorção segundo classificação da IUPAC (BEL-JAPAN, 2012). ..	43
Figura 12 - Quatro formas usuais de histerese para isotermas de adsorção de N ₂ em mesoporosos (LEOFANTI et al., 1998).	45
Figura 13 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método 4 pontas.	48
Figura 14 - Curva TG e sua derivada do composto acetato de níquel tetra hidratado.....	53
Figura 15 - Curva TG e sua derivada do composto acetato de ferro.	53
Figura 16 - Curva TG e sua derivada do composto nitrato de lantânio.	54
Figura 17 - Curva TG e sua derivada para o composto nitrato de níquel.	55
Figura 18 - Análise termogravimétrica do composto LaNiO ₃ sintetizado a partir da utilização de nitrato de níquel	56
Figura 19 - Evolução térmica para a formação do composto LaNiO ₃ para 10 horas de tratamento térmico, a partir da síntese com nitrato de níquel como precursor.....	56
Figura 20 - Evolução térmica para a formação do composto LaNiO ₃ para 20 horas de tratamento térmico, a partir da síntese com nitrato de níquel como precursor.....	57
Figura 21 - Análise da largura a meia altura da reflexão (h,k,l) em 2θ = 47° do difratograma de raios X das amostras de LaNiO ₃ tratadas a 750°C por (a) 10 horas e (b) 20 horas.....	58
Figura 22 - Análise termogravimétrica dos compostos LaNiO ₃ e LaNi _{0,6} Fe _{0,4} O ₃ pelas sínteses dos nitratos e acetatos.	59
Figura 23 - Difratogramas de raio X da série LaNi _(1-x) Fe _x O ₃ com precursor nitrato de níquel.	60

Figura 24 – (a) Difratoformas de DRX para série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com precursor acetato de níquel, (b) ampliação do DRX próximo a região de $2\theta \sim 37^\circ$ e $2\theta \sim 43^\circ$ onde em geral observam-se os picos mais intensos do NiO.	61
Figura 25 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX amostra $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ onde os pontos pretos são os dados experimentais, a linha vermelha são os valores calculados, os traços verdes são as reflexões de Bragg previstas teoricamente e a linha azul é a diferença entre os dados medidos experimentalmente e os calculados.	62
Figura 26 – Evolução dos parâmetros de rede (a) “a” e (b) “c” na célula romboédrica de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$	63
Figura 27 - Imagens obtidas por MEV dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com nitrato de níquel e calcinados a 750°C (10 horas).	65
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com acetato de níquel e calcinados a 750°C (10 horas).	67
Figura 29 - Análise termogravimétrica de compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (350°C , 3 horas).	71
Figura 30 - Difratoformas de raios X do composto $\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ tratado termicamente por 2,5 horas.	71
Figura 31 - Difratoforma de raios X de amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidas pela síntese dos acetatos, tratadas a 350°C por 3 horas para remoção de resíduos e, em seguida, tratadas por 5 horas a 800°C	72
Figura 32 - Análise da largura a meia altura da reflexão (h,k,l) em $2\theta = 47^\circ$ do difratograma de raios X da amostra de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ tratada (a) a 800°C por 5 horas e (b) a 750°C por 10 horas.	73
Figura 33 – Comparativo dos difratogramas de raios X dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ obtidos por diferentes tratamentos térmicos ($750^\circ\text{C}/10\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/5\text{h}$).	74
Figura 34 - Imagens obtidas por MEV dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ e) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com acetato de níquel e calcinados a 800°C por 5 horas.	75
Figura 35 - Comparativo das análises TMA.....	77
Figura 36 – Isotermas Adsorção/dessorção de N_2 (77 K) do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtido pela síntese com acetato de níquel por tratamento térmico a a) $800^\circ\text{C}/5\text{h}$; b) $750^\circ\text{C}/10\text{h}$	78
Figura 37 - Isoterma Adsorção/dessorção de N_2 (77 K) do composto LaNiO_3 obtido através da síntese com acetato de níquel e por tratamento térmico a a) $800^\circ\text{C}/5\text{h}$; e, b) $750^\circ\text{C}/10\text{h}$	79
Figura 38 - Curvas de condutividade elétrica como função de $1000/T$ para os compostos de LaNiO_3 a) primeira medida, b) segunda medida. As setas indicam o processo de aquecimento (direita) e resfriamento (esquerda).	84
Figura 39 – Difratoformas de raios X mostrando a evolução térmica do composto LaNiO_3 durante sinterização a) anterior à medida elétrica e b) após medida elétrica ($30\text{-}800^\circ\text{C}$).	85
Figura 40 – Curvas de condutividade elétrica como função de $1000/T$ para os compostos de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	86

Figura 41 - Difractogramas de raios X do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ mostrando a evolução térmica do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ para diferentes temperaturas de sinterização a) anterior a medida elétrica e b) posterior à medida elétrica	88
Figura 42 - Micrografias coletadas das amostras $x = 0.4$, para (a) 1 camada, (b) 2 camadas e (c) 3 camadas.	89
Figura 43 – Imagem de microscópio óptico dos cátodos (a) LaNiO_3 e (b) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	90
Figura 44 - Imagens MEV de uma camada de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sobre eletrólito de YSZ (sinterizada a 1150°C por 2 horas), lado (a) sofreu tratamento térmico duas vezes e (b) apenas uma vez.	91
Figura 45 - Imagens MEV de duas camadas de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ depositadas em eletrólito de YSZ. Lado b) sofreu tratamento térmico (1500°C , 2 horas) duas vezes.	91
Figura 46 – Trincas e empenamentos na camada catódica sinterizada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses das soluções precursoras.....	38
Tabela 2 – Características das isotermas de adsorção	44
Tabela 3 – Parâmetros de ajuste da largura a meia altura dos picos da figura 21.	58
Tabela 4 – Comparativo do tamanho médio de partícula para as duas rotas de síntese.....	68
Tabela 5 - Parâmetros de ajuste da largura a meia altura dos picos das amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas e tempos.	74
Tabela 6 - Tamanho médio de partícula para compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidos pela síntese com acetato de níquel e por tratamento térmico a 800°C (5 h)	76
Tabela 7 - Propriedades da superfície obtidos por BET.	79
Tabela 8 - Valores de densidade e porosidade para pastilhas de LaNiO_3 sinterizados a diferentes temperaturas.....	82
Tabela 9 - Valores de densidade e porosidade para pastilhas de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sinterizados a diferentes temperaturas.....	82
Tabela 10 - Comparativo de propriedades físicas das amostras $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas.....	82
Tabela 11 - Comparativo da condutividade eletrônica do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ para diferentes metodologias de síntese	87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 Células a Combustível	11
2.1.1 <i>Funcionamento e Classificação</i>	12
2.1.2 <i>Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)</i>	16
2.1.2.1 O ânodo	16
2.1.2.2 O cátodo.....	17
2.1.2.3 O eletrólito.....	19
2.1.2.4 Interconectores.....	20
2.2 Materiais candidatos para cátodo	21
2.2.1 <i>Perovskitas</i>	22
2.2.2 <i>Niquelatos</i>	24
2.2.3 <i>LaNi_(1-x)Fe_xO₃</i>	26
2.2.4 <i>Produção de LaNi_(1-x)Fe_xO₃</i>	27
2.2.4.1 <i>Síntese por reação no estado sólido (solid state reaction)</i>	27
2.2.4.2 <i>Sínteses por via líquida</i>	29
2.3 <i>Método de Pechini</i>	29
2.4 <i>Empregabilidade de compostos LaNi_(1-x)Fe_xO₃ em SOFCs</i>	33
3 OBJETIVOS.....	36
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	37
4.1 Síntese de compostos de LaNi _(1-x) Fe _x O ₃	37
4.1.1 <i>Síntese do Pó</i>	37
4.2. <i>Análise termogravimétrica (TGA) e termomecânica (TMA)</i>	41
4.3. <i>Difração de Raios X</i>	41
4.4. <i>Caracterização de área superficial e volume de poro</i>	43
4.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	46
4.6 <i>Medida da condutividade elétrica</i>	47
4.7. <i>Fabricação dos eletrólitos</i>	48
4.8 <i>Deposição da camada catódica</i>	49
4.9 <i>Determinação da porosidade</i>	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 <i>Análise termogravimétrica dos sais precursores</i>	52

5.2 Determinação das condições iniciais de tratamento térmico	55
5.3 Escolha dos reagentes para a síntese	59
5.4. Estudos da características estruturais dos pós.	68
5.4.1 – Condições de sinterização	69
5.4.2 Caracterização de área superficial e volume de poro	77
5.4.3 Estimativa da porosidade aparente	81
5.4.4 Estudo das propriedades elétricas dos compostos $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$	82
5.5 Testes preliminares para deposição da camada catódica e alterações no tratamento térmico	88
6. CONCLUSÕES	94
7. ETAPAS FUTURAS	96
REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE A	104
Tabela 1 – Dados de análise obtidos da isoterma de adsorção de nitrogênio gasoso.	104

1. INTRODUÇÃO

Um dos desafios do século XXI tem sido o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de alterar a forma pela qual se dispõe a energia, entre elas destaca-se a célula a combustível. Esta célula é um sistema que converte energia química fornecida por um combustível e um oxidante em energia elétrica (FUKUROZAKI, 2006).

As células a combustível permitem que qualquer fonte de energia possa ser armazenada na forma de hidrogênio, inclusive aquelas caracterizadas por tecnologias limpas como, por exemplo, energia solar, energia eólica, entre outros. A energia destas fontes pode ser usada para quebrar ligações moleculares entre hidrocarbonetos e água, produzindo o hidrogênio. Quando o hidrogênio se recombina com oxigênio pelo processo de combustão normal, ocorre a produção de calor e quando esse processo é realizado em uma célula a combustível, ocorre a produção de eletricidade através do processo de eletrólise reversa.

O atual cenário de produção energética do mundo baseia-se em um modelo centralizado nas regiões em que estão dispostos recursos naturais, o qual está sujeito a grandes variações de preços. A inclusão de tecnologias de células a combustível pode tornar esse modelo mais sustentável por permitir o armazenamento e a distribuição de energia ao redor de todo o globo (ALDABÓ, 2004). Entretanto, apesar da eficiência do sistema ser atrativa e dos benefícios ambientais associados com a tecnologia de células a combustível, ainda existe uma barreira entre o desenvolvimento de dispositivos de experimentos científicos em produtos manufaturados viáveis. Nesse sentido, diversos estudos têm focado no desenvolvimento de variados tipos de células a combustível e nos materiais para a composição destes sistemas. A escolha destes materiais depende da funcionalidade individual de cada componente da célula tanto quanto da compatibilidade dos componentes individuais uns com os outros, o que influi na durabilidade, potência de saída e na eficiência das células a combustível (LASHTEBEG; SKINNER, 2006).

Os diferentes tipos de células a combustível podem ser classificados de acordo com o eletrólito que as compõe. Entre estes tipos, destacam-se as SOFCs (*Solid Oxid Fuel Cells*) ou Células a Combustível de Óxido Sólido. Estas são células de operação em temperaturas elevadas, que viabilizam a reforma interna de combustível e que permitem que hidrocarbonetos sejam utilizados para a produção de gás hidrogênio. Tipicamente a SOFC opera em três regimes de temperatura que depende da condutividade do eletrólito, que são 900 a 1000°C, 700 a 900°C ou 500 a 700 °C. A escolha dos materiais que compõe os eletrodos e o

eletrólito de uma SOFC deve ser criteriosa e, em geral, esta relacionada à funcionalidade de cada componente.

Os materiais constituintes do cátodo comumente utilizados são óxidos de estrutura perovskita, como compostos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LaFeO_3 dopadas com Sr, $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\square}$, entre outros (BEVILACQUA et al., 2007). Entre estes óxidos um forte candidato a eletrodo de SOFCs é a família $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Isto porque estes compostos apresentam alta condutividade elétrica (acima de 100 S cm^{-1}), alta atividade catalítica, além de coeficiente de expansão térmica (na faixa de $10\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) compatíveis com o de alguns eletrólitos comumente empregados em SOFCs, tais como o YSZ (BEVILACQUA et al., 2007; SWIERCZEK et al., 2006).

Estas interessantes propriedades físicas advém da mistura de dois óxidos bastante estudados: LaNiO_3 e LaFeO_3 . O LaNiO_3 apresenta condutividade metálica e cristaliza-se em uma estrutura perovskita romboédrica (grupo espacial R-3c) (GAYATHRI et al., 1998; MEDARDE, 1997). Por outro lado, o LaFeO_3 é um isolante antiferromagnético ($T_N \sim 740 \text{ K}$), cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pbnm) (HALASA; DEPASQUALI; DRICKAMER, 1974). Neste contexto, vários trabalhos começaram a investigar metodologias de síntese e as propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas, de transporte elétrico e eletroquímicas de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (ARANDIYAN et al., 2012; BONTEMPI et al., 2003; CHIBA; YOSHIMURA; SAKURAI, 1999; HASHIMOTO et al., 2011; NIWA et al., 2011a, 2011b; OEMAR et al., 2013; OHZEKI et al., 2010; PROSKURNINA et al., 2007).

Outro ponto relevante na escolha de óxidos usados em eletrodos de SOFCs, é que a microestrutura do eletrodo deve facilitar a permeação de gases durante o processo de operação da SOFC. Sendo assim, as características microestruturais deste óxido são fundamentais para melhorar a eficiência da SOFC. Nesse sentido, este trabalho propõe sintetizar amostras de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) na forma de pó pelo método Pechini modificado (também denominado de método de polimerização de complexos).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a Combustível

Conforme discutido anteriormente, as células a combustível mostram-se de extrema importância à sustentação de quadros econômicos baseados em fontes limpas de energia. Embora a tecnologia de células combustíveis ainda não esteja completamente estabelecida, o desenvolvimento de novos materiais tem contribuído para viabilizar sua aplicação em sistemas energéticos mais eficientes.

De maneira geral, células a combustível são conversores diretos de energia química em energias elétrica e térmica, produzindo uma corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível (LINARDI, 2010). As células a combustível se assemelham às baterias eletroquímicas utilizadas cotidianamente, diferenciando-se, porém, na forma como a energia química é estocada. Enquanto as baterias possuem em seu interior um estoque das substâncias capazes de gerar energia, as células a combustível mantêm sua fonte de combustível e oxidante fora de sua estrutura, o que permite seu abastecimento constante e geração ininterrupta de energia (KORDESCH; SIMADER, 1996).

Embora a ideia de células a combustível já estivesse presente nos estudos de Humphrey Davy, em 1801, em seus experimentos com ácido nítrico e carbono, o princípio de funcionamento de células a combustível foi verificado somente em 1839 pelo inglês Willian Grove ao realizar eletrólise reversa na combinação dos gases hidrogênio e oxigênio para gerar eletricidade e água (GROVE, 1839; VARGAS, 2007). A figura 1 apresenta o princípio básico de operação de uma célula a combustível de hidrogênio demonstrado por Grove. As primeiras experiências de construção de células combustíveis datam de 1789, quando Ludwing Mond e Charles Langer tentaram construir um dispositivo para converter carvão em eletricidade. Em 1832, Francis Bacon aperfeiçoou os estudos da cinética dos materiais de Mond e Langer e elaborou uma célula de oxigênio – hidrogênio usando um eletrólito alcalino menos corrosivo e eletrodos de níquel mais baratos. A célula combustível desenvolvida por Bacon só se mostrou eficiente no final da década de 1950 com a apresentação de um sistema de 5 kW para alimentação de uma máquina de solda. O sistema construído por Bacon também serviu de protótipo para as células a combustível utilizadas no programa espacial *Apollo e Gemini*, da agência federal norte americana NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), que, na década de 1960, foi responsável por levar o homem à Lua. Até 1967, os eletrodos

utilizados nas células a combustível eram placas metálicas porosas, as quais puderam ser substituídas, a partir de 1970, por eletrodos de difusão gasosa (EDG) com a invenção do Teflon e a introdução de suportes para metais nobres com este polímero hidrofóbico de elevada resistência ao calor (ALDABÓ, 2004; FUKUROZAKI, 2006; LASHTABEG; SKINNER, 2006; LINARDI, 2010)

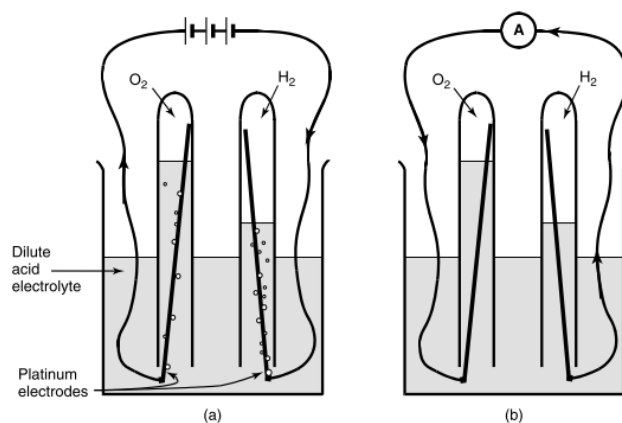


Figura 1 - (a) Eletrolise da água: separação da água em hidrogênio e oxigênio. (b) Eletrolise reversa: combinação de oxigênio e hidrogênio: fluxo de uma pequena corrente elétrica. As flechas representam o fluxo de elétrons do - para o + (LARMINIE; DICKS, 2003).

A partir de 1980, um grande crescimento tecnológico acompanhou o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível para diversas aplicações, o que inclui a elaboração de novos materiais e a imposição de uma cultura de conscientização ambiental. Apesar destes fatores, a tecnologia de células combustível ainda enfrenta barreiras para sua comercialização, entre as quais a competição plena com os sistemas energéticos convencionais.

2.1.1 Funcionamento e Classificação

As células eletroquímicas diferenciam-se em células galvânicas, caracterizadas pela transferência espontânea de elétrons entre as espécies, e em células eletrolíticas, caracterizadas por reações não espontâneas. Conforme já apresentado, as células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica através de uma reação espontânea; pertencendo, portanto, a classe de células galvânicas.

Além das células a combustível, existem também as células galvânicas primárias e secundárias. As células galvânicas primárias produzem eletricidade a partir de reagentes

confinados no interior da célula em seu momento de fabricação, impossibilitando que sejam recarregadas (como no caso de pilhas alcalinas). Já as células galvânicas secundárias, apesar de também apresentarem reagentes confinados em seu interior, podem ser recarregadas através de uma fonte de eletricidade externa capaz de reverter a reação espontânea (como ocorre em baterias de automóveis). O que diferencia as células a combustível das demais células galvânicas é a alimentação contínua de reagentes fornecidos a partir do exterior de sua estrutura (LINARDI, 2010).

Em geral, as células a combustível são compostas por uma camada de eletrólito em contato com um ânodo (polo negativo) e um cátodo (polo positivo). Ambos os polos são constituídos por material poroso, de forma a permitir que o gás combustível e o oxidante ultrapassem, respectivamente, o ânodo e o cátodo, produzindo corrente elétrica (ALDABÓ, 2004; HIRSCHENHOFER et al., 1998). Destaca-se que a utilização de eletrodos porosos e de boa condutividade elétrica nas células a combustível fornece uma superfície para a ionização/deionização do fluido e gera um meio de condução dos íons nos dois sentidos para uma região de fronteira formada pelo eletrólito, gases e o próprio eletrodo. Esta interface, conhecida como *Triple Phase Boundary* (TPB), é essencial para funcionamento eficiente da célula, pois é exclusivamente neste local que ocorre a reação de redução do oxigênio nos cátodos, além de servir como barreira física entre o gás e o eletrólito (BRANDON; BRETT, 2006; HIRSCHENHOFER et al., 1998).

Costuma-se classificar as células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e, conseqüentemente, pela sua temperatura de operação. O ânodo da célula a combustível fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, servindo como catalisador da reação de oxidação do combustível e como meio para a condução de elétrons para o circuito externo. O cátodo tem papel de eletrodo do oxidante, isto é, fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito, servindo de catalisador na reação de redução do oxidante e como meio condutor de elétrons do circuito externo até o sítio reativo. O eletrólito será, portanto, o meio pelo qual ocorre o transporte das espécies iônicas envolvidas nas reações entre os eletrodos. O eletrólito é fundamental para a prevenção de curto circuitos entre os eletrodos e também tem função de separar os gases dos eletrodos (LINARDI, 2010).

Uma representação esquemática de uma célula a combustível com gases reagentes/ produtos e a direção do fluxo de condução iônica é mostrado na figura 2. Qualquer substância com propriedades de oxidação química pode ser empregada como combustível para o ânodo

da célula a combustível e qualquer fluido com capacidade de redução pode servir de oxidante para o cátodo. Na maioria das aplicações elege-se o hidrogênio como combustível para estes sistemas, visto que apresenta elevada reatividade quando em presença de um catalisador adequado. O hidrogênio pode ser armazenado criogenicamente com alta densidade energética e pode, por exemplo, ser utilizado em dispositivos espaciais (HIRSCHENHOFER et al., 1998). Em células de baixa temperatura de operação, o hidrogênio é empregado quase que exclusivamente devido à alta atividade eletroquímica do hidrogênio em comparação aos outros combustíveis como hidrocarbonetos, álcool e outros produtos da gaseificação do carvão. O mecanismo eletroquímico de reação do hidrogênio é mais simples do que o dos combustíveis carbonatos, havendo apenas etapas individuais de reação em que não há inibição por subprodutos. Além disso, os combustíveis carbonatos, quando empregados em sistemas com temperatura de operação inferior a 300°C, levam a formação de subprodutos que podem atuar como envenenadores catalíticos nos eletrodos (CELA, 2009). O oxidante mais utilizado é o oxigênio, devido à sua fácil obtenção e viabilidade econômica. O oxigênio pode ser obtido a partir do ar atmosférico em aplicações terrestres, além de ser armazenado de maneira simples em ambientes fechados (HIRSCHENHOFER et al., 1998).

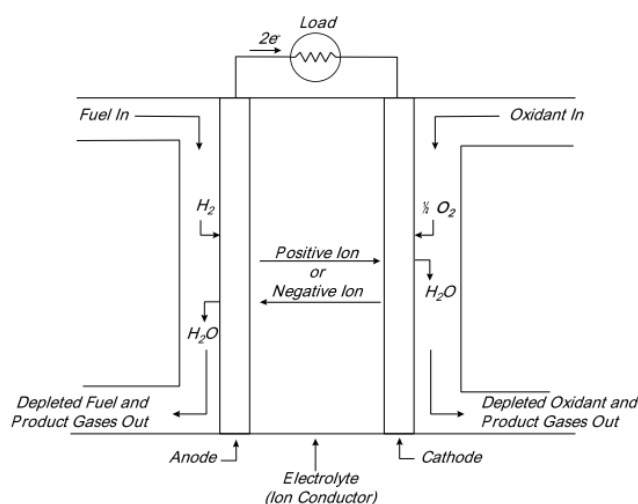


Figura 2 - Esquema de célula a combustível individual (HIRSCHENHOFER et al., 1998).

Nas células a combustível que utilizam hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, íons H^+ são produzidos através do contato do H_2 com um metal, como por exemplo, um catalisador de platina, o que acarreta na separação do H_2 em prótons e elétrons. Estes elétrons circulam por um circuito elétrico externo, onde sua energia é aproveitada e retornam à célula combustível onde os dois polos da célula são ligados através de uma substância que

permite o movimento dos íons, o eletrólito. Por meio do eletrólito, íons com oxigênio, que ganhou elétrons, e hidrogênio, que perdeu elétrons, se ligam formando água em forma de vapor. Quando são utilizados outros combustíveis, ocorre a formação de produtos diferentes da reação (ALDABÓ, 2004).

Conforme observado na figura 2, a migração iônica pode ocorrer em diferentes sentidos de acordo com o tipo de eletrólito. Nas células a combustível com eletrólitos ácidos, o cátodo é o eletrodo positivo, no qual ocorre a redução do oxigênio em íons O^{2-} , e, o ânodo é o eletrodo negativo, onde são gerados elétrons pela oxidação do combustível H_2 . Os elétrons formados no ânodo migram para o polo positivo através de uma corrente externa e os cátions H^+ dirigem-se ao sítio reativo na região do cátodo através do eletrólito onde ocorre a formação de água pela reação com as moléculas de O_2 . No entanto, em casos de eletrólito alcalino, ocorre a migração iônica no sentido inverso, isto é, ânions hidroxilas (OH^-) migram do cátodo para o ânodo, mantendo-se, ainda, a mesma reação global (LARMINIE; DICKS, 2003).

As células a combustível podem ser classificadas em diversas categorias, dependendo da combinação e do tipo de combustível e oxidante; se o combustível é processado no interior da célula (reforma externa) ou em seu exterior (reforma interna); se os reagentes são alimentados por conectores externos ou internos à célula; e, conforme já citado, segundo o eletrólito que utilizam e por sua temperatura de operação (HIRSCHENHOFER et al., 1998). A figura 3 ilustra os tipos de célula a combustível mais conhecidos ordenadas segundo a temperatura de operação; também é interessante notar o fluxo do transporte iônico em cada caso.

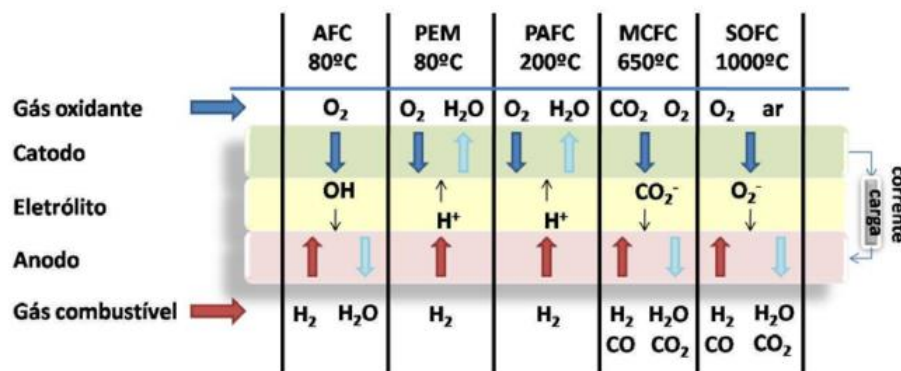


Figura 3 - Tipos de célula a combustível: AFC (alcalina), PEM (membrana polimérica), PAFC (ácido fosfórico), MCFC (carbonato fundido), SOFC (óxido sólido) (CELA, 2009).

2.1.2 Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)

As células a combustível de óxido sólido estão em desenvolvimento contínuo desde a década de 1950. A empresa Siemens foi pioneira na elaboração deste tipo de tecnologia com a particularidade de possuírem apenas componentes sólidos. As SOFCs pertencem ao grupo de células a combustível que operam em altas temperaturas e que são constituídas por dois eletrodos porosos separados por um eletrólito cerâmico denso e condutor iônico. Este tipo de tecnologia traz consigo algumas características que são consideradas vantajosas em termos de eficiência energética e sustentabilidade, alcançando uma eficiência total de até 80% associada à baixa emissão de NO_x e SO_x na atmosfera e baixa emissão de ruído. Isto ocorre principalmente porque em altas temperaturas as reações eletroquímicas são mais rápidas, o que se manifesta em menores perdas por energia de ativação de diferença de potencial entre os eletrodos; muitas vezes catalisadores de metais nobres deixam de ser necessários, reduzindo custo de fabricação. Por trabalharem a temperatura alta (500 -1000°C), as SOFCs apresentam bastante adaptabilidade com relação ao combustível, possibilitando a extração do hidrogênio presente em outras fontes mais prontamente disponíveis, como o gás natural, dispensando um sistema de reforma externo. O calor emanado pelos gases que saem da célula também pode ser aproveitado em aplicações estacionárias, como para geração de energia elétrica e aquecimento em residências, e, na cogeração de energia nas indústrias (LARMINIE; DICKS, 2003; LINARDI, 2010; SINGHAL, 2000).

Pela grande empregabilidade das células a combustível a altas temperaturas, esta tecnologia tem se tornado objeto de estudo de muitos pesquisadores da área. Para um melhor entendimento, cada elemento da SOFC é descrito a seguir:

2.1.2.1 O ânodo

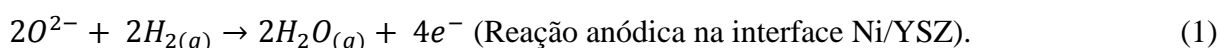
Este eletrodo da célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito e é responsável por prover sítios para as reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons oriundos do eletrólito. Para desempenhar essa função, é necessário que o ânodo apresente as seguintes características: ser estável diante do ambiente reacional do combustível; ser constituído de um material condutor eletrônico; apresentar porosidade que permita o transporte de combustível e dos produtos de sua oxidação para longe da interface

eletrólito/eletrodo; e, transportar para o circuito externo (interconector) os elétrons gerados na oxidação do combustível (FLORIO et al., 2004; SINGHAL, 2000).

Um material tipicamente empregado como ânodo é o $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ (ZEI-Ni). A relação entre o tamanho das partículas de cada componente precisa ser observada de forma a manter vacâncias para o transporte de elétrons através do material. O YSZ, que é o condutor iônico, deve apresentar partículas com diâmetro entre 0,1 e 1,0 μm . No caso do Ni, que é o condutor eletrônico, deve apresentar partículas com diâmetro entre 5 e 10 μm . A reação anódica (equação 1) ocorre na superfície limitante dos grãos de YSZ/Ni, de forma que o ânodo seja, na prática, esta região. A espessura do ânodo é, em geral, em torno de 10 μm . Outra função de destaque do Ni neste componente é sua participação como catalisador no processo de reforma de combustíveis primários (equação 2), como o metano, em hidrogênio (LINARDI, 2010).

Quando o combustível é pressurizado para o interior do ânodo da célula, o H_2 entra em contato com o catalisador e é separado em dois íons H^+ e dois elétrons. Enquanto os elétrons são conduzidos para o cátodo através do circuito externo, os íons H^+ reagem com os íons O^{2-} por intermédio do eletrólito (VARGAS, 2007).

As reações envolvidas no ânodo são:



E



2.1.2.2 O cátodo

Os cátodos das SOFCs também são estruturas porosas, geralmente compostas por óxidos mistos com estrutura cristalina do tipo perovskitas. Este eletrodo consiste na interface entre o oxigênio e o eletrólito e tem por principais funções catalisar a redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio reacional da redução (FLORIO et al., 2004). Dessa forma, o material constituinte do cátodo deve apresentar condutividade eletrônica adequada à aplicação. A condutividade iônica refere-se à boa mobilidade para o O^{2-} ,

a qual está associada a uma condutividade eletrônica moderada. Este efeito gera um aumento na resistência eletrônica do cátodo e causa limitações na espessura da camada catódica, que pode atingir até no máximo 200 μm . Normalmente as temperaturas de sinterização envolvidas na produção do cátodo são menores que aquelas utilizadas em ânodos, pois o tamanho das partículas que compõe o cátodo devem ser um pouco menores do que as partículas que compõe o ânodo (até $\sim 10 \mu\text{m}$) em decorrência dos tamanhos distintos das moléculas dos gases que permeiam cada eletrodo. Idealmente o cátodo deveria apresentar tamanhos de poros iguais aos tamanhos de partículas, para que a porosidade do componente fosse de 50% (BRANDON; BRETT, 2006; LINARDI, 2010), no entanto, porosidades de aproximadamente 30% são consideradas aceitáveis para um sistema eficiente (BEVILACQUA et al., 2006).

Além da elevada condutividade elétrica, os cátodos das SOFCs devem ter estabilidade de fase, microestrutural e química durante toda a atividade da célula, compatibilidade com os outros componentes da célula com quem tem contato, o que inclui coeficiente de expansão térmica próximo ao do eletrólito, além de baixo custo e facilidade de fabricação (FLORIO et al., 2004).

A redução do oxigênio (equação 3) em um cátodo de SOFC ocorre exclusivamente em uma região de fronteira entre um condutor eletrônico, um condutor iônico e gás oxigênio, conhecida como TPB (*Triple Phase Boundary* ou limite de fase tripla). Trata-se de uma complexa interação entre porosidade, tamanho das partículas e condutividade dos eletrodos das células a combustível (BRANDON; BRETT, 2006).

A reação envolvida no cátodo é:



Reações catódicas podem sofrer limitações como difusão gasosa externa ao eletrodo ou a seus poros, adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito, difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo, sobre o eletrólito até a TPB, ou na interface entre o eletrodo e o eletrólito, assim como transferência de carga (FLORIO et al., 2004).

Comumente utiliza-se como material para o cátodo de SOFC semicondutores do tipo p, como o $(\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16})\text{MnO}_3$. Outros materiais condutores tipo p são atualmente investigados para servir como cátodo, entre os quais óxidos com estrutura de perovskita, que exibem uma mistura de condução eletrônica e iônica. Isto é extremamente importante para temperaturas de

operação em torno de 650°C, uma vez que a polarização do cátodo aumenta com a redução da temperatura. Outro ponto de estudo para cientistas de materiais é a mistura de óxidos condutores, como perovskitas e ferritas de estrôncio e lantânio, com semicondutores do tipo n, visando otimizar a eletrocatalise (LARMINIE; DICKS, 2003).

2.1.2.3 O eletrólito

O eletrólito de uma SOFC, idealmente, é um condutor iônico e um isolante eletrônico, pois seu papel fundamental é promover a condução de portadores de carga iônicos. Desta forma, este condutor iônico fornece uma corrente iônica interna que balanceia a corrente eletrônica do circuito externo. Além disso, o eletrólito é responsável pela separação dos reagentes e por bloquear toda corrente eletrônica que tenda a se desviar do circuito externo (FLORIO et al., 2004).

É importante notar que cada componente da SOFC deve, além de ser um condutor iônico e isolante eletrônico, apresentar propriedades como estabilidade química, de fase, morfológica e dimensional em ambientes oxidantes/ redutores. Os componentes cerâmicos das células a combustível devem também possuir coeficientes similares de expansão térmica para evitar separações ou quebras do sistema durante a fabricação ou operação (MINH; TAKAHASHI, 1995). O fato das SOFCs serem constituídas apenas por sólidos traz outras dificuldades, como, por exemplo, a fabricação de células com componentes internos com bom contato elétrico e sem vazamentos da fase gasosa. Em contrapartida, os componentes sólidos das SOFCs apresentam como vantagem uma pequena deterioração para um longo período de uso. Apesar das células de eletrólitos líquidos serem de fabricação mais fácil, estes componentes são corrosivos e podem evaporar-se durante a operação, necessitando, portanto, tratamento para perdas e migrações da substância eletrolítica (YOKOKAWA et al., 2001). Além destas características, os eletrólitos devem apresentar resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura altas e cumprir com requisitos econômicos para que a SOFC possa ser produzida em escala industrial (FLORIO et al., 2004).

Eletrólitos iônicos são óxidos condutores de O^{2-} que podem ser classificados segundo a estrutura cristalina que os constitui. Óxidos que apresentam a estrutura da fluorita, tais como o YSZ, céria dopada com gadolínio e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio são

os principais exemplos. Há também óxidos mistos que apresentam estruturas cristalina relacionadas à fluorita, de fórmula geral $TR_2B_2O_7$ (onde B é um cátion e TR é uma terra rara). Estas estruturas cristalinas são conhecidas como pirocloros. A principal diferença entre os dois tipos de estruturas é que o pirocloro é uma estrutura deficiente de oxigênio, o que gera vacâncias aniônicas e, conseqüentemente, aumento na condutividade iônica do material. Outro tipo de óxido condutor de íons são aqueles que apresentam a estrutura cristalina do tipo *aurivillius* ($BMVO_x$, onde B e M são cátions, como Bi e Cu/Ti, respectivamente). Também são derivados da estrutura da fluorita e sua condução iônica varia de acordo com a fase cristalina presente a determinada temperatura. Por esta razão, para esta classe de condutores são realizadas substituições do vanádio, buscando estabilizar a fase condutora. Finalmente, a última classe de óxidos condutores de íons é conhecida como perovskitas, com fórmula geral ABO_3 (onde A e B são cátions). Estes óxidos apresentam a estrutura cristalina perovskita cúbica, deficiente de oxigênio e com base no galato de lantânio ($GaLaO_3$), em que, para aumentar a condutividade iônica, o La é substituído parcialmente por Sr, Ca, Ba, Sm ou Nd e o Ga pode ser também parcialmente substituído por Mg, In, Al ou Zn. A grande vantagem de se utilizar este tipo de estrutura em eletrólitos sólidos é sua resistência ao envelhecimento térmico e a não absorção de água; no entanto, apresentam como desvantagem a instabilidade do óxido no lado do combustível, levando à degradação do material (FLORIO et al., 2004; GOODENOUGH, 2003). A estrutura das perovskitas será discutida detalhadamente em uma seção posterior.

2.1.2.4 Interconectores

Além dos componentes já apresentados para as SOFCs, há também materiais aplicados como interconectores ou materiais de vedação. A escolha deste tipo de material é considerada um dos maiores problemas relacionados à engenharia de SOFCs, pois exigem resistência química a uma atmosfera oxidante de um lado e a uma atmosfera redutora do outro lado, concomitantemente a resistência à temperatura elevada de operação da célula. Também é exigido que o material escolhido para interconector seja denso e com propriedades de condução eletrônica para a ligação em série das células unitárias (LINARDI, 2010). O papel fundamental dos interconectores é permitir que as SOFCs sejam empilhadas, possibilitando potências elevadas.

O interconector desempenha a importante função de criar uma barreira física que separa o cátodo da atmosfera redutora do ânodo, ou o contrário, na configuração empilhada, conectando o ânodo de uma célula ao cátodo da célula subsequente. Além disso, o interconector distribui o fluxo dos gases nas superfícies dos eletrodos (FLORIO et al., 2004).

Os materiais que compõe os interconectores além de apresentar estabilidade microestrutural e química a temperatura de operação elevadas, devem apresentar coeficientes de expansão térmica compatíveis com os demais componentes da célula. Geralmente são adotados como materiais interconectores cerâmicas e ligas metálicas, como, por exemplo, vidros com baixas temperaturas de transição vítrea, que, além de sílica, contém óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos capazes de migrar para o interior das células e interagir com os demais componentes (YOKOKAWA et al., 2001). O composto LaCrO_3 também é empregado como interconector de SOFCs que operam em temperaturas próximas de 1000°C , pois desempenham excelente papel de condutor eletrônico, mantendo-se estável em ambientes catódicos e anódicos. Ligas metálicas de cromo, como a Ducrolloy ($\text{Cr}-5\text{Fe}-1\text{Y}_2\text{O}_3$), também são indicadas a este tipo de aplicação, uma vez que exibem características semelhantes às encontradas nos interconectores cerâmicos somadas a uma maior resistência à solicitações mecânicas (WU; LIU, 2010).

2.2 Materiais candidatos para cátodo

Conforme discutido anteriormente, a utilização de cerâmicas porosas para os eletrodos de SOFCs é de fundamental importância para a minimização das perdas cinéticas atribuídas ao cátodo e ao transporte de massa. Isto decorre do aumento do comprimento do limite fase tripla (TPB) - espaço poroso, em que o material condutor iônico, o material condutor eletrônico e a espécie gasosa conduzida interagem. Além disso, o emprego de materiais porosos para SOFCs justifica-se pela necessidade de suporte mecânico aos finos e delicados eletrólitos cerâmicos, desempenhando um papel importante na captação de corrente em estruturas catódicas e anódicas (BRANDON; BRETT, 2006).

2.2.1 Perovskitas

Vários trabalhos descrevem a utilização de perovskitas a base de manganita de lantânio com substituições do tipo A por Sr ((La,Sr)MnO₃) como cátodos em SOFCs. No entanto, esse material não possui eficiência catalítica em aplicações de temperaturas intermediárias. Como alternativa, diversos compostos com estrutura perovskita do tipo ABO_x, contendo La e Sr no sítio A e Co ou Fe no sítio B, são sugeridos como cátodos de SOFCs que operam em temperatura intermediária (IT-SOFCs) (BEVILACQUA et al., 2006). De fato, materiais com estrutura de perovskitas têm sido muito investigados para aplicações tecnológicas, pois possuem grande flexibilidade quanto a seus parâmetros de rede e cobrem todos os tipos de comportamentos elétricos nos sólidos: isolantes, semicondutores, condutores eletrólitos sólidos (VILLEGAS, 2006). Para aplicações em SOFCs, os lantanídeos vêm sendo bastante estudados por demonstrarem alta condutividade catalítica na redução do oxigênio (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).

Um exemplo da estrutura perovskita é ilustrado na figura 4, na qual os cátions A e B participam de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Nesta configuração, o maior cátion adota coordenação octaédrica com os vizinhos oxigênios e, o íon central adota configuração decaédrica também com o oxigênio. A condução de íons O²⁻ ocorre devido à incompatibilidade das ligações, que induz rotações cooperativas nos sítios octaédricos BO₆ responsáveis por mover estes íons O²⁻ da coordenação octaédrica para a tetraédrica. A estrutura perovskita permite também a sustentação de grande concentração vacâncias iônicas nos óxidos, sendo, portanto, indicado para formar materiais de eletrólitos e cátodos (GOODENOUGH, 2003; SIMIÃO, 2012).

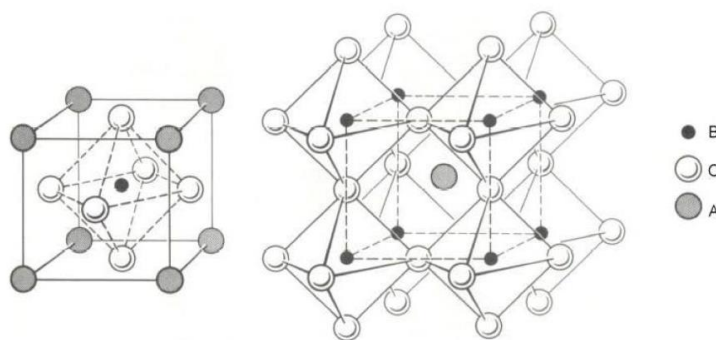


Figura 4 - Duas representações para a estrutura Perovskita cúbica Ideal ($Pm\bar{3}$) (FECHINE, 2004).

A estabilidade estrutura perovskita segue a relação de Goldschmit expressa na equação 4, onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos íons A, B e O, respectivamente. Diferenças de raios catiônicos que não seguem esta relação geram distorções na estrutura cristalina. Outros fatores que contribuem para a distorção da perovskita cúbica são variações estruturais com a temperatura e defeitos cristalinos, como vacâncias e ordem- desordem (SIMIÃO, 2012).

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (4)$$

As deformações na estrutura cúbica ideal da perovskita podem gerar a formação de redes romboédricas, ortorrômbricas e tetragonais (figura 5). A distorção pode ser caracterizada pelo fator de tolerância (t), dado pela equação 5. Estruturas ortorrômbricas ou romboédricas originam-se quando a distorção da perovskita tende a $t = 1$ (SIMIÃO, 2012; VILLEGAS, 2006).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5)$$

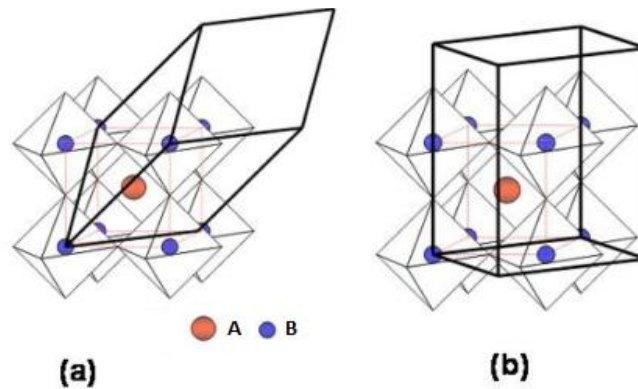


Figura 5 - (a) Distorção romboédrica ($R\bar{3}c$) e (b) distorção ortorrômbrica ($Pbnm$) da estrutura perovskita (adaptado de VILLEGAS, 2006, pag. 7).

As deformações estruturais das perovskitas ocorrem pela pressão química resultante da diferença entre os raios iônicos dos elementos do sítio A, assim como pelo efeito Jahn-Teller (VILLEGAS, 2006). A substituição química nos sítios A e B determina as propriedades físicas do material, tais como coeficiente de expansão térmica e condutividade eletrônica.

Nas perovskitas cúbicas ideais, os cátions dos sítios A e B apresentam coordenação com 12 e 6 íons oxigênio, respectivamente; sendo A e B substituídos por outros cátions de acordo com o raio iônico destes átomos. Em geral, cátions com raio iônico grande (Sr) ocupam o sítio

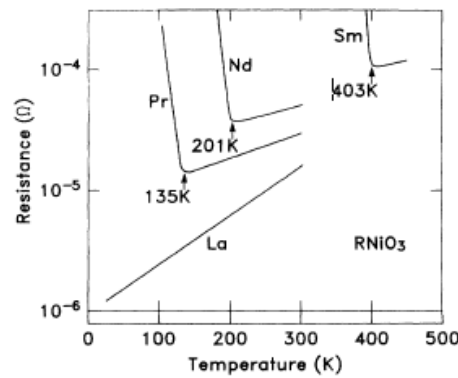
A e cátions com raio iônico pequeno (Ni, Fe, Co, Mn e Cr) ocupam o sítio B. A estrutura cristalina dependerá da substituição nos sítios A e B e da estequiometria do oxigênio, que é, por sua vez, influenciada pela temperatura e pressão parcial do oxigênio (FLORIO et al., 2004). A partir de estudos sobre compostos de manganita de lantânio dopados com estrôncio foi possível determinar que o aumento de dopantes no sítio A e/ou B, embora benéfico para a condutividade eletrônica, pode inviabilizar a utilização desta composição em uma célula a combustível, uma vez que eleva o coeficiente de expansão do material (FLORIO et al., 2004; SHUK; TICHONOVA; GUTH, 1994). Estes resultados indicam a necessidade em se realizar estudos voltados à otimização da estequiometria dos compostos candidatos a materiais constituintes de cátodos de SOFCs.

2.2.2 Niquelatos

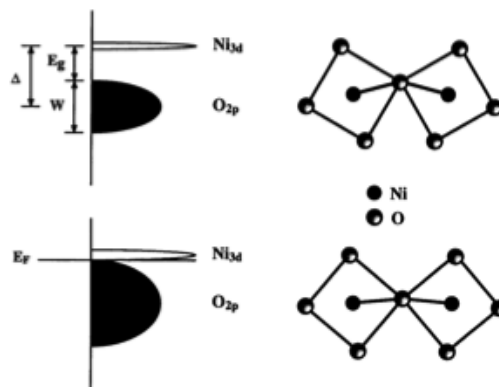
Além das manganitas, outras perovskitas com propriedades físicas de interesse são os compostos niquelatos, que apresentam entre outras características uma elevada condutividade elétrica a temperatura ambiente. Os primeiros óxidos niquelatos de terras raras foram sintetizados pela primeira vez por Demazeau et al. (1971). O grupo elaborou a série Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, sob pressões de oxigênio superiores a 100 bar a 950°C. Através deste estudo foi possível identificar que o LaNiO_3 é uma perovskita romboédrica (grupo $R3\bar{c}$, D_3^6d) que apresenta caráter metálico em uma ampla faixa de temperaturas (800 a 1,5 K). Esta última característica diferencia esta fase dos demais compostos da série, que apresentam uma transição metal-isolante. Este comportamento pode ser visualizado na figura 6(a), que apresenta curvas de resistividade elétrica como função da temperatura para compostos de LaNiO_3 , PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 .

O comportamento metálico destes materiais é ainda uma questão aberta, em geral, é associado aos efeitos de correlação eletrônica observada nestes óxidos (MEDARDE, 1997). Uma proposta para explicar este comportamento é a teoria ZSA desenvolvida por Zaanen, Sawatzky e Allen (ZAAZEN; SAWATZKY; ALLEN, 1986), nesta os autores propõe que usando energias eletrônicas fundamentais seja possível prever o comportamento eletrônico de uma variedade de óxidos com metais de transição. As energias fundamentais envolvem (a) a interação coulombiana entre os orbitais d-d (U); (b) A energia de transferência de carga (Δ), que é definida como a energia para uma transição entre um ânion no orbital ligante e anti-

ligante; e (c) as larguras de bandas do ligante (W) e do metal (w). Nesta proposta as previsões do comportamento metálico ou isolante estão associadas a dependência dos valores de U , Δ , W e w . No caso de compostos $RNiO_3$, esta teoria prevê que eles são isolantes de transferência de carga mas estão muito próximos do limite entre os metais com baixos valores de Δ e os isolantes do tipo transferência de carga Δ , que é a energia necessária para mover um elétron dos estados do oxigênio 2p para um estado 3d do Ni. Acredita-se que a banda de valência derivada do O 2p é resultante da sobreposição dos orbitais Ni 3d e O 2p na fase isolante. É importante observar que no caso dos compostos $RNiO_3$ esta sobreposição é termicamente ativada e, acredita-se que isto ocorra de maneira análoga a mostrada na figura 6 (b). O esquema mostrado na figura sugere que a diminuição do ângulo de super troca produz um estreitamento da banda de valência O 2p abaixo da temperatura de transição metal isolante, devido a uma menor sobreposição dos orbitais O 2p e Ni 3d.



(a)



(b)

Figura 6 – (a) Resistividade elétrica como função da temperatura para os compostos $RNiO_3$; (b) Esquema da transição metal-isolante (adaptada de TORRANCE et al. (1992) e MEDARDE (1997)).

No entanto, trabalhos recentes tem mostrado que outra opção mais promissora para a aplicação em eletrodos de célula a combustível tem sido a solução sólida entre o LaNiO_3 e o LaFeO_3 . Sendo assim, na sequência são apresentadas as principais características destes óxidos.

2.2.3 $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Como descrito na seção anterior óxidos de LaNiO_3 apresentam elevada condutividade eletrônica a temperatura ambiente o que é conveniente para aplicação em eletrodos de SOFC. Entretanto, a obtenção da fase homogênea LaNiO_3 não é simples, pois a estrutura cristalina deste composto é instável para altas temperaturas. O método de síntese empregado na obtenção deste composto é um fator importante para a estabilidade da fase homogênea. Por muito tempo, a obtenção de estruturas perovskitas necessitava longos períodos de síntese a temperaturas superiores a 1000°C . No entanto, o aprimoramento de técnicas de síntese como os métodos sol-gel possibilitou a obtenção da fase por tratamentos térmicos que despendessem menos energia. Muitos trabalhos relatam a obtenção da fase LaNiO_3 a partir de 650°C até 1100°C , mas com a presença de fases secundárias como La_2NiO_4 e/ou NiO , ambos com condutividade eletrônica insuficiente (KHETTAB et al., 2012; NORMAN; MORRIS, 1999; SANTOS et al., 2011; TROTS; VASHOOK; VASYLECHKO, [s.d.]). A substituição dos cátions de Ni por Co mostrou-se eficiente para a estabilização da série de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.4 \leq x \leq 0.9$) a temperaturas de sinterização de até 1250°C (HROVAT et al., 1996). O principal problema a ser contornado, contudo, é o elevado coeficiente de expansão térmica dos compostos com Co ($\sim 17,22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Sendo assim, a substituição de Ni^{3+} por Fe^{3+} surgiu como uma alternativa, por manter a condutividade elétrica e apresentando uma expansão térmica compatível a do eletrólito de, por exemplo, ZSY (CHIBA; YOSHIMURA; SAKURAI, 1999).

O composto $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) vem sendo investigado como candidato à material para cátodo de IT-SOFCs por exibir elevada condutividade iônica e eletrônica, boa atividade catalítica para a redução do oxigênio, além de compatibilidade termodinâmica com o eletrólito de YSZ (BEVILACQUA et al., 2006; NIWA et al., 2011b). Na série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$, o incremento do teor de Ni, entre 0,00 e 0,60, aumenta a condutividade elétrica do material. No entanto, quantidades maiores de Ni podem resultar na diminuição da

condutividade elétrica. Da mesma forma como ocorre no composto LaNiO_3 , outras composições de LNF com $x \leq 0,4$ podem apresentar a formação de segundas fases, tais como $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, além de La_2NiO_4 e NiO . Nestas fases secundárias, o íon de níquel encontra-se com valência + 2, o que conseqüentemente afeta a magnitude do valor de condutividade elétrica nos compostos LaNiO_3 (CHIBA; YOSHIMURA; SAKURAI, 1999; NIWA et al., 2011b).

De acordo com a literatura, os métodos utilizados para a preparação destes compostos LNF influenciam na formação e permanência da fase desejada homogênea e conseqüentemente nas propriedades físicas destes óxidos. Por isso, na próxima seção serão apresentados alguns métodos de preparação utilizados para obtenção de compostos de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

2.2.4 Produção de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Na literatura os compostos da série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ tem sido produzidos por diferentes rotas de síntese como, por exemplo, síntese por reação do estado sólido, por método Pechini modificado, entre outras. Em geral, a escolha da síntese tem por objetivo a obtenção de material monofásico e com homogeneidade microestrutural. Estes fatores se juntam com modificações na porosidade decorrentes da escolha de determinado tratamento térmico, de forma que seja possível a otimização da eficiência da camada catódica constituída por estes materiais. Para um melhor entendimento algumas destas rotas de síntese são descritas em detalhes a seguir.

2.2.4.1 Síntese por reação no estado sólido (solid state reaction)

O primeiro método empregado para a produção de compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foi o método de reação do estado sólido. Este baseia-se na mistura dos precursores La_2O_3 (99,99%), NiO (99,99%) e Fe_2O_3 (99,99%) que, em geral, são tratados termicamente ao ar ou em atmosfera de oxigênio em temperaturas variando de 1100°C a 1200°C por várias horas

(CHIBA; YOSHIMURA; SAKURAI, 1999). O principal atrativo da síntese por reação no estado sólido é o reduzido número de parâmetros de controle para a otimização da síntese quando comparada aos métodos de síntese por via líquida, dos quais é necessário controlar o solvente, o pH da reação, aditivos entre outros (BEVILACQUA et al., 2006; OHZEKI et al., 2010). Exemplos dos procedimentos de preparação dos compostos LNF são mostrados na figura 7 e também podem ser encontrados nos trabalhos de GATESHKI et al. (2008) e OHZEKI et al. (2010).

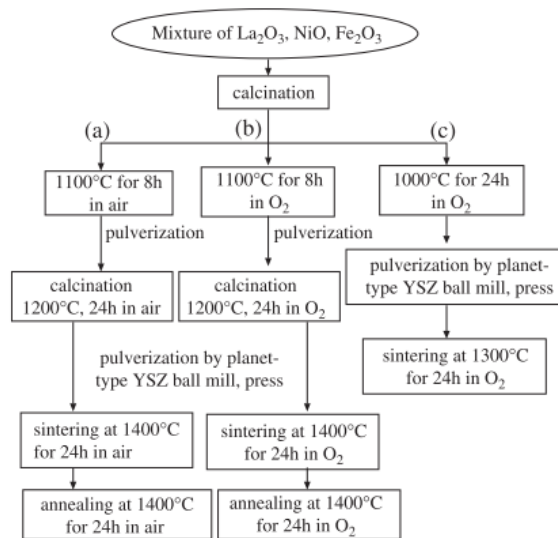


Figura 7 – Síntese de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ por reação no estado sólido: três tipos de tratamento térmico (OHZEKI et al., 2010).

Compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $x < 0,5$ cristalizam-se na fase cristalina perovskita romboédrica (grupo espacial R-3c), caracterizada pela separação da reflexão mais intensa que aparece como um duplo pico em $2\theta = 32\text{--}33^\circ$, enquanto os compostos com $x \geq 0,5$ cristalizam-se na fase distorcida ortorrômbica, com grupo espacial Pnma (BEVILACQUA et al., 2006; FALCÓN et al., 1997). No entanto, quando preparados por reação do estado sólido nem sempre é possível a obtenção de compostos monofásicos. Desta forma, na síntese dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,2 \leq x < 0,4$ é possível observar, além da fase romboédrica, a fase minoritária ortorrômbica ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$). Compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0 < x < 0,2$ também apresentam a fase ortorrômbica; quando sinterizados a temperaturas próximas de 1250°C a fase romboédrica se decompõe tornando-se tetragonal. Logo, conclui-se que a composição do material é instável a temperatura e, conforme cresce o valor de x , esta instabilidade tende a diminuir. Isto significa que a substituição de Ni por Fe aumenta a estabilidade termodinâmica

do material (CHIBA; YOSHIMURA; SAKURAI, 1999). Como a formação de fases adicionais interferem nas propriedades elétricas dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, outras vias de síntese tem sido estudadas.

2.2.4.2 Sínteses por via líquida

Niwa et al. (2011) explica em seu trabalho que a síntese por reação no estado sólido não permite a formação de fase única do composto LNF a baixas temperaturas de sinterização, pois a difusão catiônica necessária é muito extensa. Métodos de mistura em fase líquida, ao contrário, permitem a formação de material homogêneo, visto que a extensão da difusão catiônica é menor. Outra vantagem dos métodos de preparação de compostos LNF por solução precursora é a menor contaminação, já que estes não exigem processo de moagem.

Entre os métodos de síntese por via líquida utilizados para obtenção de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pode-se citar o método sol-gel e suas variações como o método de Pechini, método dos precursores poliméricos, método de polimerização de complexos, síntese por glicina nitrato e decomposição por uréia, entre outros. Entre estes destaca-se o método Pechini e suas variações, este foi originalmente elaborado para produção de titanatos e niobatos de terras raras a partir da ignição de resinas precursoras. Neste processo, compostos orgânicos são removidos e forma-se uma mistura de óxidos quimicamente combinados, os quais, após sinterização, geram uma cerâmica densa (PECHINI, 1967). O método de Pechini é descrito com maiores detalhes na seção seguinte.

2.3 Método de Pechini

O método de Pechini consiste em uma rota de síntese do tipo sol-gel, assim denominada por apresentar durante o processo a transição do sistema “sol” para o sistema “gel” (PECHINI, 1967). Na síntese sol-gel a solução coloidal (sol) funciona como o precursor para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de polímeros de rede, em geral, as reações

envolvidas nesta síntese incluem um processo combinado de formação de complexo metálico e polimerização in situ de compostos orgânicos. A principal contribuição do trabalho de Pechini foi o desenvolvimento de um processo sol – gel modificado a metais que, por equilíbrio de hidrólise desfavorável, não eram adequados ao processo tradicional. Os agentes quelantes, empregados no Método de Pechini, são capazes de desenvolver complexos estáveis com uma maior diversidade de metais em uma larga escala de pH, eliminando o pré requisito de que os metais envolvidos formem complexos hidroxos compatíveis (MALHERBE; ROQUE-MALHERBE, 2010).

Assim como outras metodologias Sol-gel para a polimerização de complexos, o Método de Pechini tornou-se popular com o advento das pesquisas em materiais supercondutores e materiais para eletrodos de células a combustível. Dentre as principais vantagens da utilização destas técnicas estão as baixas temperaturas de síntese e a utilização de equipamentos simples, além da formação de compostos notavelmente homogêneos. Junto a isto, as técnicas de Sol-gel, em geral, não exigem atmosfera inerte e tampouco o controle cuidadoso do tempo de processamento do gel. Outra vantagem é o uso de sais metálicos ao invés de alcóxidos metálicos, reagentes de partida empregados antes do aparecimento da técnica por Sol-gel. Os sais metálicos são de muito mais fácil obtenção e manipulação, pois possuem menor sensibilidade à umidade atmosférica (SAKKA, 2004).

Normalmente utilizam-se sais metálicos compostos de acetatos, cloretos, nitratos e sulfetos, sendo estes três últimos extremamente solúveis em água e em solventes orgânicos. Os acetatos, contudo, têm baixa solubilidade na água e necessita de um solvente orgânico específico para se dissolver completamente, mas seus íons podem estabilizar os íons metálicos em solução com a coordenação dos seus grupamentos C=O. Também é importante lembrar que é necessário estabilizar os íons metálicos dentro do complexante sem que haja uma ligação por coordenação nos ânions Cl^- e NO_3^- , devido a sua força iônica (SAKKA, 2004).

O método proposto por Pechini sugere a preparação de uma resina intermediária a partir da dissolução de sais metálicos em excesso de ácido α – hidroxí carboxílicos, como o ácido cítrico (que normalmente formam complexos metálicos estáveis), junto a um poli-álcool (tais como o etileno-glicol ou polietileno-glicol) (PECHINI, 1967). A dissolução completa dos sais a uma temperatura de 60°C promove a poliesterificação e o excesso de água pode ser removido aumentando-se a temperatura para 90°C. Este procedimento produz um gel viscoso, formado de uma rede tridimensional de polímero com complexos metálicos incorporados

(vide figura 8, rota 1), que pode ser utilizado para a produção de pó ou filmes finos (KAKIHANA et al., 1999; SAKKA, 2004). Entretanto, dependendo das características da solução (pH, elementos metálicos) pode haver uma competição entre os diferentes metais e o próprio poli-álcool para quelar as carboxilas livres do ácido cítrico. Isto pode levar a segregação de fases na formação do óxido final (KAKIHANA, 2009). Por isso, uma modificação ao método Pechini foi sugerida por M. Kakihana et al. (2009), denominada método de polimerização de complexos metálicos. Nesta nova rota os metais são complexados com o ácido cítrico e na sequência estes complexos são polimerizados pelo poli-álcool, assim acredita-se que os metais fiquem homoganeamente dispersos na matriz polimérica (figura 8, rota 2).

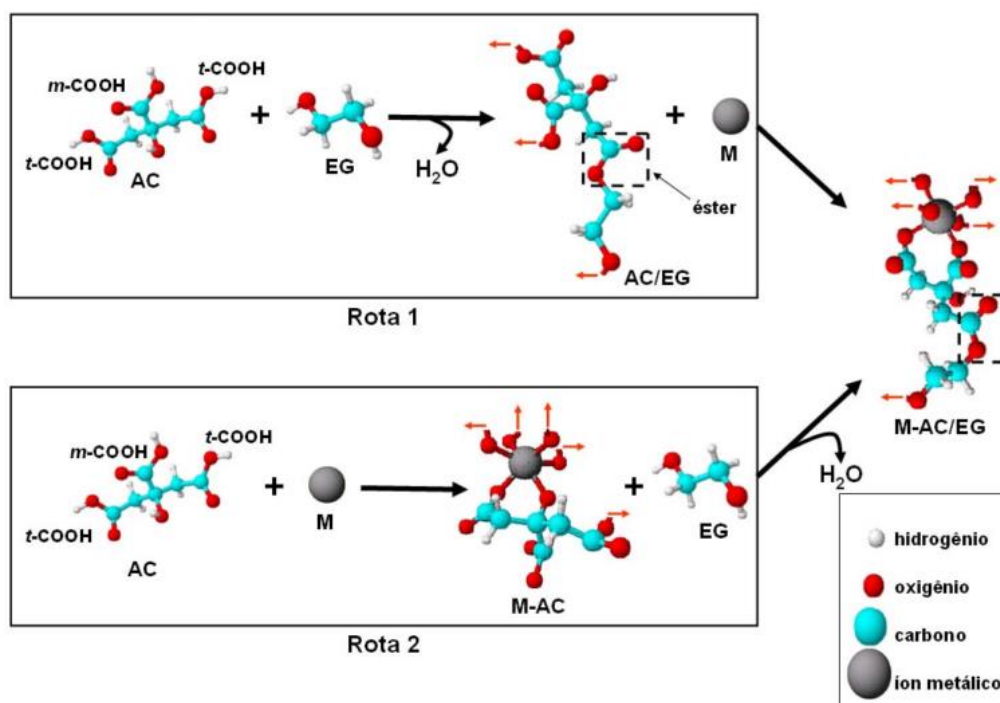


Figura 8 - Reações químicas de polimerização envolvidas no método dos Precursores Poliméricos (rota 1) e no método de Polimerização de Complexos (rota 2) (figura confeccionada pela Prof. Dra. Ana Paula Marques (UNIFESP)).

Para o crescimento contínuo da cadeia do polímero, a existência de pelo menos dois grupos funcionais de um monômero é importante. A viscosidade da solução aumenta drasticamente durante o crescimento da cadeia polimérica devido à natureza dos cátions, pois os íons metálicos desempenham um papel importante na ligação cruzada destas cadeias, por meio da formação de complexo (SAKKA, 2004). As imobilizações dos complexos metálicos, ocorridas por causa destas ligações cruzadas, geram uma rede de polímero orgânico rígido que reduz a segregação de íons metálicos, assegurando a homogeneidade de composição (MALHERBE; ROQUE-MALHERBE, 2010).

O aprimoramento e modificações do método de Pechini são atualmente muito estudados para produção da série de compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$. As metodologias empregadas diferem entre si principalmente pelos sais precursores, solventes e condições de tratamento térmico. Alguns trabalhos realizam a síntese de compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através da mistura de La_2O_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução de ácido nítrico acrescida de ácido cítrico e etileno glicol (HASHIMOTO et al., 2011; NIWA; UEMATSU; HASHIMOTO, 2013; NIWA et al., 2011a, 2011b), em que são obtidos bons resultados para cristalização da fase de interesse, porém a não homogeneidade para compostos com baixo valor de x. Outros autores propõe a síntese destes compostos por um método de sol-gel semelhante, porém utilizando $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como precursor e a mistura de óxidos foi dissolvida em ácido propiônico. Este método, contudo, tem como desvantagem a violenta liberação de NO_2 e exige um procedimento lento e com rigoroso controle de destilação do solvente durante a etapa de remoção dos orgânicos Arandiyan et al. (2012). Existe ainda a possibilidade de realização desta síntese com sais nitratos precursores e com a utilização de ácido cítrico como solvente, originando a formação de fase homogênea para $x \geq 0,2$ (JAHANGIRI; AGHABOZORG; PAHLAVANZADEH, 2013; OEMAR et al., 2013).

Outros métodos sol-gel também se mostraram eficientes na produção de compostos LNF. O método de decomposição por citrato ou *citrate-gel route*, proposto por Falcón; Carbonio e Fierro (2001), é um exemplo. Ele consiste na dissolução de nitratos dos precursores em ácido cítrico. O mesmo procedimento foi empregado por Bevilacqua et al. (2006); por Proskurnina et al. (2007) e por Swierczek et al. (2006), com alterações nos solventes empregados juntamente ao ácido cítrico e nos tratamentos térmicos.

O método de decomposição por ureia (*urea route*) também forma um gel quando água é evaporada do sistema. O que difere as rotas é a combustão de seus constituintes, que, no método de decomposição por citrato é muito suave e caracteriza-se pela incandescência até o término da reação. Na rota de decomposição por ureia, ao contrário, não apresenta ignição suave, ocorrendo um vigoroso fogo que perdura durante a reação. Outra diferença é o tamanho de partícula obtido, que é maior na rota de decomposição por ureia, principalmente devido à reação exotérmica mássica dos componentes da solução na presença de ureia (BASU et al., 2004).

A porosidade obtida após calcinação é uma característica importante a ser observada para a produção de um composto de SOFC. Bevilacqua e colaboradores (2006) constataram

que os compostos obtidos por via líquida apresentaram maior porosidade após calcinação que aqueles obtidos por coprecipitação.

A análise de dados de difração de raios X encontrados nos trabalhos destes autores indica que a maioria dos métodos de síntese propostos não possibilita a formação de um composto homogêneo. Niwa e colaboradores (2011) obteve fase única romboédrica dos compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,1 \leq x \leq 0,4$, mas não alcançou a homogeneidade na produção de LaNiO_3 . Este foi o primeiro trabalho que conseguiu obter fase homogênea para $x < 0,2$ para baixas temperaturas de aquecimento. Contudo, a estabilidade dos compostos após a sinterização a temperaturas altas (acima de 1000°C) não foi observada em compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $x \leq 0,3$.

As condições de preparo da amostra, como o método de síntese, os reagentes de partida, o tempo e temperatura de tratamento térmico ainda devem ser otimizadas para a elaboração de compostos LNF aplicáveis como cátodos de SOFCs. Isto porque a formação de fase única influirá na condutividade elétrica e eletrônica do material e sua porosidade relaciona-se com a permeabilidade do gás até o sítio reativo para que ocorra a redução, conferindo eficiência da célula a combustível.

2.4 Empregabilidade de compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em SOFCs

Devido à elevada condutividade eletrônica a altas temperaturas, os compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$, em especial o $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, são continuamente investigados para aplicações em cátodos de IT-SOFCs, pois sua performance torna-se eficiente apenas a temperaturas superiores a 700°C . Por essa razão, IT-SOFCs costumam apresentar custos com interconectores metálicos mais elevados do que as células com operação a temperaturas mais baixas, consequentemente aumentando também os custos totais em manufatura (TAGUCHI et al., 2013). Uma forma de tornar a tecnologia IT-SOFCs, em especial aquelas com cátodo composto por $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$, mais economicamente competitivas para o setor energético é a otimização das metodologias de produção do cátodo. Nisto se inclui não apenas na etapa de síntese (como discutido na seção anterior), mas também na interação do cátodo com os demais componentes da célula. Uma questão relevante é a escolha do eletrólito e o método de

deposição da camada catódica sobre este eletrólito, o que está relacionado com a formação do limite de camada tripla (TPB).

Um problema relacionado ao emprego do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ é sua forte tendência em reagir com a zircônia presente na maioria dos eletrólitos, o que leva a formação da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, que não é condutora de elétrons. Por essa razão, muitas tentativas de deposição de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ são realizadas com a utilização de intercamadas entre o eletrólito e o eletrodo. Dentre as primeiras investigações da aplicabilidade do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ como cátodo de SOFC, destaca-se o trabalho de Chiba et al. (2004) em que filmes sol-gel deste composto foram impregnados em $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ pela técnica de spin-coating e testados em um célula de eletrólito de SASZ ($0,89 \text{ ZrO}_2 - 0,10 \text{ Sc}_2\text{O}_3 - 0,01 \text{ Al}_2\text{O}_3$). Em trabalhos seguintes, os autores testaram a deposição de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ também em eletrólitos de SASZ, mas com camada intermediária de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$, pois esta combinação auxiliaria na uniformização da performance da célula durante todo seu período de operação, por inibir a formação da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, na interface entre o eletrólito e o cátodo (CHIBA et al., 2008). Outras tentativas de utilização do eletrólito SASZ podem ser encontradas em Komatsu et al. (2008, 2009, 2010), Sugita et al. (2008). O estado da arte também abrange a utilização de outros eletrólitos, como, por exemplo, o YSZ, que será discutido a seguir, e o $\text{Sc}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ (ScSZ) empregado por Chen et al. (2009), Huang et al. (2012a, 2012b, 2013) e Taguchi et al. (2013).

A compatibilidade de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ também foi testada com eletrólitos de 8% mol de Y_2O_3 - 92% mol ZrO_2 (TZ-8Y) para diferentes metodologias de obtenção do composto (complexação gel- citrato, síntese glicina-nitrato e coprecipitação), o que demonstrou a influência do método de síntese na temperatura de sinterização do cátodo. A análise também indica que temperaturas de pré tratamento térmico superiores a 1000°C podem levar a reação indesejada do composto com ZrO_2 (BEVILACQUA et al., 2006). Posteriormente, Bevilacqua et al. (2007) realizaram um comparativo da utilização de eletrólitos de YSZ (zircônia estabilizada com ítria) e SDC (céria dopada com samária). Ao invés de depositar a resina precursora diretamente sobre os eletrólitos, foi uma dispersão do pó de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em β -citronelol, a qual foi aplicada sobre os eletrólitos pelo método de *slurry coating*. Embora este seja um sistema bem sucedido para montagem de uma célula simétrica, com formação de TPB, os autores relatam a formação indesejada da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ quando utilizado o eletrólito de YSZ após uma temperatura de calcinação de 1000°C . Modificações nas metodologias empregadas para aplicações de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ em eletrólitos de YSZ ainda são estudadas

(LEE et al., 2009; STODOLNY et al., 2011, 2012a, 2012b) com o intuito de inibir a formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou então fazer com que a reação ocorra em temperaturas de sinterização mais elevadas.

3 OBJETIVOS

Objetivo geral do trabalho é fazer um estudo do uso de compostos de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) na forma de pó para a composição de cátodos de SOFC. Para isto propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- 1) Estudar os parâmetros de sínteses necessários para a produção de pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$), tais como escolha dos precursores e condições de tratamento térmico;
- 2) Aplicar os pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) como eletrodo de célula a combustível de óxido sólido;
- 3) Verificar a influencia das características microestruturais e da substituição de Ni por Fe em óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nas propriedades físicas de célula a combustível de óxido sólido.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo destina-se à descrição dos procedimentos e metodologias empregados para a síntese e caracterização de composto de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0 \leq x \leq 0,4$.

4.1 Síntese de compostos de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Neste trabalho são apresentadas metodologias para a preparação dos compostos de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0 \leq x \leq 0,4$ na forma de pó através de uma síntese baseada no método de polimerização de complexos. Este estudo tem por intuito otimizar os parâmetros de síntese deste óxido (reagentes de partida, temperatura e tempo de tratamento térmico), e também os parâmetros para a aplicação destes óxidos na construção do cátodo da SOFC. Para um melhor entendimento, este estudo preliminar está discutido nas próximas seções.

4.1.1 Síntese do Pó

A obtenção dos compostos de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em forma de pó baseia-se na elaboração de uma solução precursora a partir do método de Pechini Modificado, ou polimerização de complexos (FALCÓN; CARBONIO, 1992). Neste trabalho, os óxidos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram preparados de forma similar a descrita para a rota de polimerização de complexos (seção 2.3, pg. 29). No entanto, é realizado um estudo preliminar dos parâmetros de síntese deste composto, visando sua otimização microestrutural quando aplicado como cátodo de SOFC.

Os reagentes utilizados nas sínteses das soluções precursoras das amostras são apresentados na tabela 1. Uma vez que estes reagentes apresentam caráter higroscópico, foi necessário realizar análise termogravimétrica destas substâncias para verificar seus respectivos graus de hidratação.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses das soluções precursoras.

Reagente	Marca	Pureza	Lote
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich	99,999 %	#MKBF8782V
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Alfa Aesar	99,9985 %	#21907
Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·4H ₂ O	Aldrich	99,999 %	#MKBC4050/ #23778
	Alfa Aesar	99,999 %	#BCBH5856V
	Aldrich	≥ 99,00 %	
Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Aldrich	99,99 %	#MKBC7124V

Primeiramente investigou-se a produção de compostos com $x = 0$, com intuito de analisar as condições para a obtenção de pós monofásicos deste material. Para esta síntese, os reagentes de partida utilizados foram La₂O₃ e Ni(NO₃)₂·6H₂O, ácido cítrico e etileno glicol. Inicialmente o La₂O₃ foi dissolvido em uma solução diluída de HNO₃ (~10%) quente. Em outro béquer dissolveu-se o nitrato de níquel com o ácido cítrico em solução aquosa. O ácido cítrico é adicionado para promover a complexação dos íons metálicos na solução. Na sequência, adicionou-se a solução de nitrato de lantânio e aguardou-se a homogeneização da solução. Foi acrescentado, então, o etileno glicol para promover a polimerização dos complexos metálicos, como ilustrado na figura 8 da seção 2.3 (pg. 31). Essa solução foi mantida em agitação e aquecimento a aproximadamente 70°C até sua poliestificação caracterizada pela formação de uma resina precursora de viscosidade elevada. Este material precursor foi seco a aproximadamente 100°C e calcinado a 350°C por 10 horas, neste processo ocorre a quebra da cadeia polimérica e forma-se o material na forma de pó.

O material resultante foi desaglomerado em almofariz e um pó fino foi obtido, este foi submetido a tratamentos térmicos nas seguintes temperaturas: 500°C, 600°C, 700°C, 750°C e 800°C, por 10 e 20 horas. Para estudar os parâmetros de síntese do LaNiO₃, estas amostras foram caracterizadas difração de raios X e por termogravimetria. A partir deste estudo preliminar, foram escolhidas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas para produzir os demais compostos da série LaNi_{1-x}Fe_xO₃.

Para o estudo da influência da utilização de diferentes sais de partida para a síntese dos compostos LaNi_(1-x)Fe_xO₃, foram preparados dois conjuntos de amostras um deles utilizando o acetato de níquel e outro conjunto utilizando o nitrato de níquel. Os demais sais de partida foram o nitrato de lantânio e o acetato de ferro. O procedimento utilizado para a síntese destes compostos foi similar aquele descrito acima e é ilustrado nos diagramas esquemáticos mostrados nas figuras 10 e 11. Para a preparação das soluções precursoras utilizando o acetato

de níquel foi necessário ajustar o $\text{pH} < 1$, porque a solução apresentou precipitação dos solutos para valores de pH maiores. Utilizando este procedimento foram produzidas cinco soluções de cada conjunto de amostras, cada uma respeitando a estequiometria do composto $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $x = 0,00$, $x = 0,10$, $x = 0,20$, $x = 0,30$ e $x = 0,40$.

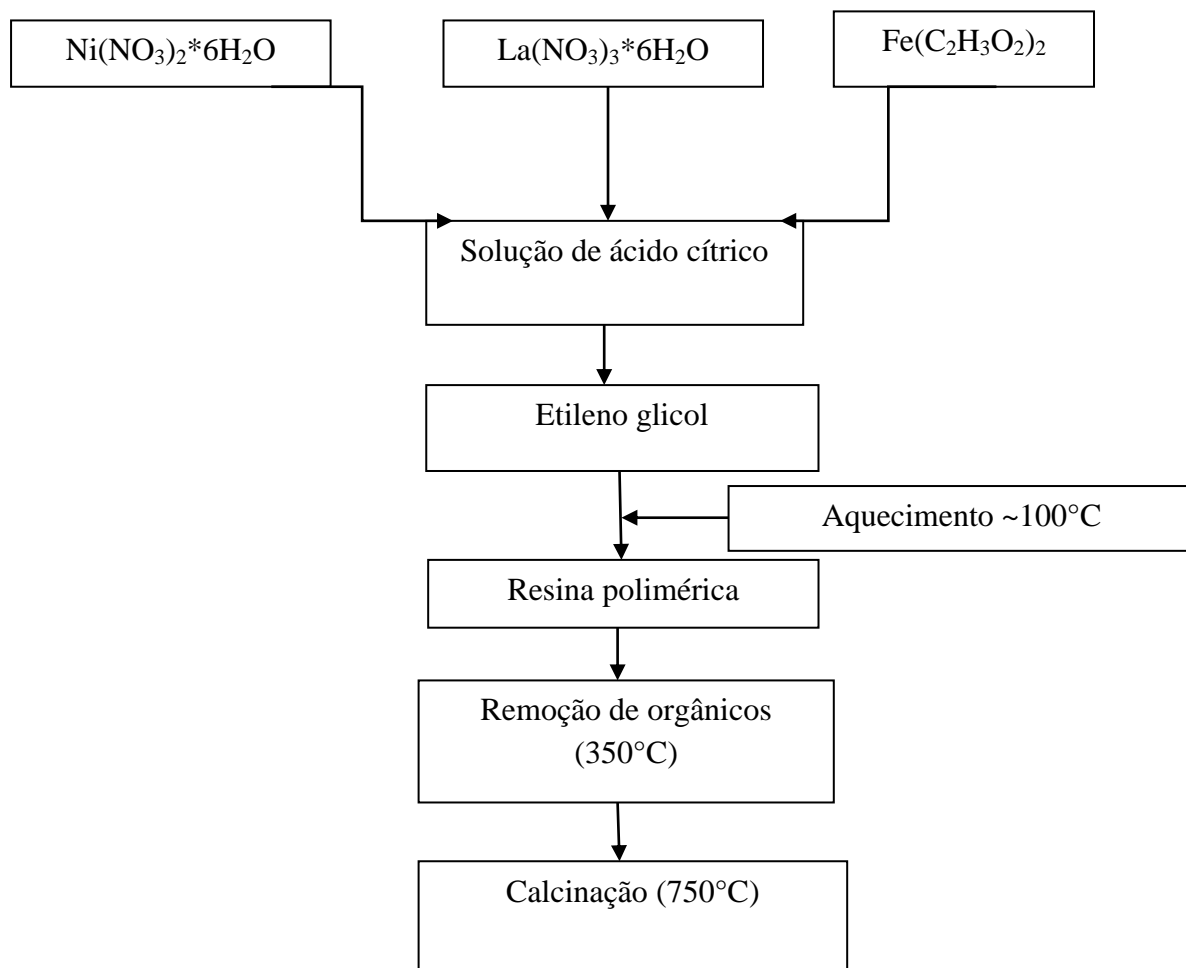


Figura 9 – Diagrama esquemático da rota da síntese do pó utilizando precursor de nitrato de níquel.

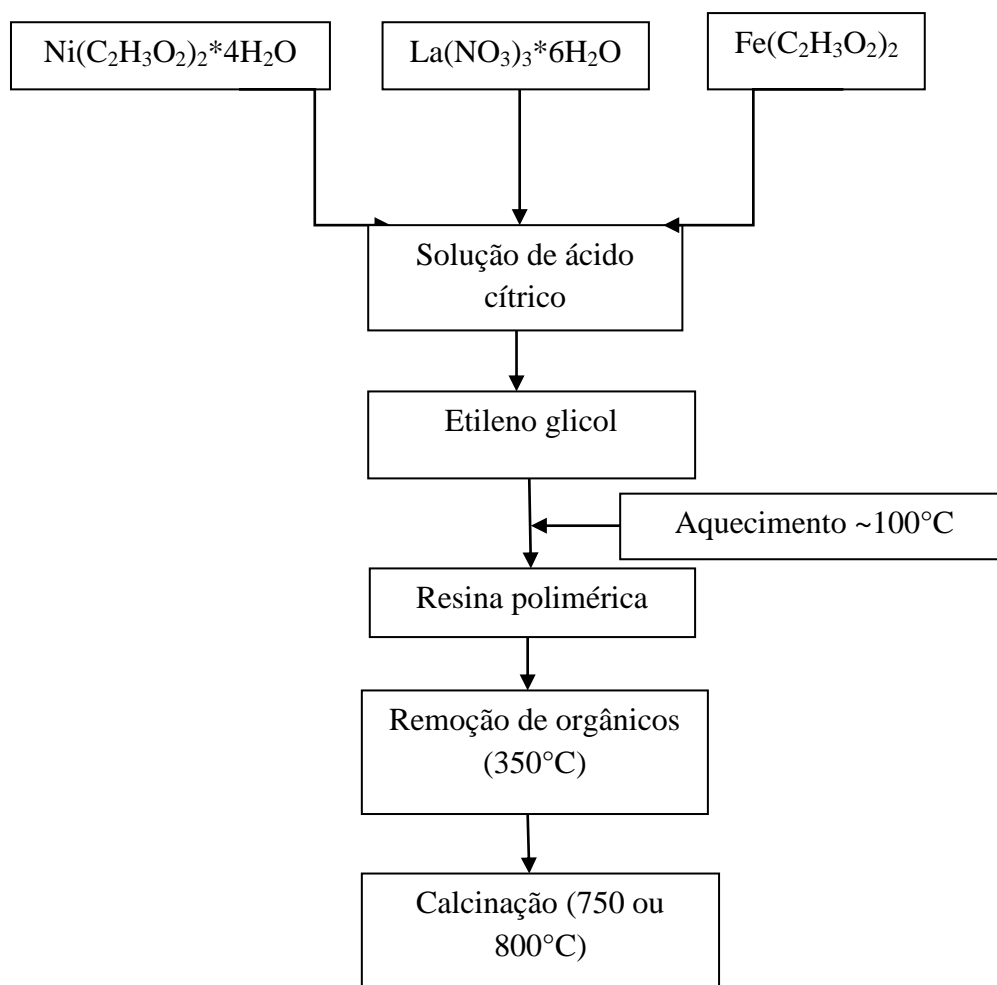


Figura 10 – Diagrama esquemático da rota da síntese do pó utilizando precursor de nitrato de níquel.

Em seguida, estas soluções foram submetidas tratadas termicamente a 350 °C por 10 horas para remoção dos compostos orgânicos. Após esta etapa, os pós dos compostos pré-calcinados foram desaglomerados com o auxílio de um almofariz e submetidos a calcinação por 10 horas e/ou 20 horas. A partir do primeiro estudo das condições síntese escolheu-se a temperaturas de tratamento térmico a 750°C. No entanto, resultados posteriores indicaram a necessidade de otimização do tratamento térmico das resinas precursoras e dos pós, de forma a ser realizado também a remoção dos orgânicos a 350°C durante 3 horas e a calcinação a 800°C durante 5 horas.

Uma vez estabelecida a rota de síntese destes óxidos, novas amostras de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ foram preparadas para relacionar as condições de tempo e temperatura de tratamento térmico com suas características microestruturais. Isto foi feito apenas nestes compostos porque se acredita que compostos intermediários terão comportamentos similares. Para entendimento, estas caracterizações são descritas em detalhes nas próximas sessões.

4.2. Análise termogravimétrica (TGA) e termomecânica (TMA).

Métodos termoanalíticos permitem avaliar propriedades físicas de uma substância ou de seus produtos de reação em função da medida de temperatura. Uma análise comumente empregada para a investigação do comportamento térmico de cerâmicas é a análise termogravimétrica (TGA), pela qual a massa de uma amostra é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo. A técnica permite traçar uma curva de decomposição térmica do material e possibilita visualizar as faixas de temperatura em que ocorrem cristalizações de sólidos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As análises termogravimétricas dos pós pré calcinados de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, obtidos por diferentes metodologias de síntese, foram realizadas em um equipamento da TA Instruments modelo TGA Q500, pertencente à Central Experimental Multiusuário (CEM) da Universidade Federal do ABC, com fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura inicial de 25° até a final de 1400°C . Desta forma foi possível estimar características do processo de cristalização do material e definir os parâmetros de tratamento térmico para a síntese destes compostos.

A análise termomecânica (TMA) foi empregada neste trabalho para determinar alterações dimensionais de alguns compostos da família $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em função da temperatura. Estas medidas foram feitas no equipamento Setaram Labsys, pertencente ao laboratório PROCEL (IPEN) em colaboração com o Dr. Fabio C. Fonseca; a medida foi realizada no intervalo de temperatura ambiente até 1400°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O resultado desta análise fornece informações sobre o comportamento da dilatação e retração do material de acordo com a temperatura de tratamento térmico, além de possibilitar a estimativa da temperatura de sinterização do material.

4.3. Difração de Raios X

Desde a descoberta dos raios X, em 1895, têm sido possíveis muitos avanços relacionados à microestrutura de sólidos, seus arranjos atômicos e moleculares. Principalmente após o ano de 1912, quando o fenômeno de difração de raios X foi detectado, tornando-se o principal método experimental para a análise qualitativa e quantitativa de

compostos cristalinos. Na difração, a radiação eletromagnética é espalhada pelos elétrons sem alteração de seu comprimento de onda, o que se conhece por espalhamento coerente. As posições atômicas na rede cristalina podem acarretar em diferença de fase entre as diversas ondas espalhadas em determinada direção, fazendo com que o espalhamento coerente seja reforçado ou cancelado. Quando ocorre um máximo de espalhamento, isto é, quando há interferência construtiva, há um pico de difração de Bragg. Assim, a condição para que ocorra a difração de raios X, em interferência construtiva, é dada pela Lei de Bragg (GOBBO, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Onde n é a ordem de difração, geralmente igual a 1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar (distância entre os planos hkl) e 2θ é o ângulo de Bragg (posição angular). Além destas informações, a difração de Raios X permite determinar a abundância de fases de cada mistura ou assegurar a homogeneidade de uma amostra. Um padrão de difração de raios X pode determinar a classificação de um composto cristalino através das posições angulares e das intensidades dos picos. A forma dos picos presentes em um difratômetro transmite informações relacionadas à instrumentação utilizada e às características do material, como, por exemplo, o tamanho médio de cristalito.

Neste trabalho, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), isto foi feito com a finalidade de identificar e monitorar as fases cristalográficas dos óxidos estudados. As medidas de DRX pelo método do pó foram realizadas no difratômetro D8 Focus Bruker AXS pertencente à Central Experimental Multiusuário (CEM) da Universidade Federal do ABC. Este equipamento utiliza um detector linear Linxeye, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$), no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de 2 s.

Também foram caracterizadas por difração de raios X pastilhas de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sinterizadas a temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1180°C , as quais foram utilizadas para realização de medidas elétricas. Essa análise é importante para acompanhamento da evolução térmica das fases condutoras envolvidas, buscando verificar possíveis decomposições e/ou transição de fases decorrentes do tratamento térmico e da passagem de corrente elétrica. Para tanto, utilizou-se o difratômetro de bancada Rigaku Multiflex com as seguintes condições experimentais: 40kV, 20mA, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$.

4.4. Caracterização de área superficial e volume de poro

Aplicações em SOFCs exigem que o cátodo seja capaz de difundir o gás oxigênio no interior dos poros do material que o compõe até alcançar a TPB. A caracterização de área superficial e de volume de poro dos compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ busca, portanto, avaliar o desempenho destes materiais em células a combustível. A adsorção de um gás é um dos métodos utilizados para determinar a área superficial específica, o tamanho de poro e o tipo de porosidade de um material.

O tamanho dos poros é classificado da seguinte forma: microporoso (tamanho $< 2\text{nm}$), mesoporoso ($2\text{ nm} < \text{tamanho} < 50\text{ nm}$) e macroporoso (tamanho $> 50\text{ nm}$). A forma dos poros influencia tal comportamento de forma que, na adsorção física, as isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos de acordo com a interação entre a superfície e o adsorvato e a porosidade do material (LEOFANTI et al., 1998; SING et al., 1985). Na figura 11 são apresentadas os 6 tipos de isotermas, sendo apenas as isotermas do tipo I, II, IV e VI aquelas que comumente ocorrem na adsorção de N_2 .

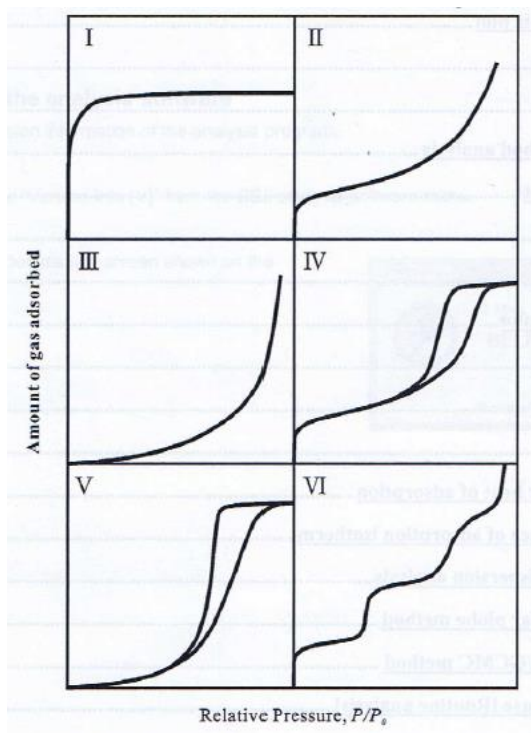


Figura 11 - Isotermas de adsorção segundo classificação da IUPAC (BEL-JAPAN, 2012).

A mensuração da isoterma de adsorção de nitrogênio possibilita a obtenção de informações a respeito da área específica superficial e estrutura do poro da amostra analisada (tabela 2). A relação dos dados de análise que podem ser obtidos a partir das isotermas do tipo I, II e IV consta na tabela 1 do apêndice A. Para estes três tipos de isotermas de adsorção de nitrogênio, a área específica superficial total pode ser calculada pelo método BET, que será descrito a seguir.

Tabela 2 – Características das isotermas de adsorção

Tipo	Interação entre superfície e adsorvato	Porosidade
I	Relativamente forte	Microporoso
II	Relativamente forte	Não poroso
IV	Relativamente forte	Mesoporoso
VI	Relativamente forte	Não poroso

A técnica desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) conhecida como BET, permite determinar a área superficial específica de material particulado a partir do fenômeno de adsorção física (condensação) de gases sobre esta superfície. Para tanto, são traçadas isotermas para avaliar a influência da variação de pressão relativa ($\frac{P}{P_0}$) na adsorção do gás no adsorvato.

O método BET é um dos mais difundidos para a determinação de volume de monocamada (V_m) do adsorvato e sua área superficial (A_s), conforme apresentado na equação 7, onde N_a é o número de Avogrado e σ é a área coberta por uma molécula de nitrogênio gasoso. O valor de σ geralmente é considerado igual a $0,162 \text{ nm}^2$.

$$A_s = \frac{V_m}{22414} N_a \sigma \quad (7)$$

O valor de V_m pode ser estimado pela equação BET (equação 8), adotando as condições:

- 1) A superfície é uniforme em relação à adsorção de gás, isto é, o calor de adsorção é constante na monocamada.
- 2) A interação lateral das moléculas é negligenciável.
- 3) Moléculas adsorvidas podem agir em uma nova superfície de adsorção e o processo pode repetir-se;

- 4) Considera-se o calor de adsorção de todas as monocamadas, mas a primeira monocamada é igual ao calor de condensação.

$$V_{ads} = V_m \frac{\frac{cp}{p_0}}{1 - \frac{p}{p_0}} \cdot \frac{\left(1 - (n+1)\left(\frac{p}{p_0}\right)^n + n\left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+1}\right)}{1 + (c-1)\frac{p}{p_0} - c\left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+1}} \quad (8)$$

De acordo com o modelo, o volume adsorvido (V_a) depende da pressão relativa (p/p_0), de V_m , do parâmetro c - que relaciona o calor de adsorção e liquefação (altos valores c indicam elevada interação entre adsorvato e adsorvente), e, do parâmetro n que indica o número de camadas que podem ser formadas no sólido.

A dessorção do adsorvato, após alcançada a saturação, deveria ser o exato oposto da adsorção. No entanto, no caso de materiais mesoporosos, a evaporação nos capilares ocorre a uma pressão menor do que na condensação, levando a um comportamento histerético. Este fenômeno ocorre pelo formato dos poros e leva a quatro outros tipos de histerese (LEOFANTI et al., 1998), conforme apresentado na figura 12.

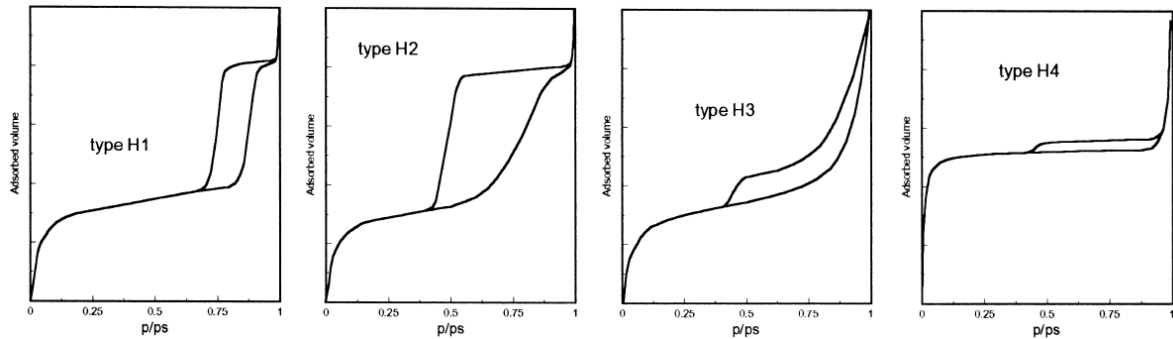


Figura 12 – Quatro formas usuais de histerese para isotermas de adsorção de N_2 em mesoporosos (LEOFANTI et al., 1998).

Tipos H_1 e H_2 de histerese caracterizam sólidos constituídos por partículas atravessadas por canais quase cilíndricos, sendo compostas por aglomerados não consolidados de partículas esféricas. H_1 diferencia-se de H_2 por apresentar poros de tamanho uniforme. Os tipos H_3 e H_4 , por sua vez, são característicos de sólidos constituídos de agregados ou aglomerados de partículas, cujos poros assemelham-se a ranhuras ou fendas uniforme (tipo H_4) ou não uniformes (tipo H_3). Existem também casos de ausência de histerese em materiais cujos poros são cilindros cegos ou em forma de cone (LEOFANTI et al., 1998).

Foram analisadas por este método amostras de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtidas pela síntese com acetato de níquel submetidas ao seguinte tratamento térmico: remoção de orgânicos a 350°C (3 h) seguido de calcinação a 800°C (5h) e a 350°C (10h) seguido de calcinação a 750°C (10 h). A área superficial específica foi determinada a partir da absorção de N_2 a (77 K,) usando o aparelho BELSORP – Max, da BEL JAPAN Inc. pertencente à Universidade Presbiteriana Mackenzie por intermediação do Prof. Dr. Antônio Hortêncio Munhoz. Antes das análises, as amostras foram degaseadas por 2 horas a 150°C , conforme o procedimento experimental de Arandiyán et al. (2012).

Os resultados determinados pelo método BET para estimar a morfologia dos poros podem ser corroborados com auxílio de técnicas de microscopia, que possibilitam aquisição visual da distribuição das partículas e poros destes compostos.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Atualmente, uma das técnicas de caracterização microestrutural mais empregadas é a microscopia eletrônica, que consiste na análise de imagens geradas quando um feixe de elétrons finamente localizado incide na superfície da amostra sólida, gerando elétrons retroespalhados (BSE, *backscattering electron*) e elétrons secundários (SE, *secondary electron*). Os elétrons secundários detectados pelo equipamento são apenas aqueles pertencentes à superfície da amostra, devido à baixa energia que apresentam (valores <50 eV). A origem dos elétrons secundários é a interação entre os elétrons e o átomo e são responsáveis pela formação de uma imagem com alta resolução (3-5 nm). Os elétrons retroespalhados, por sua vez, constituem a maior parte do sinal detectado, energia variando entre 50 eV e a energia dos elétrons primários, estes resultantes de uma colisão elástica e, portanto, pertencentes à superfície da amostra. As informações sobre a profundidade da amostra são obtidas pelos elétrons retroespalhados de menor energia provenientes do interior da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Neste trabalho, a técnica de MEV foi utilizada para verificação das estruturas geradas dos compostos preparados com diferentes sais de níquel e para diferentes tratamentos térmicos. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FESEM JMS-6701F, da JEOL Inc., pertencente a Central Experimental Multiusuário (CEM). A preparação

das amostras foi feita pulverizando o pó dos compostos sobre a superfície de um substrato de Si(100) dopado tipo n.

Após a produção dos pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, escolheu-se os parâmetros de síntese iniciais e os sais de partida para a produção dos compostos que serão utilizados como eletrodos da SOFC. Com este resultado novos conjuntos de amostras de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram produzidos de forma similar a descrita acima e também foi necessário a fabricação de eletrólitos de zircônia, que foram usados como suporte para a deposição destes eletrodos. Dessa forma, utilizou-se a técnica de MEV também para investigar a morfologia dos eletrodos produzidos, bem como sua aderência ao eletrólito e a formação de TPB. Para essa análise foi também empregado o microscópio FESEM JMS-6701F da CEM, como também o microscópio eletrônico de bancada JEOL JSM-6390LV pertencente ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Sendo assim, na sequência são apresentadas as etapas de fabricação do eletrólito, fabricação de uma suspensão contendo os compostos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, a etapa de deposição desta solução (etapas realizadas no CCCH) e as caracterizações por dilatometria e microscopia eletrônica de varredura.

4.6 Medida da condutividade elétrica

Para avaliar a condutividade elétrica dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,0 \leq x \leq 0,4$, obtidos a partir da síntese com acetato de níquel, foram realizadas medidas da resistividade elétrica como função da temperatura. Para isso, os pós do material já calcinado foram prensados na forma de pastilhas e tratados termicamente nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1180°C, com taxa de aquecimento de 3°C/mim. Na sequência as pastilhas dos compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ foram cortadas na forma de prismas retangulares com auxílio de uma cortadeira metalografica Isomet 100 da marca Buehler.

Em cada barra fora colados 4 fios de cobre com tinta epóxi de prata para fazer a medida utilizando método de quatro pontas. A figura 13 ilustra a montagem feita nas amostras para a medida.

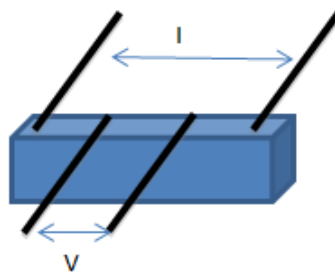


Figura 13 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método 4 pontas.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas da temperatura ambiente até 800°C em ar. O equipamento utilizado foi um sistema de medida montado pelo Prof. Dr. Jose Antônio Souza. Este sistema é composto de um forno tubular Lindberg/Blue, um conjunto de 2 multímetros do tipo sourcemeter 2400C da Keithley, um para monitorar a temperatura e outro para monitorar a variação de voltagem (V) na amostra aplicando uma corrente fixa (I) de 50 mA, a taxa de aquecimento foi de 3°C/mim, e foi utilizado o Labview para monitorar os equipamentos de medida.

4.7. Fabricação dos eletrólitos

Para este trabalho utilizou-se eletrólitos de zircônia comercial (TZ- 8Y) da empresa TOSOH (lote 2806625P), por ser um material com propriedades compatíveis ao $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e de comum utilização no estudo de sistemas de SOFCs (BEVILACQUA et al., 2007). A preparação destes eletrólitos foi feita utilizando aproximadamente 0,55 gramas de T2- 8Y. Este pó de zircônia foi acondicionado em uma matriz cilíndrica de 12 milímetros de diâmetro e comprimido com o auxílio de uma prensa isostática 16 T da *MIT corporations* com pressão de aproximadamente 40 MPa, durante 1min. Após a compressão, as pastilhas foram sinterizadas em um forno Lindberg/ Blue M, com rampa aquecimento de 10°/mim até alcançarem a temperatura de 1500°C por 1 hora. Na sequência o forno foi resfriado a 10°C/mim.

Neste trabalho, compostos niquelatos foram depositados sobre as duas superfícies de pastilhas de T2-8Y, o que é conhecido como configuração de célula simétrica. O objetivo deste procedimento é investigar a aderência dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ao eletrólito para

futuras medidas de impedância da célula. Na próxima sessão é descrito a preparação da camada catódica para esta aplicação.

4.8 Deposição da camada catódica

Para a preparação de uma SOFC é necessária deposição de uma camada catódica sobre o eletrólito. Para a aplicação dos compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00$ e $x = 0,40$) como cátodo de uma célula a combustível de hidrogênio simétrica é necessário produzir uma suspensão dos pós preparados. As suspensões foram elaboradas segundo apresentado no artigo de Nobrega et al. (2012). Nesta referência a suspensão foi preparada a partir da dispersão do composto calcinado junto a etil celulose, na proporção 90% para 10 % em massa do pó do $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00$ e $x = 0,40$). Essa mistura de pós corresponde a 40% em massa da suspensão, a qual se adiciona 27% em massa de terpineol, 2% em massa de polivinil butiral (PVB), 1% em massa de polivinilpirrolidona (PVP) e 30% em massa de etanol. Esta ultima etapa foi feita a partir de resultados obtidos em trabalho em elaboração do grupo de pesquisa PROCEL. A mistura destes compostos foi feita utilizando um moinho planetário (modelo pulverisette 7 da Fritsch Premium Line) com bolas de zircônia por 15 minutos.

Após esta etapa, empregou-se a técnica de *spin-coating* para deposição da suspensão no eletrólito de YSZ, o qual fora fixado através de vácuo no *spin-coater* (Laurel, modelo WS-400-6NPP-LITE). O sistema apresentou rotação de 600 rpm por seis segundos. A espessura dos eletrodos é controlada pelo número de camadas de suspensão depositadas via esta técnica. Optou-se por realizar testes em células simétricas que exigem deposição da suspensão nas duas faces dos eletrólitos. Foram elaborados eletrodos com uma, duas e três camadas de suspensão depositadas, a fim de investigar a influência da espessura da camada catódica na condução iônica e eletrônica.

Diversas tentativas para sinterização das camadas catódicas sobre o eletrólito foram realizadas, variando parâmetros como tempo e temperatura de tratamento térmico entre passes de deposição da suspensão. Também foi variado o tratamento térmico dos pós de compostos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,0 \leq x \leq 0,4$ utilizados na preparação das suspensões, conforme descrito na seção 4.1.1.. Inicialmente foram realizadas tentativas de sinterização a temperaturas de 1150°C por 1 hora com os compostos produzidos a partir da calcinação a

750°C durante 10 horas. No entanto, como os resultados destes procedimentos não foram satisfatórios para aplicações em SOFCs, optou-se por realizar uma nova tentativa de sinterização com os pós dos compostos que foram calcinados a 800°C durante 5 horas, a partir das mesmas condições de sinterização (1150°C durante 1 hora). No entanto, essas condições de preparação da camada catódica não foram suficientes para a formação da TPB e causaram a falta de aderência entre o eletrodo e os eletrólitos. Buscando otimizar a aderência destes compostos ao eletrólito, foi necessária uma melhor compreensão do processo de sinterização do material a partir da análise da relação entre sua porosidade, temperatura de sinterização, área superficial.

4.9 Determinação da porosidade

Existe uma importante relação entre porosidade, temperatura de sinterização e condutividade que influencia o desempenho de materiais utilizados como cátodos de SOFCs. Para entender essa relação, pós calcinados de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $x = 0,0$ e $x = 0,4$, resultantes do tratamento térmico a 800°C por 5 horas, foram prensados em forma pastilhas com aproximadamente 6,4 mm de diâmetro e altura entre 2 e 3 mm. Estes pastilhas foram sinterizados ao ar a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1180°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 3°C/min, a fim de se obter informações sobre a porosidade destes materiais conforme varia a temperatura de sinterização. A porosidade (Ψ) é determinada segundo apresentado na equação 9, conforme apresentado por Niwa; Uematsu & Hashimoto (2013). Trata-se de uma relação entre a densidade aparente (d_{ap}), estimada a partir do volume e da massa das amostras, e a densidade teórica (d_t) dos compostos, aqui considerada igual a 7,02 g·cm⁻³ (NIWA; UEMATSU; HASHIMOTO, 2013).

$$\Psi(\%) = \left(1 - \frac{d_{ap}}{d_t}\right) \cdot 100 \quad (9)$$

Os resultados obtidos pela equação 9 foram comparados com os valores de densidade aparente (ρ_A) e porosidade aparente (PA) dos pastilhas sinterizados. A determinação destas características foi feita pela imersão das pastilhas sob condição de água em ebulição por 30 minutos. As pastilhas foram, em seguida, resfriados por imersão em água à temperatura ambiente. Com isso, foi possível determinar as massas das pastilhas imersas em água (m_{qi}). No momento da medida, a densidade da água era $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9973 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Também

foi realizada a medição da massa das pastilhas úmidas (m_{qu}), isto é, com remoção do excesso de água. Finalmente, após secagem em estufa, foi determinada a massa das pastilhas a seco (m_{qs}). A porosidade aparente e a densidade aparente foram calculadas segundo as equações 10 e 11, respectivamente.

$$PA = \left(\frac{m_{qu} - m_{qs}}{m_{qu} - m_{qi}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

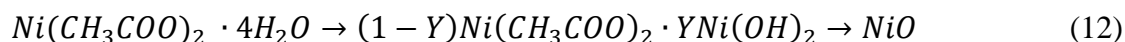
$$\rho_a = \left(\frac{m_{qs}}{m_{qu} - m_{qi}} \right) \cdot \rho_{H_2O} \quad (11)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise termogravimétrica dos sais precursores

Como a maioria dos sais utilizados na síntese dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ são hidratados, todos foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica que permite observar sua decomposição térmica e estimar o grau de hidratação que estes compostos apresentam. Para análise preliminar dos sais precursores utilizados na síntese de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,0 \leq x \leq 0,4$, realizou-se análise termogravimétrica de acetato de níquel tetra hidratado, nitrato de níquel hexa hidratado, nitrato de lantânio hexa hidratado, e, também acetato de ferro. Todas estas substâncias foram aquecidas a uma taxa de 10°C por minuto, em atmosfera de nitrogênio, até as temperaturas de 650°C .

A decomposição térmica dos acetatos ocorre em vários estágios, envolvendo etapas de perda de água para formação de cristais anidros e oxidação dos compostos (ELMASRY; GABER; KHATER, 1996). O caso do acetato de níquel tetra hidratado vem sendo continuamente discutido devido à utilização deste composto na formação de nanopartículas contendo níquel (JESUS et al., 2005). A análise termogravimétrica realizada para este reagente é apresentada na figura 14. Observa-se que a decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tem início a temperatura próxima de 75°C com a perda de água e a formação de um composto anidro. Este último, por sua vez, inicia sua decomposição a temperatura próxima de 280°C para a formação de NiO que se completa em até uma temperatura abaixo de 450°C . O mecanismo de decomposição térmica do acetato de níquel é apresentado na equação 12 (ELMASRY; GABER; KHATER, 1996).



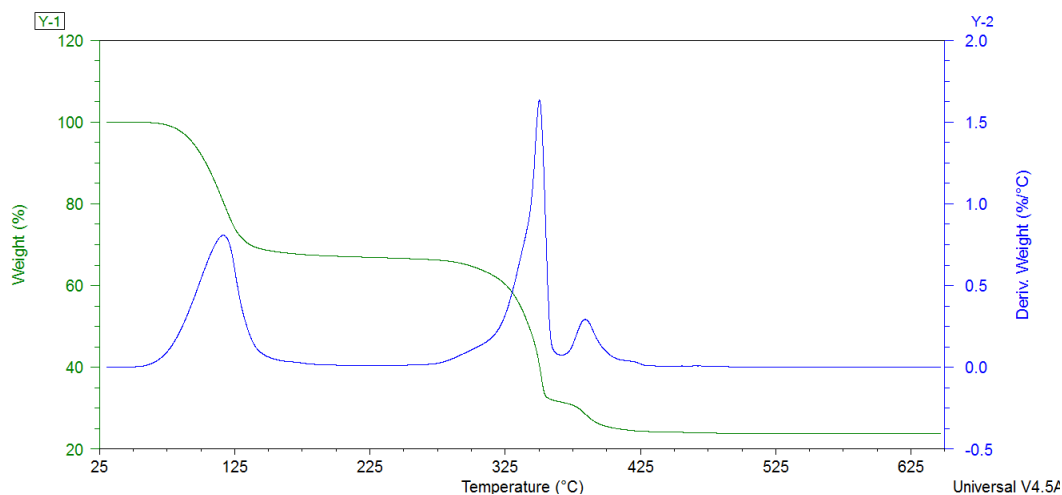


Figura 14 – Curva TG e sua derivada do composto acetato de níquel tetra hidratado.

Também foi realizada análise térmica do composto acetato de ferro (figura 15), cuja decomposição é apresentada na equação 13. Os resultados obtidos pela análise realizada são condizentes com os encontrados na literatura, que indicam que a decomposição térmica do acetato de ferro se inicia a 150 °C convertendo-se a α e γ - Fe_2O_3 . Acredita-se que o aquecimento até temperaturas superiores a 600 °C favoreçam a formação da fase α - Fe_2O_3 (ELMASRY; GABER; KHATER, 1996).

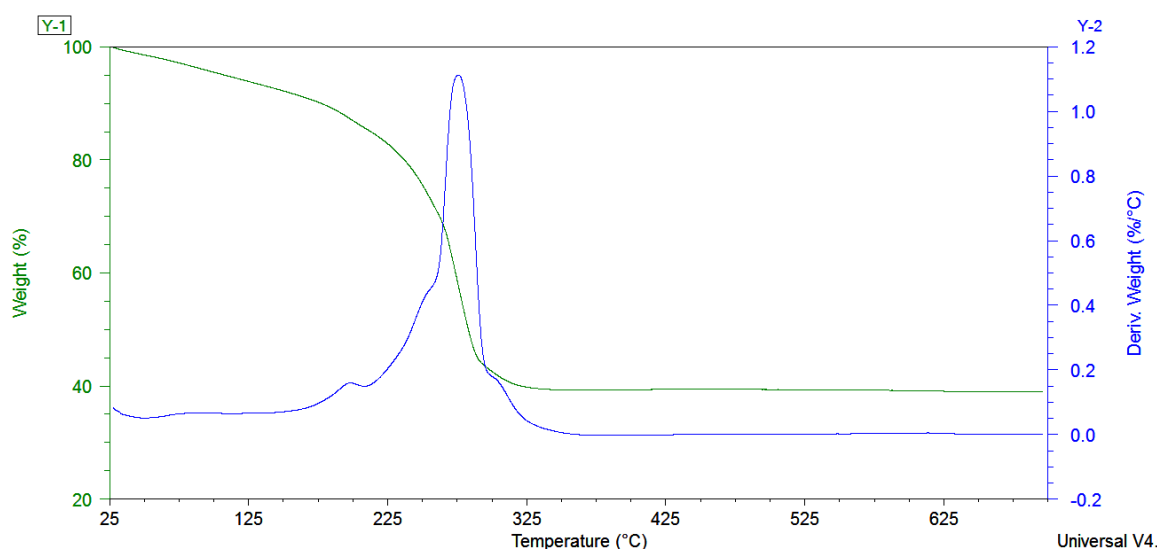
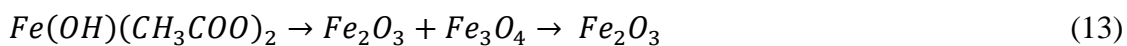


Figura 15 – Curva TG e sua derivada do composto acetato de ferro.

Além de compostos acetatos, a obtenção de óxidos metálicos pode ocorrer a partir da utilização de nitratos. O óxido de lantânio, muito utilizado na indústria na composição de cerâmicas, é um exemplo e pode ser produzido em pequena escala a partir da decomposição térmica do nitrato de lantânio (MENTUS; JELIC; GRUDIC, 2007). Neste trabalho utilizou-se nitrato de lantânio hexa hidratado como reagente para a produção dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,0 \leq x \leq 0,4$ e sua decomposição térmica é apresentada na figura 16. Observa-se que a eliminação das águas deste composto inicia-se em aproximadamente 50°C e atinge a formação de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ após 225°C . A degradação do nitrato de lantânio anidro a LaONO_3 ocorre na faixa de temperatura entre $320 - 470^\circ\text{C}$, conforme observado na figura 16. A transformação de fase seguinte ocorre entre 470°C e 570°C quando completa-se a formação da fase $\text{La}_3\text{O}_4\text{NO}_3$, e, o La_2O_3 forma-se até a temperatura de 650°C . Detalhes das etapas de desidratação e decomposição térmica de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ podem ser encontradas no trabalho de GOBICHON; AUFRÉDIC; LOUER, (1997) e em MENTUS; JELIC; GRUDIC (2007).

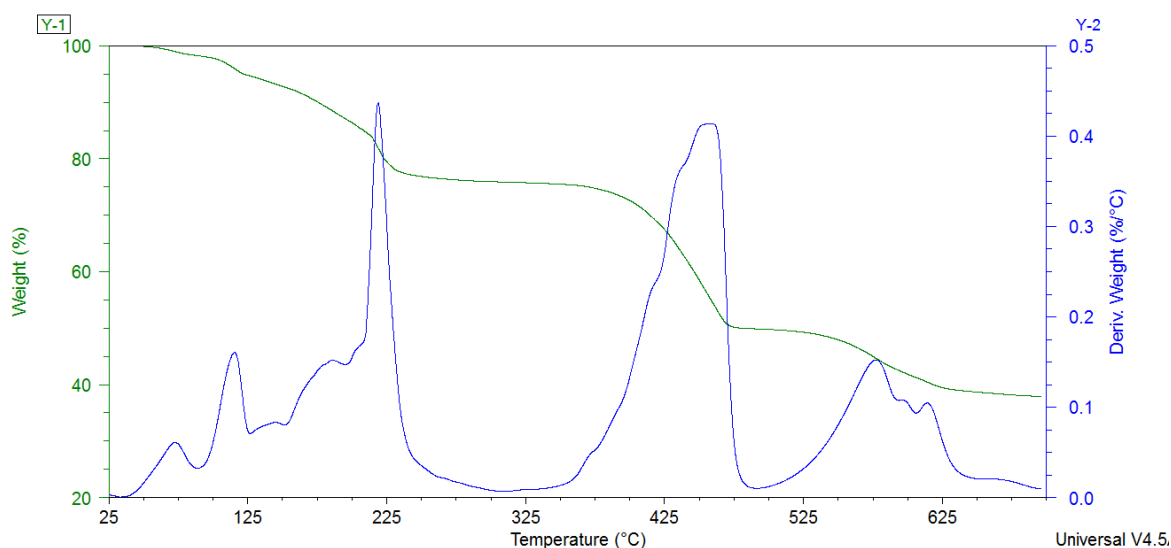


Figura 16 – Curva TG e sua derivada do composto nitrato de lantânio.

O nitrato de níquel hexa hidratado (figura 17) inicia sua decomposição térmica com a eliminação de água por etapas representadas pela equação 14, que ocorrem em aproximadamente 40°C e 80°C . Em seguida, seguem as etapas de decomposição parcial (equação 15) que são a oxidação e a condensação parcial, em aproximadamente 145°C e 200°C , respectivamente. A próxima etapa consiste na decomposição da substância gerada para a formação de um óxido de Ni_2O_3 , em aproximadamente 250°C , conforme a equação 16. Junto a esta última etapa inicia-se a decomposição do Ni_2O_3 formado a NiO até a temperatura próxima a 300°C (equação 17). Observa-se também que após 325°C ocorre redução do óxido

de níquel a Ni, tendo em vista a atmosfera inerte de N₂ (BROCKNER; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007).

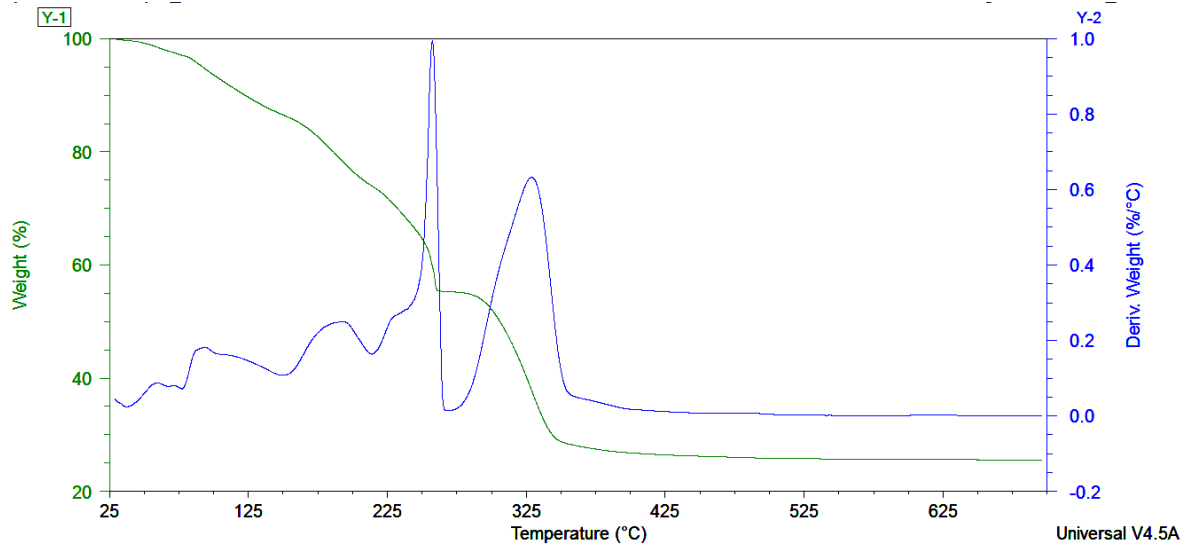
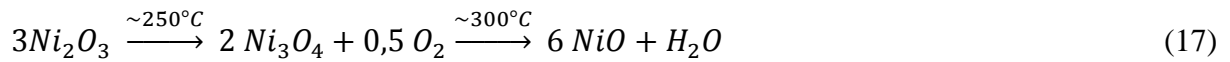
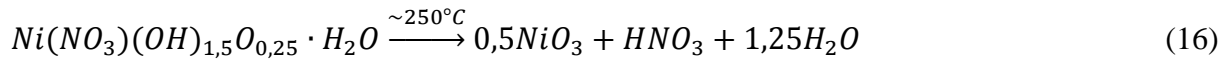
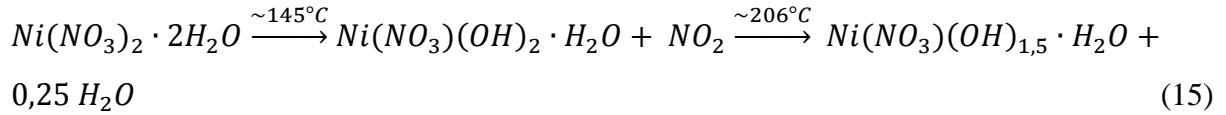
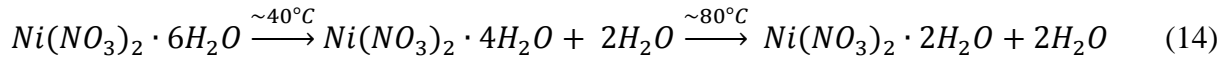


Figura 17 – Curva TG e sua derivada para o composto nitrato de níquel.

As temperaturas de transição de fase observadas para os sais precursores analisados são condizentes com aquelas encontradas na literatura, de forma a garantir a estequiometria dos compostos de $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ com $0,0 \leq x \leq 0,4$ produzidos.

5.2 Determinação das condições iniciais de tratamento térmico

A análise termogravimétrica da resina precursora de $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ permite estimar as condições de tratamento térmico para a formação da fase de interesse em forma de pós. Inicialmente foi obtida a curva termogravimétrica de $LaNiO_3$ – figura 18-, que tinha por

solução precursora o nitrato de níquel. A figura 18 indica o início do processo de cristalização e formação do óxido ocorre a partir da temperatura de $\sim 500^\circ\text{C}$ e torna-se completo após 750 a 800°C . Esta informação resulta na necessidade de uma melhor compreensão da cinética de formação da fase de interesse. Para tanto, amostras deste óxido foram tratadas termicamente a diferentes condições de temperatura e tempo e a técnica de difração de raios X foi empregada visando a determinação das estruturas cristalográficas presentes nestas amostras. Os resultados destas medidas podem ser visualizados nas figuras 20 e 21.

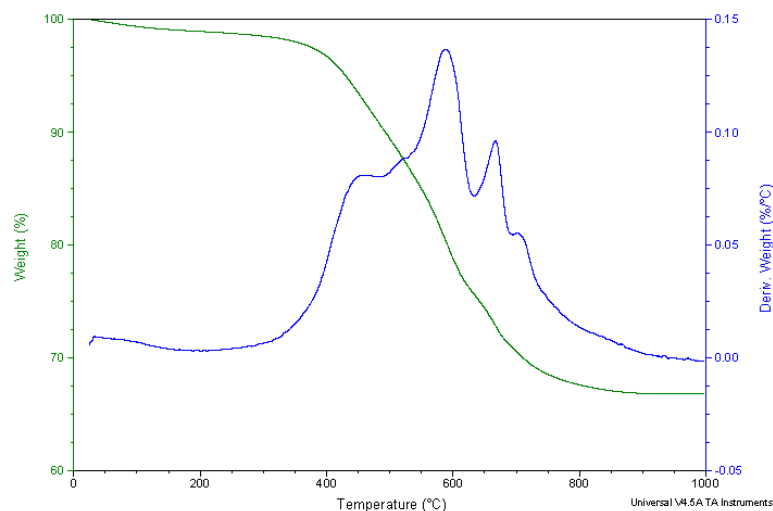


Figura 18 - Análise termogravimétrica do composto LaNiO_3 sintetizado a partir da utilização de nitrato de níquel

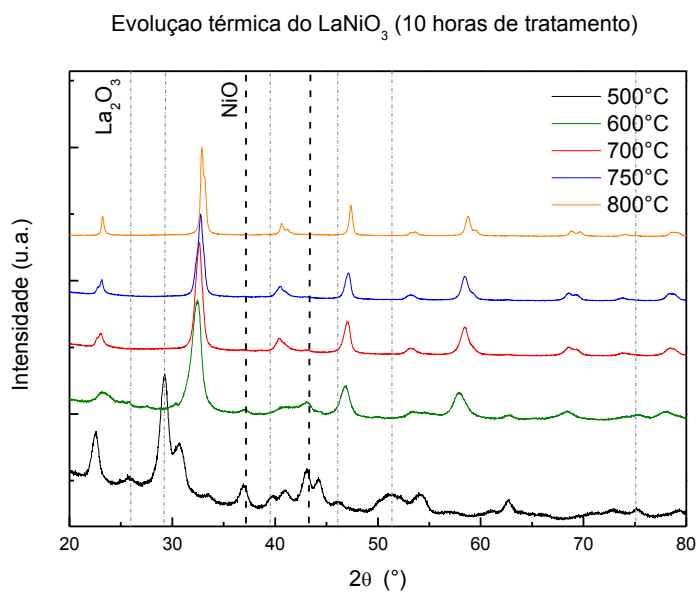


Figura 19 - Evolução térmica para a formação do composto LaNiO_3 para 10 horas de tratamento térmico, a partir da síntese com nitrato de níquel como precursor.

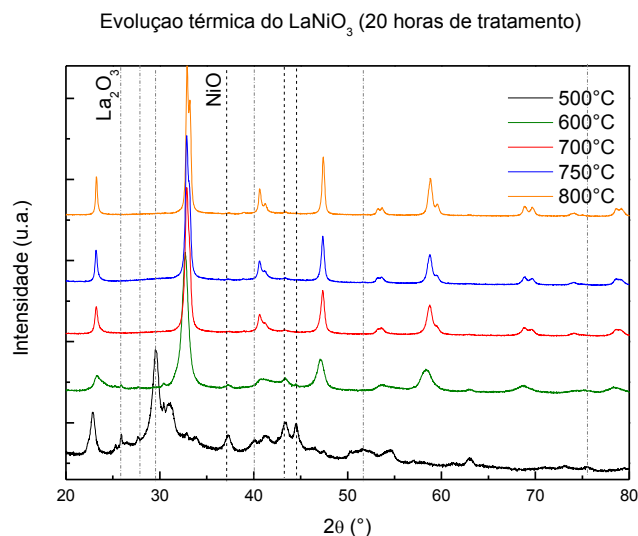


Figura 20 - Evolução térmica para a formação do composto LaNiO_3 para 20 horas de tratamento térmico, a partir da síntese com nitrato de níquel como precursor

Em ambas as figuras, pode-se constatar que o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação da estrutura monofásica de LaNiO_3 e nas temperaturas da ordem de 750°C verifica-se a formação de amostras de LaNiO_3 monofásicas. Para temperaturas de tratamento de 500°C , as reflexões do difratograma de raios X (DRX) foram identificadas como pertencentes aos óxidos simples de NiO e a de La_2O_3 , uma vez que não foi concedida ao material energia suficiente para o rearranjo do sistema cristalino. Conforme a temperatura é aumentada, a intensidade relativa dos picos de DRX pertencentes aos óxidos diminui, enquanto que a intensidade das reflexões de Bragg da fase perovskita aumenta.

Outro parâmetro estudado foi o tempo de tratamento térmico para a formação dos cristais de LaNiO_3 . Para analisá-lo, observou-se a largura a meia altura (FWHM) dos picos de DRX obtidos para as amostras tratadas termicamente por 10 e 20 horas. Para tanto, ajustou-se com uma função lorentziana a reflexão (h,k,l) em $2\theta \sim 47^\circ$ e, por meio deste ajuste, verificou-se que após 10 horas de tratamento térmico a amostra se encontra no equilíbrio termodinâmico. Isto porque após mais 10 horas de tratamento térmico o valor de FWHM mantém-se aproximadamente constante como pode ser visto na tabela 3. De fato, o composto que recebeu tratamento térmico por 10 horas apresentou valor de FWHM igual a $0,38^\circ$; enquanto o composto tratado por 20 horas apresentou um valor igual a $0,37^\circ$ (figura 22). Este resultado em combinação com a Lei de Scherrer (CULLITY; STOCK, 1856) indica que os domínios de coerência cristalográfica mantêm-se aproximadamente constante, por isso,

acredita-se que após 10 horas de tratamento térmico as amostras estão próximo do equilíbrio termodinâmico do sistema.

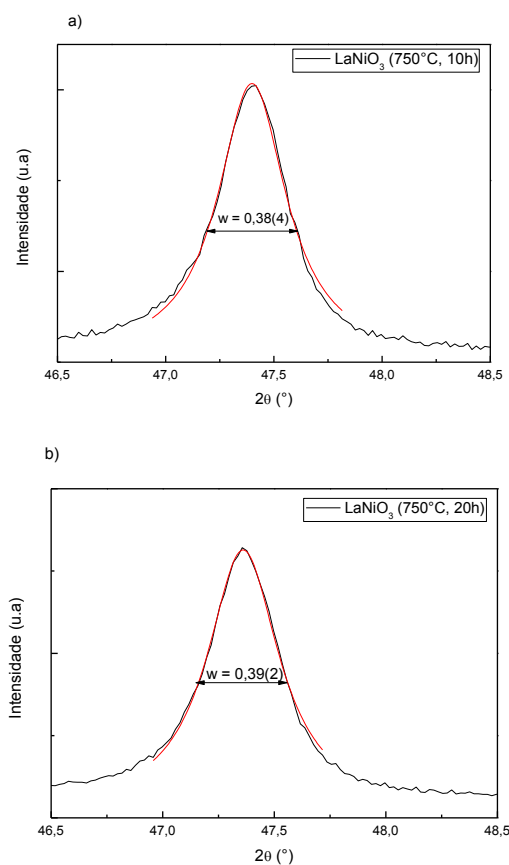


Figura 21 - Análise da largura a meia altura da reflexão (h,k,l) em $2\theta = 47^\circ$ do difratograma de raios X das amostras de LaNiO_3 tratadas a 750°C por (a) 10 horas e (b) 20 horas.

Tabela 3 – Parâmetros de ajuste da largura a meia altura dos picos da figura 21.

Parâmetro/ tempo	10 horas	20 horas
R^2	0,99268	0,99634
Área	0,18(3)	0,19(5)
Centro	$47,39(9)^\circ$	$47,36(0)^\circ$
FWHM	0,38(4)	0,39(2)

A partir desta análise, escolheu-se produzir, inicialmente, amostras com $x \neq 0$ a partir de tratamentos térmicos a 750°C por 10 horas. Essa condição de tratamento térmico, no

entanto, foi posteriormente modificada para otimização das propriedades do material quando empregado como cátodo de célula a combustível.

5.3 Escolha dos reagentes para a síntese

A partir das condições de tratamento térmico anteriormente discutidas, foi realizado um comparativo dos compostos resultantes com diferentes sais precursores. Foram preparadas famílias de amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$), utilizando nitrato de níquel ou acetato de níquel como precursor. Realizou-se, então, análise termogravimétrica das composições $x = 0,0$ e $x = 0,4$ destas amostras (figura 22), as quais haviam sido previamente submetidas a tratamento térmico a 350°C (10h). A figura 24 revela que a curva de TGA obtida para a amostra $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ preparada a partir de nitrato de níquel apresenta uma perda de massa e temperatura de cristalização da ordem de 41,35% e 756°C , respectivamente. A perda de massa parece ser maior do que a perda de massa observada nos compostos preparados usando acetato tanto com $x = 0$ e quanto para $x = 0,4$, isto pode estar relacionado com a volatilização dos grupos NO_x . Quanto à temperatura de cristalização, esta sugere que formação da fase perovskita se inicia a temperaturas mais baixas quando a síntese é feita com o acetato de níquel. Este resultado pode relacionar-se com variações dos tamanhos médios de partículas destas amostras e pode ser verificado a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós das amostras mostradas na próxima seção.

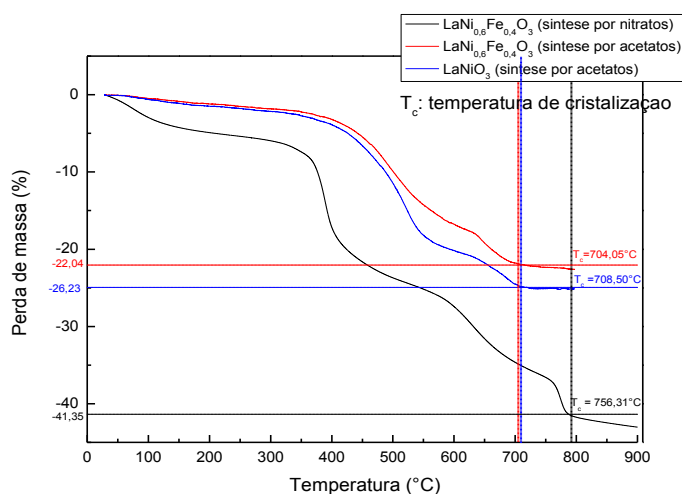


Figura 22 - Análise termogravimétrica dos compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ pelas sínteses dos nitratos e acetatos.

A partir desta análise todos as amostras da série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foram tratadas termicamente a 750°C e caracterizadas por difração de raios X. A figura 23 apresenta os difratogramas de raios X para a série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com nitrato de níquel como precursor. Ela mostra que em todas as amostras a fase perovskita foi formada, no entanto verificou-se reflexões pouco intensas pertencentes a fase NiO em $2\theta \sim 37, 47$ e 62° (indicados por meio de setas). Os difratogramas obtidos para a série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ preparadas com acetato de níquel podem ser visualizados na figura 24, esta revela que todas as amostras são monofásicas e não verifica-se a presença de reflexões pertencentes ao óxido de níquel. Para melhor visualizar na figura 24 (b) pode se verificar a ausência do pico mais intenso ($\sim 43^\circ$) do NiO na ampliação do difratograma de raios X da amostra de LaNiO_3 preparada com o acetato e o nitrato de níquel na região de 2θ variando de 39 a 45° . A partir deste resultado as próximas etapas deste trabalho foi feita utilizando como sal de partida o acetato de níquel. Este é um resultado positivo na elaboração da série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) pelo método de Pechini modificado. Niwa e colaboradores (2011) obtiveram fase homogênea para a série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) a partir do emprego da técnica de Pechini para condições semelhantes de tratamento térmico (calcinação a 750°C , por 24 horas) porém não conseguiram sintetizar o composto LaNiO_3 sem a formação de fase adicional NiO. Além disso, o elevado período de exposição para calcinação do composto interfere na aglomeração das partículas do material e compromete sua capacidade de sinterização e aplicação como cátodo de SOFC.

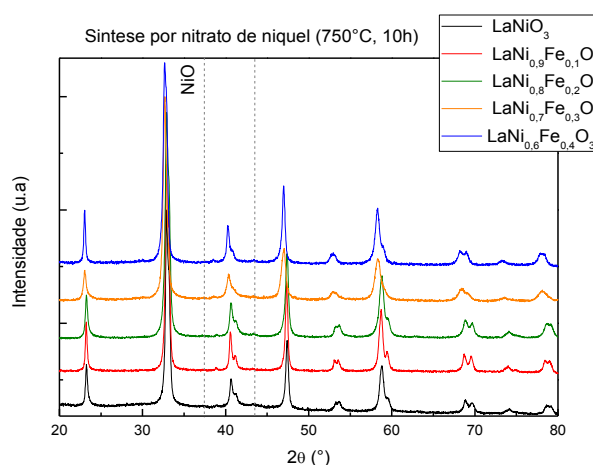


Figura 23 - Difratogramas de raio X da série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com precursor nitrato de níquel.

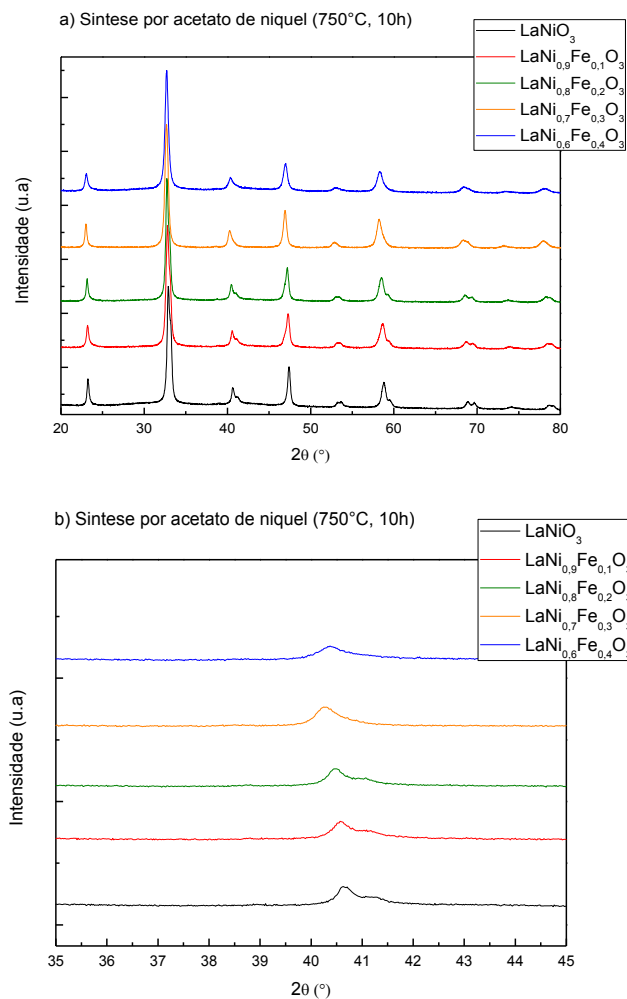


Figura 24 – (a) Difrátogramas de DRX para série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com precursor acetato de níquel, (b) ampliação do DRX próximo a região de $2\theta \sim 37^\circ$ e $2\theta \sim 43^\circ$ onde em geral observam-se os picos mais intensos do NiO .

O cálculo dos parâmetros de rede dos compostos foi realizado a partir de refinamento Rietveld das estruturas cristalinas das amostras. Um exemplo deste refinamento pode ser observado na figura 25. Os refinamentos dos dados de DRX obtidos foram feitos utilizando o programa FullProf. Isto foi feito considerando-se como parâmetros de partida extraídos dos CIF n° ICSD: 84933, 84934, 158826, 158828 e 84937. Os resultados obtidos apresentaram o coeficiente de qualidade do ajuste R_{Bragg} entre 5 e 9. A partir destes resultados pode-se estimar a variação dos parâmetros de rede das amostras de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com o aumento da concentração da substituição de Ni por Fe. Gráficos comparativos entre os parâmetros de rede obtidos a partir deste refinamento e os parâmetros encontrados nas referências (*) Falcón et al. (1997) e Proskurnina et al. (2007) são apresentados nas figuras 27 a) e 27 b).

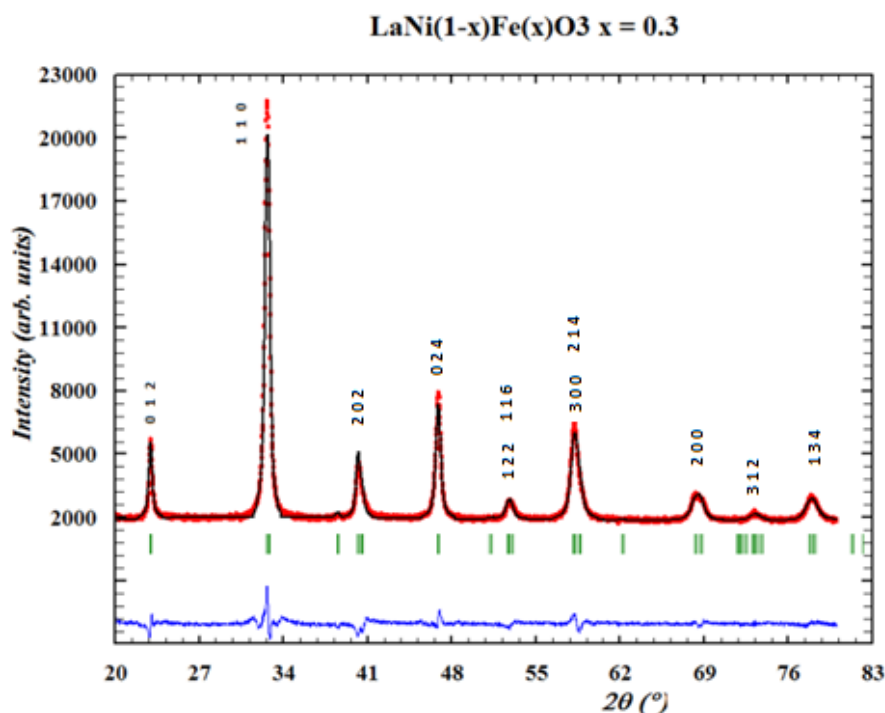
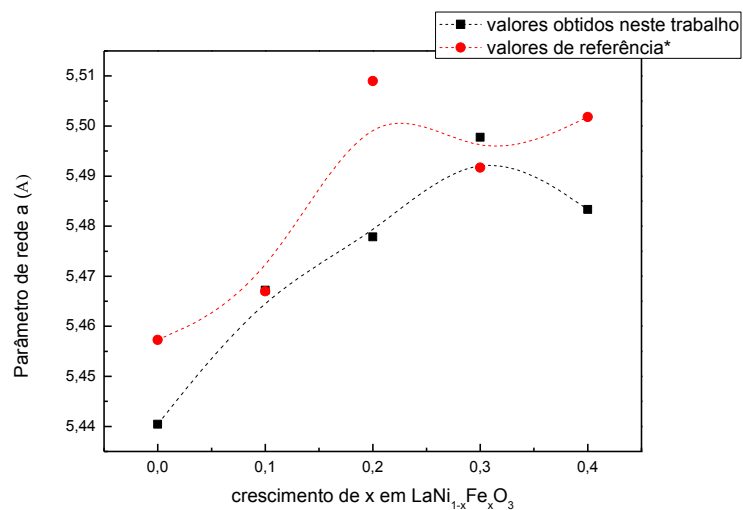
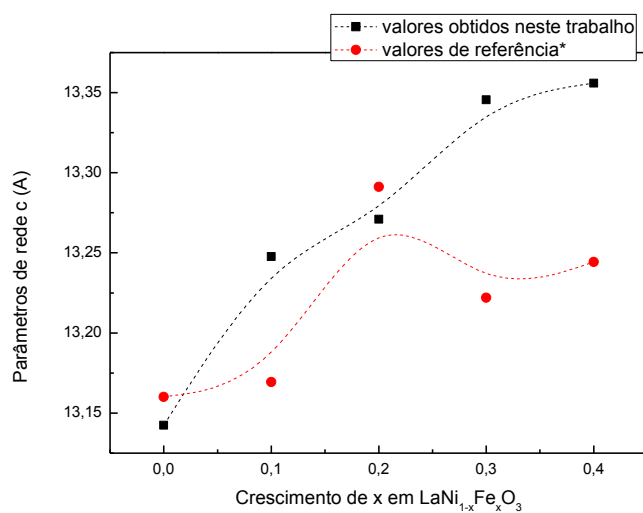


Figura 25 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX amostra LaNi_{0.7}Fe_{0.3}O₃ onde os pontos pretos são os dados experimentais, a linha vermelha são os valores calculados, os traços verdes são as reflexões de Bragg previstas teoricamente e a linha azul é a diferença entre os dados medidos experimentalmente e os calculados.

Nestas figuras observa-se que valores obtidos por refinamento Rietveld são comparáveis aqueles descritos na literatura. É possível observar que a substituição de Ni por Fe na rede cristalina causa aumento no parâmetro de rede da estrutura, promovendo a distorção da estrutura perovskita ideal à estrutura romboédrica. O crescimento linear dos parâmetros de rede indica a formação de solução sólida. A determinação dos parâmetros de rede neste estágio da pesquisa é importante para avaliar a migração dos cátions no material durante o funcionamento da SOFC.



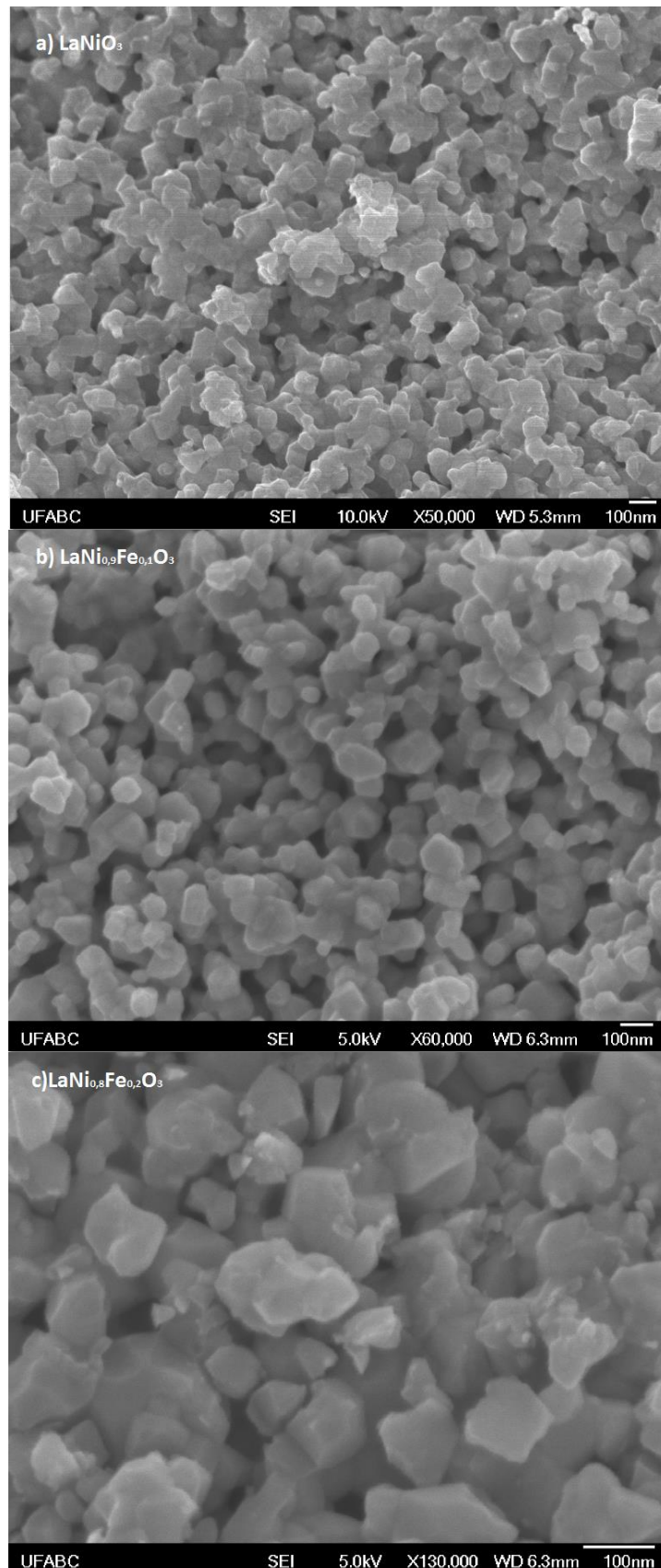
(a)



(b)

Figura 26 – Evolução dos parâmetros de rede (a) “a” e (b) “c” na célula romboédrica de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Para um melhor entendimento dos resultados preliminares obtidos por TGA e DRX para os dois conjuntos de amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$, os pós foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens obtidas para os dois conjuntos de amostras são ilustradas nas figuras 28 e 29.



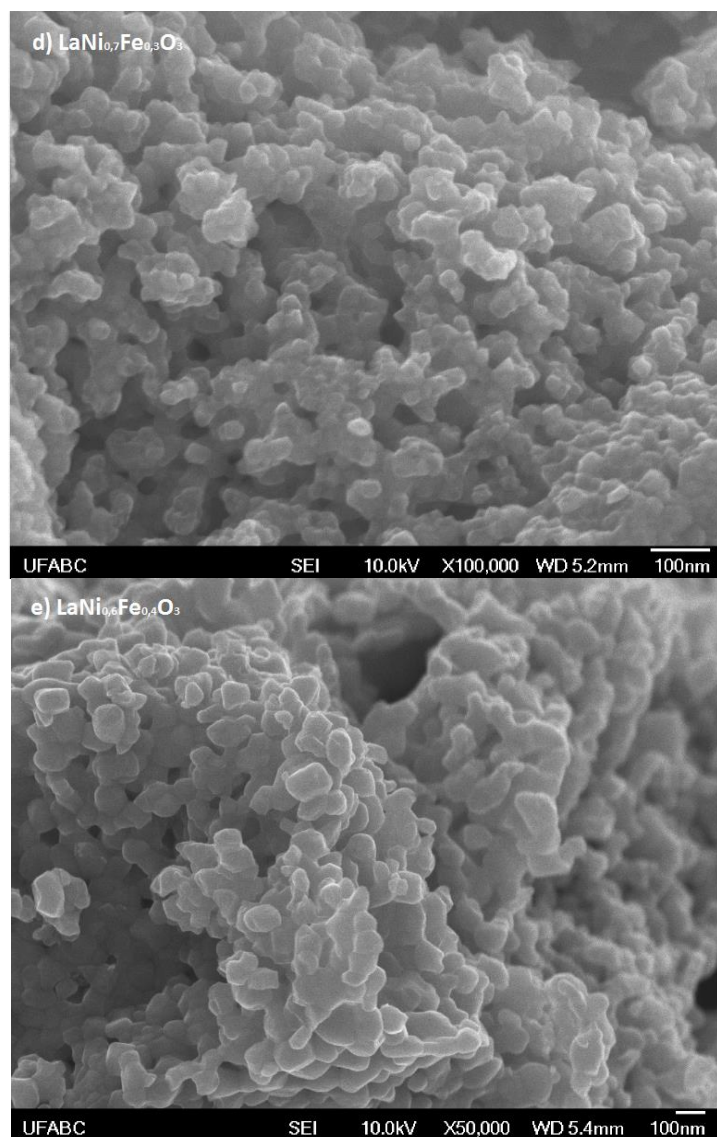
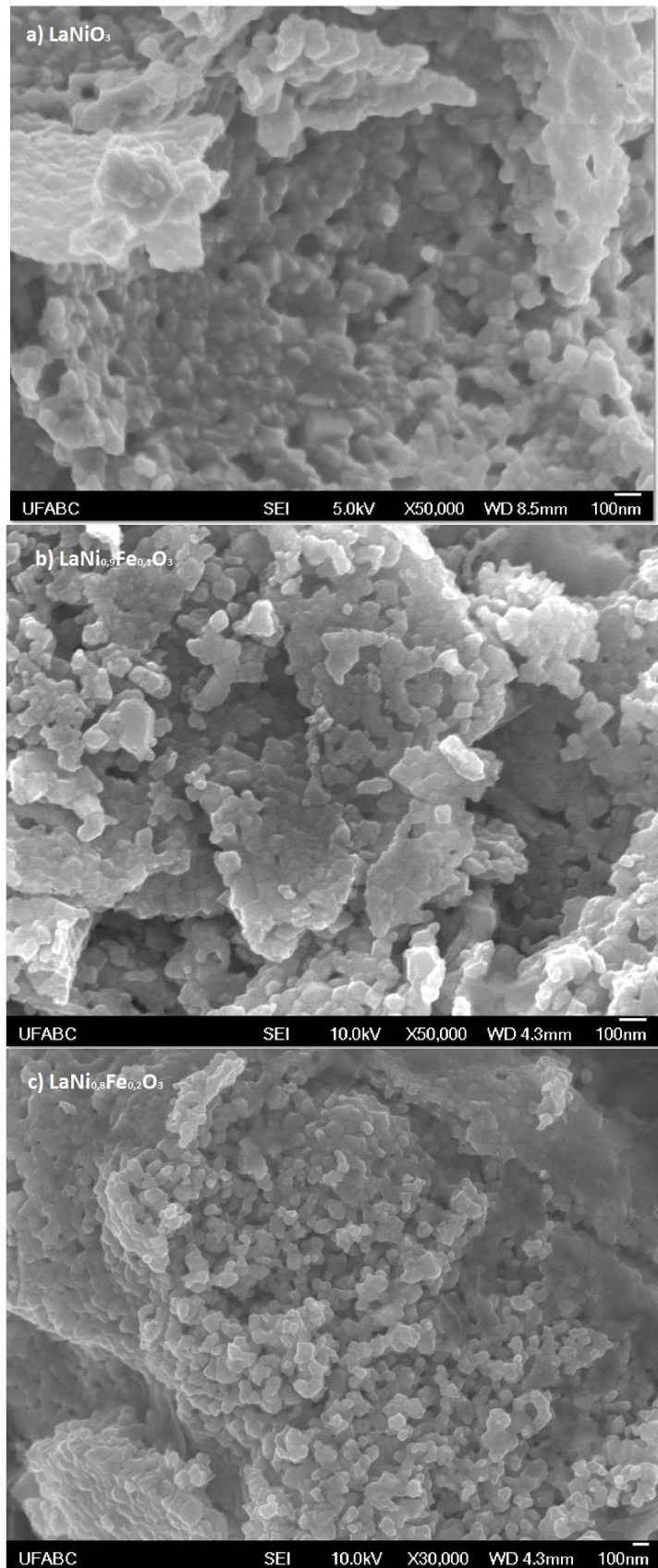


Figura 27 - Imagens obtidas por MEV dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, d) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ e) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com nitrato de níquel e calcinados a 750°C (10 horas).



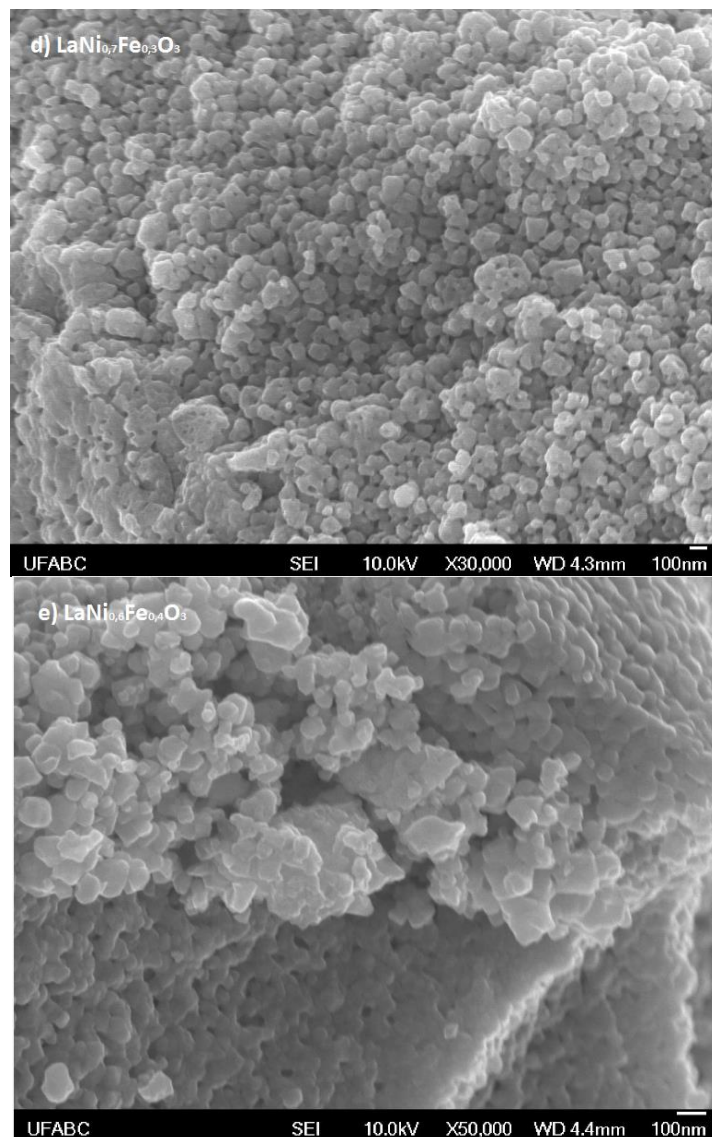


Figura 28 – Imagens obtidas por MEV dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, d) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ e) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com acetato de níquel e calcinados a 750°C (10 horas).

Destas imagens é possível observar todas as amostras são compostas de grandes aglomerados ($> 1 \mu\text{m}$), os quais são compostos de partículas menores (40 a 100 nm). Estimando os tamanhos destas partículas para todas as amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ preparadas com o acetato e o nitrato de níquel (tabela 4), verifica-se que as amostras preparadas com nitrato de níquel apresentam na média o tamanho de partícula da ordem de 110 nm (aproximação considerando partículas esféricas), enquanto que as partículas das amostras preparadas com acetato de níquel apresentaram tamanhos da ordem de 87 nm. Este resultado sugere que o tamanho de partícula pode estar relacionado a temperatura de cristalização destas amostras.

No entanto, ambas as séries de amostras preparadas apresentaram elevada aglomeração do particulado o que dificulta este tipo de análise, acredita-se que isto ocorreu possivelmente devido ao tempo de 10 horas tratamento térmico, e, por este motivo, a análise de um tratamento térmico que exija menor tempo de exposição à temperatura torna-se necessária.

Tabela 4 – Comparativo do tamanho médio de partícula para as duas rotas de síntese

Diâmetro médio de partícula (µm)	Síntese com $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Síntese com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Amostra		
LaNiO_3	0,10(2)	0,09(2)
$\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,07(2)	0,12(2)
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	0,09(2)	0,13(3)
$\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$	0,09(2)	0,05(1)
$\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	0,11(3)	0,10(2)

Os pós da série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidos através da síntese com acetato de níquel, por apresentarem apenas a fase do óxido de interesse foram escolhidos para a produção óxidos para aplicação nos cátodos da SOFC. Após a fabricação das suspensões e sua deposição sobre os eletrólitos, foram realizadas tentativas de sinterização do material.

5.4. Estudos da características estruturais dos pós.

Como descrito na seção 1 (veja pg. 9), a aplicação dos óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) em eletrodos de SOFC exige que estes materiais apresentem algumas características importantes como, por exemplo, alta condutividade elétrica na região de temperatura de aplicação da SOFC, densificação e sinterabilidade adequada a adesão no eletrólito. Apesar dos compostos preparados até o momento apresentarem fase única, eles também se agrupam em grandes aglomerados e acredita-se que isto possa prejudicar o processo de aplicação destes óxidos como eletrodos de SOFC. Sendo assim, os compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ foram escolhidos para estudo de diferentes parâmetros como tempo de tratamento térmico, temperatura de sinterização, densidade aparente e resistividade elétrica. Esta análise possibilita a escolha dos compostos com melhores características para aplicação em eletrodos de SOFCs.

5.4.1 – Condições de sinterização

O processo de sinterização é caracterizado pelo controle da densidade e do design microestrutural de um material através do emprego de energia térmica. Muitas são as variáveis que afetam a sinterização e a microestrutura do sinterizado, dividindo-se em variáveis inerentes ao material e variáveis inerentes ao processo. As variáveis próprias do pó do material compactado incluem sua composição química, aglomeração, tamanho, forma e distribuição do particulado. Além disso, outras variáveis devem ser consideradas, como presença de impurezas, não estequiometria e homogeneidade, as quais estão relacionadas com o processo químico utilizado para obtenção do material, como, por exemplo, o método de Pechini ou método de coprecipitação. As variáveis relacionadas com o processo de sinterização são de natureza termodinâmica e incluem tempo, temperatura, atmosfera, pressão e taxas de aquecimento e resfriamento empregados durante o tratamento térmico (KANG, 2005).

A força motriz do processo de sinterização é a redução da energia interfacial total (KANG, 2005). Quando a sinterização ocorre em partículas maiores ou já aglomeradas, a tendência de sinterização será menor. A formação de aglomerados é influenciada principalmente devido ao mecanismo de reação do método de síntese da resina precursora (polimerização de complexos). No entanto, conforme discutido na 2.2.4.2 Sínteses por via líquida (veja pag. 29), este método proporciona materiais com distribuição homogênea dos íons metálicos, justificando sua utilização. Isto exige, portanto, que o controle da formação de aglomerados seja feito nas etapas subsequentes do processo de obtenção do material.

Os pós representados por seus difratogramas na figura 24 foram obtidos por um tratamento térmico extenso, cuja remoção de orgânicos despendeu 10 horas (350°C) e a calcinação despendeu mais 10 horas (750°C). Este procedimento pode ter levado a formação de partículas maiores e de aglomerados, cujos tamanhos desfavorecem o processo de sinterização e a adesão entre as camadas do material depositado como cátodo.

Além da temperatura, o crescimento das partículas está sujeito à frequência cinética da transformação, que é o tempo de tratamento térmico enquanto a temperatura é mantida constante. Para a maioria dos sólidos o comportamento cinético na fase de crescimento corresponde à equação de Avrami (equação 17), em que y é a fração da transformação, k e n são constantes que independem do tempo (t) para a reação específica. A transformação de

uma fase é considerada concluída quando o processo de crescimento de partícula cessa. Seja $t_{0,5}$ o tempo necessário para alcançar a metade da transformação, por convenção, a taxa desta transformação será o inverso de $t_{0,5}$ (CALLISTER, 2001).

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (17)$$

Neste contexto, acredita-se que a redução do tempo pode contribuir na taxa de transformação do material. A partir destas considerações, optou-se por realizar o processo de calcinação dos pós precursores da série $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) com tempo reduzido e/ou temperatura de tratamento térmico maior. Foi adotado, portanto, tratamento térmico com um período de 3 horas a 350°C para remoção dos orgânicos e 5 horas a 800°C para calcinação. A temperatura de tratamento térmico foi elevada de 50°C com o intuito de auxiliar na formação da fase de interesse e evitar a formação de fases secundárias.

Foram realizadas análises termogravimétricas dos compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ originados de resinas precursoras elaboradas pela síntese com acetato de níquel e tratadas termicamente a 350°C por 3 horas (figura 29). Constatou-se que, de forma semelhante aos resultados obtidos pelas TGAs dos pós tratados a 350°C por 10 horas (figura 22), os compostos oriundos deste novo tratamento térmico também apresentam temperatura de cristalização da fase a partir de 700°C . Isto indica que a redução do tempo de tratamento térmico para remoção dos orgânicos a 3 horas não compromete a obtenção da fase de interesse. No entanto, a perda percentual de massa dos compostos da figura 29 foi maior do aquela ocorrida nos compostos da figura 22, sendo 42,95% e 33,77% as perdas de massa dos compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, respectivamente. O composto LaNiO_3 foi o que teve maior diferenciação da perda percentual de massa com relação ao composto tratado por 10 horas (cerca de 17%). Este último resultado pode influenciar na presença de fases secundárias (como NiO) após a calcinação do composto, pois isto pode indicar a saída de grupos NO_x e de compostos orgânicos que não haviam sido eliminados durante a calcinação, o que pode retardar a transformação dos óxidos precursores na fase de interesse.

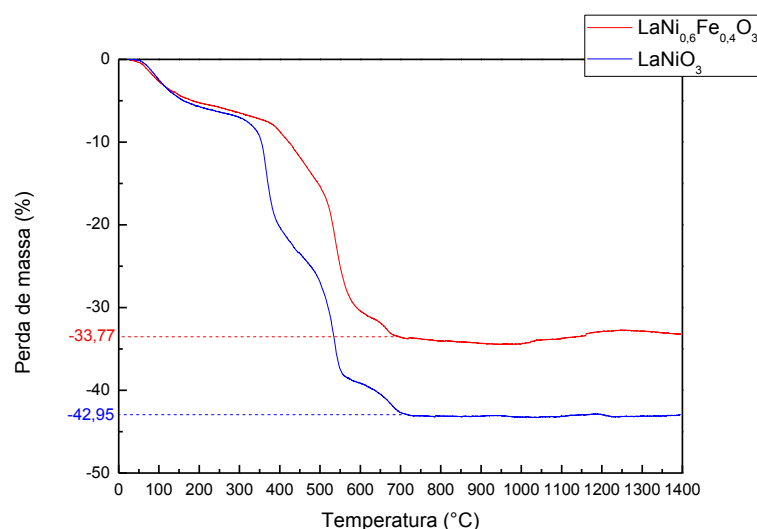


Figura 29 - Análise termogravimétrica de compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (350°C, 3 horas).

Para verificar o efeito da temperatura na obtenção da fase de interesse, amostras do composto $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ foram analisadas após calcinação em curto período (2,5h) nas temperaturas de 750°C e 800°C. Observa-se, pela figura 30, a não formação de material homogêneo, com a presença dos óxidos precursores La_2O_3 e NiO , uma vez que o período de exposição ao tratamento térmico não é suficiente para a formação da fase nestas temperaturas. Apesar da não obtenção da fase homogênea, este resultado indica que o material tratado termicamente a 800°C apresentou um difratograma de raios X mais próximo ao apresentado na figura 24 do que os das amostras tratadas a 750°C. Optou-se, assim, por um novo tratamento térmico a 800°C.

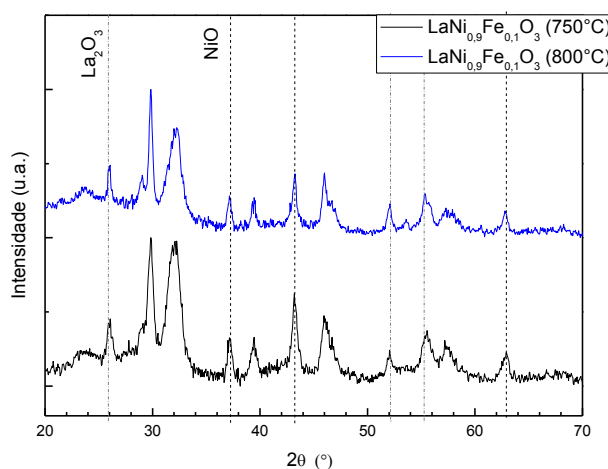


Figura 30 - Difratogramas de raios X do composto $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ tratado termicamente por 2,5 horas.

As mesmas técnicas de caracterização foram empregadas nos pós dos compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidos por este novo tratamento térmico ($350^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/5\text{h}$). Para verificação da formação da fase de interesse realizou-se análise por difração de raios X, conforme ilustra a figura 31. Observa-se que, embora o tempo de tratamento térmico tenha sido reduzido, o aumento da temperatura de calcinação resultou na obtenção da fase $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$). No entanto, em amostras com $x \neq 0,4$ foi obtida uma pequena quantidade da fase NiO, que pode ser desprezada para aplicações em SOFCs conforme afirma Niwa et al. (2013).

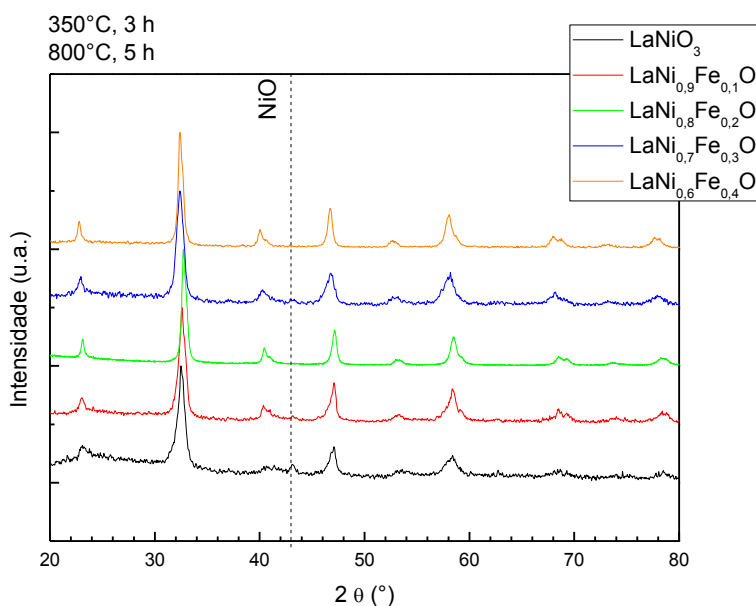


Figura 31 - Difratoograma de raios X de amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidas pela síntese dos acetatos, tratadas a 350°C por 3 horas para remoção de resíduos e, em seguida, tratadas por 5 horas a 800°C .

Para verificar o estágio de equilíbrio termodinâmico do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ para a condição de aumento da temperatura e diminuição de tempo do tratamento térmico, verificou-se a diferença de FWHM entre os picos do composto apresentado na figura 31 e daquele que recebera tratamento térmico a 750°C por 10 horas. Os picos $2\theta \approx 47^\circ$ são apresentados na figura 32 (a) para condição de tratamento térmico a 800°C (5 h) e (b) para condição de tratamento térmico a 750°C (10h); os parâmetros de ajuste da curva lorentziana para ambos os casos são apresentados na tabela 5. Conforme discutido na seção 5.2 (pg. 55), os valores próximos de FWHM e as demais semelhanças entre estes picos permitem estimar que a fase $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ pode ser alcançada pelo tratamento térmico a 800°C por 5 horas.

Embora este novo tratamento térmico seja eficiente para a obtenção da fase homogênea $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, o mesmo não pode ser verificado para os compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \neq 0,4$), conforme é observado na figura 33. As amostras obtidas pelo tratamento térmico mais rápido (800°C , 5h) apresentam pequenas quantidades das fases precursoras, além de padrões de difração de raios X com mais ruído e picos menos definidos, indicando que a cristalização ainda não foi concluída.

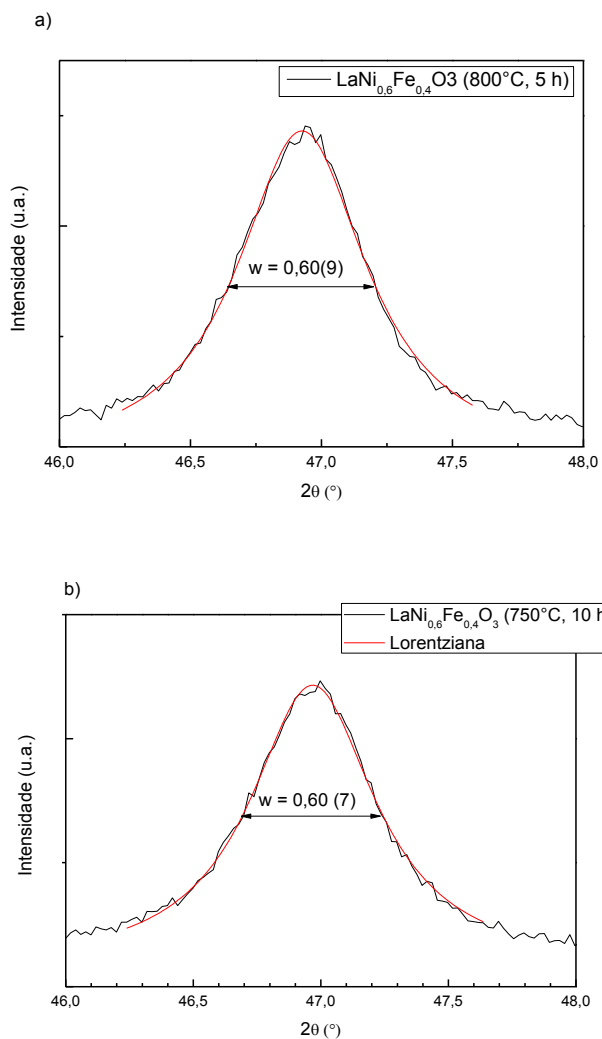


Figura 32 - Análise da largura a meia altura da reflexão (h,k,l) em $2\theta = 47^\circ$ do difratograma de raios X da amostra de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ tratada (a) a 800°C por 5 horas e (b) a 750°C por 10 horas.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste da largura a meia altura dos picos das amostras de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas e tempos.

Parâmetro/ tratamento térmico	800°C (5h)	750°C (10h)
R^2	0,99531	0,99591
Área	0,28(3)	0,21(5)
Centro	46,92(6)	46,97(8)
FWHM	0,60(9)	0,60(7)

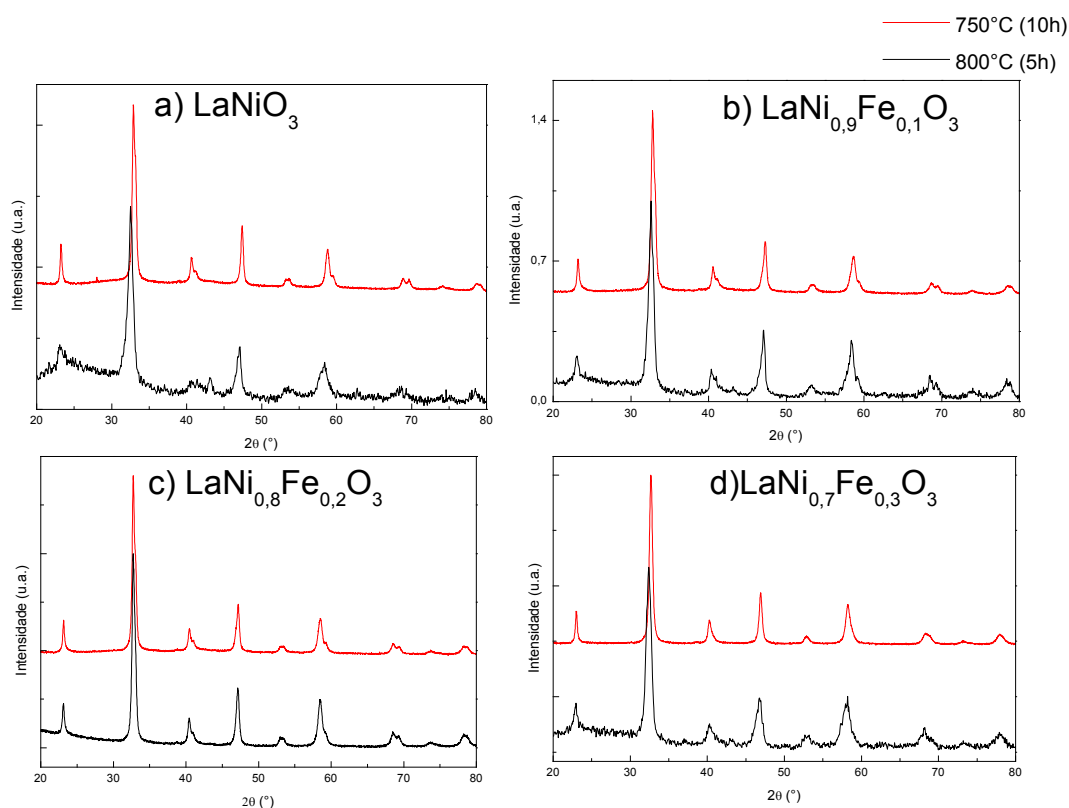


Figura 33 – Comparativo dos difratogramas de raios X dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e d) $\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ obtidos por diferentes tratamentos térmicos (750°C/10h e 800°C/5h).

Os compostos obtidos pelo novo tratamento térmico também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. A figura 34 mostra as imagens obtidas por esta técnica, das quais se observa ainda a presença de aglomerados de pequenas partículas que podem ser aproximadas a circunferências com diâmetros entre 30 e 50 nm (tabela 6). Ao se comparar

com os resultados apresentados na tabela 4 (pg. 69), a diminuição do tamanho de partícula pela redução do tempo de tratamento térmico torna-se evidente. Este resultado sugere que o tratamento térmico com tempo reduzido de calcinação favoreça a formação de camadas catódicas com maior adesão entre si, visto que há um aumento na área superficial dos compostos.

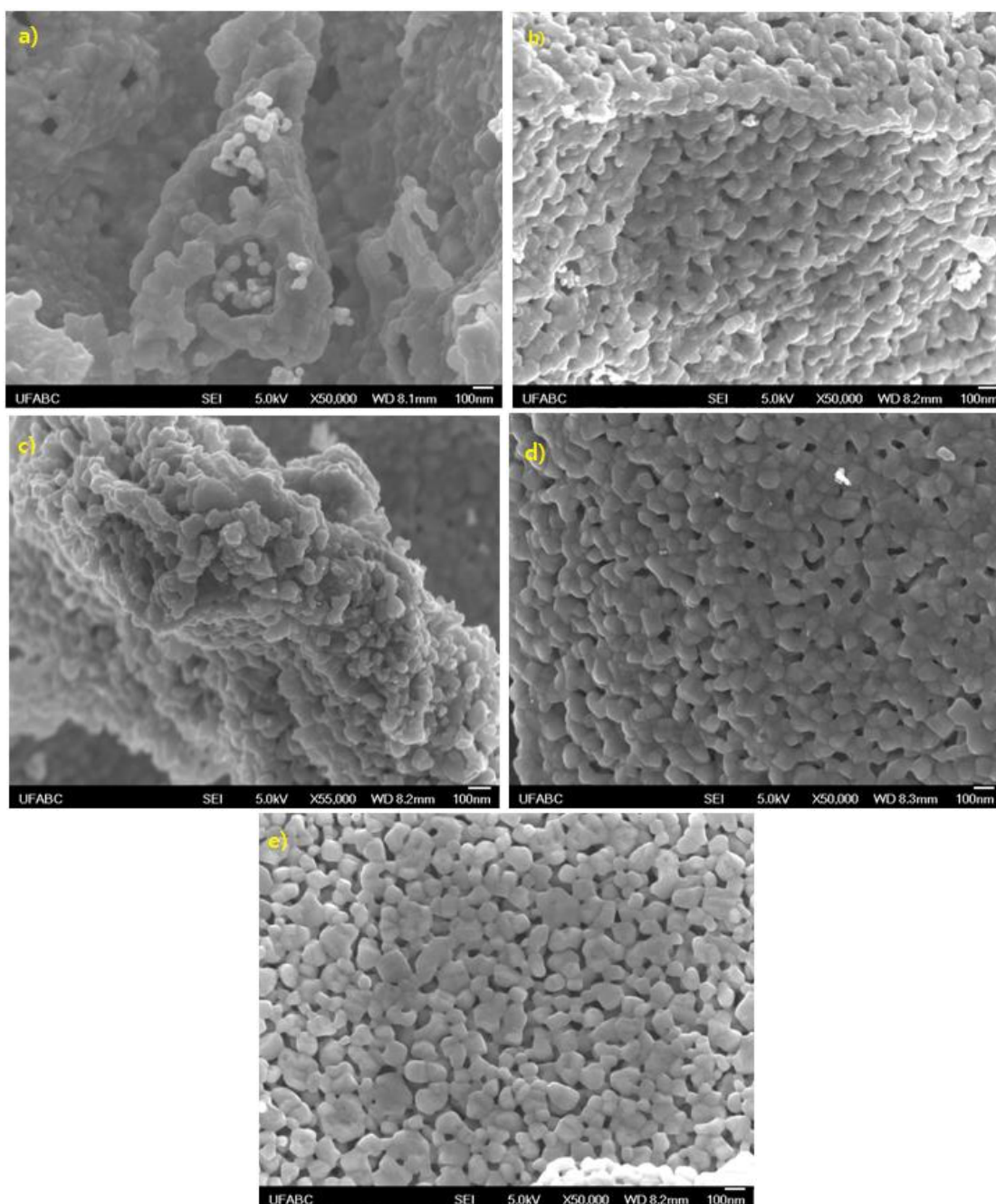


Figura 34 - Imagens obtidas por MEV dos compostos a) LaNiO_3 , b) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, d) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ e) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com acetato de níquel e calcinados a 800°C por 5 horas.

Tabela 6 - Tamanho médio de partícula para compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidos pela síntese com acetato de níquel e por tratamento térmico a 800°C (5 h)

Diâmetro médio de partícula (μm)	Síntese com $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
Amostra	Tratamento térmico: 350°C (3h), 800°C (5h)
LaNiO_3	0,050(1)
$\text{LaNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,037(8)
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	0,038(7)
$\text{LaNi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$	0,031(9)
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	0,048(2)

A utilização de diferentes métodos de síntese dos compostos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) pode levar a variações nos tamanhos de partículas obtidas. As diferenças entre os valores encontrados podem ser explicadas não apenas pelo tratamento térmico de calcinação, mas também pelo mecanismo de reação de cada rota de síntese. Basu et al. (2004) relatam tamanhos iguais a $0,3 \mu\text{m}$ e $0,7 \mu\text{m}$ para partículas de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtidas pelos métodos de gel citrato e pela rota da ureia, respectivamente. Esta faixa de tamanho de partícula também é encontrada para compostos LaNiO_3 (LE et al., 2006), o que indica que a substituição do níquel por ferro não interfere no tamanho do aglomerado.

A fim de verificar as modificações nas temperaturas de sinterização dos compostos de acordo com a alteração do tratamento térmico, foram realizadas análises termomecânicas para determinação da dilatação/contração dos materiais (figura 35). Os compostos analisados foram LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtidos pela síntese com acetato de níquel e com diferentes tratamentos térmicos ($350^\circ\text{C}/3 \text{ h} + 800^\circ\text{C}/5 \text{ h}$; e, $350^\circ\text{C}/10 \text{ h} + 750^\circ\text{C}/10 \text{ h}$). Estas medidas revelam que a temperatura de sinterização de todos os compostos se inicia após os 1000°C , tal como encontrado no artigo (NIWA; UEMATSU; HASHIMOTO, 2013). Observa-se maior retração linear dos compostos obtidos por uma técnica de síntese de menor tempo de tratamento térmico, indicando a formação de um material com maior energia superficial, isto é, menos aglomerado e com menor tamanho de partículas. Os resultados da TMA também indicam que os compostos em que o níquel foi parcialmente substituído pelo ferro são capazes de maior contração do que aqueles em que o ferro não está presente.

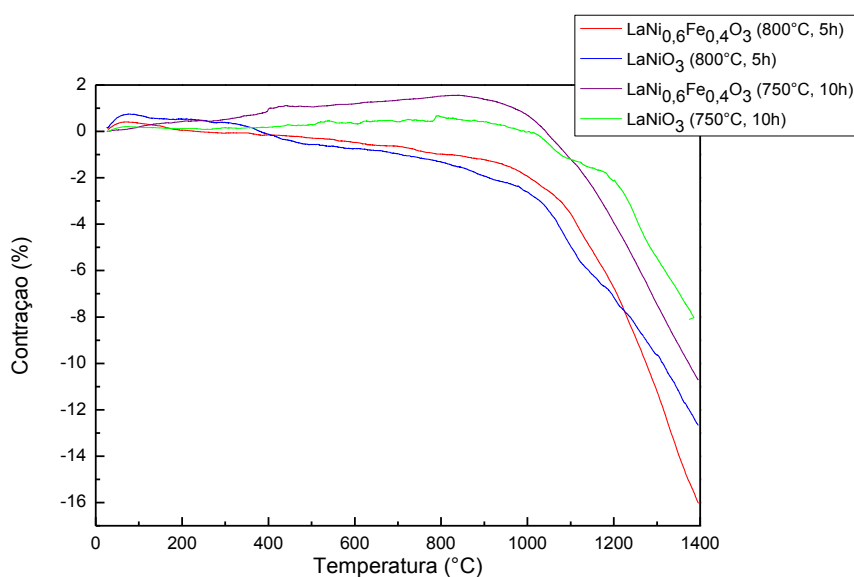


Figura 35 - Comparativo das análises TMA.

Para verificar estes resultados as mesmas amostras foram analisadas por meio de técnicas caracterização da área superficial e volume de poro.

5.4.2 Caracterização de área superficial e volume de poro

Para estimar a área superficial e o volume de poros das amostras, as curvas de adsorção/dessorção dos compostos LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ e LaNiO₃ foram comparadas com as isotermas do padrão da IUPAC. Conforme explicado na seção 4.4 (pag. 43), as características do poro influenciam o formato da isoterma. Materiais mesoporosos costumam apresentar comportamento histerético na curva adsorção/dessorção, pois a evaporação ocorre a uma pressão menor do que a de condensação no capilar, e, a curva de dessorção não fica exatamente o oposto da curva de adsorção (LEOFANTI et al., 1998).

As figuras 37 e 38 apresentam as curvas de adsorção/dessorção de N₂ dos compostos LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ e LaNiO₃, respectivamente, obtidos pela síntese com acetato de níquel. Observa-se que, para todas as amostras, a pressão parcial durante a adsorção gasosa é maior do que na condensação do N₂, favorecendo a formação de histerese. Esse comportamento, no entanto, é mais evidente nos compostos produzidos a partir de um tratamento térmico mais longo (750°C, 10h) e possivelmente está vinculado com um maior tamanho de poro.

A presença da histerese faz com que as curvas de adsorção/dessorção dos compostos das figuras 37 e 38 possam ser interpretadas como do tipo IV, embora sua forma se assemelhe também à isoterma do tipo II (vide figura 11, seção 4.4, pg. 44). É comum que alguns materiais apresentem curvas de adsorção/dessorção mistas, isto é, que possam ser classificadas em mais de um tipo de curva padrão da IUPAC. A análise destas isotermas exige, portanto, que sejam levadas em consideração algumas características das amostras, como a forma dos poros (BEL-JAPAN, 2012). Por essa razão, neste trabalho a análise da área superficial e tamanho de poro das amostras $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ e LaNiO_3 é acompanhada pelas informações presentes nas imagens da microestrutura destes compostos (figura 28, pg. 67; e, figura 34, pg. 75, da seção 5.2.).

Isotermas do tipo II são características de materiais não porosos (tabela 2). As imagens de microscopia eletrônica obtidas ilustram claramente a presença de poros nos compostos $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ e LaNiO_3 , portanto, não se trata de um material não poroso. Por essa razão, as isotermas das figuras 37 e 38 foram analisadas por métodos semelhantes aqueles aplicados para análise de isotermas do tipo IV, conforme consta na tabela 1 do apêndice A.

A figura 12 da seção 4.4 página 46 ilustra os quatro tipos de curva característicos para materiais mesoporosos. As isotermas das figuras 37 e 38 se assemelham à histerese do tipo H_3 da figura 12, o que indica que os compostos sólidos formados são constituídos de agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fendas (*slit pore*) não uniformes. De fato, as imagens de MEV para estes pós sugere a presença de aglomerados com poros na forma de fendas.

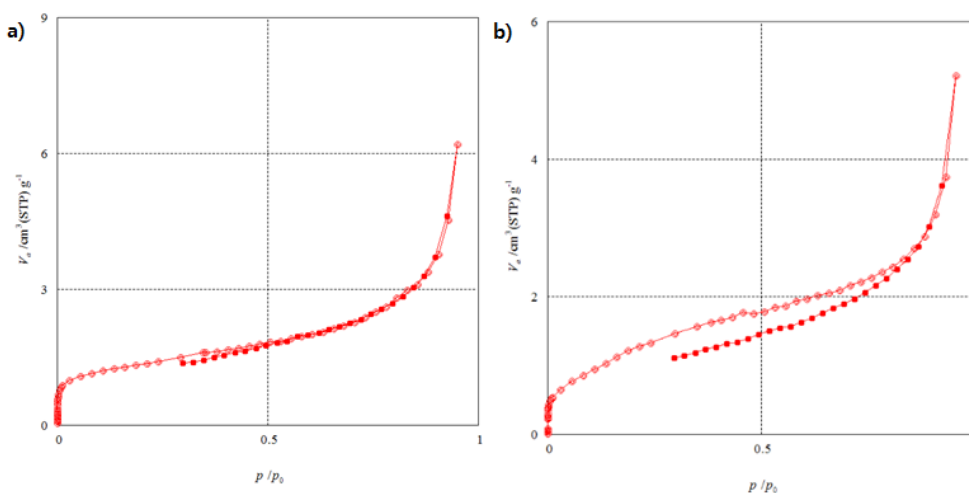


Figura 36 – Isotermas Adsorção/dessorção de N_2 (77 K) do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ obtido pela síntese com acetato de níquel por tratamento térmico a a) 800°C/5 h; b) 750°C/10h.

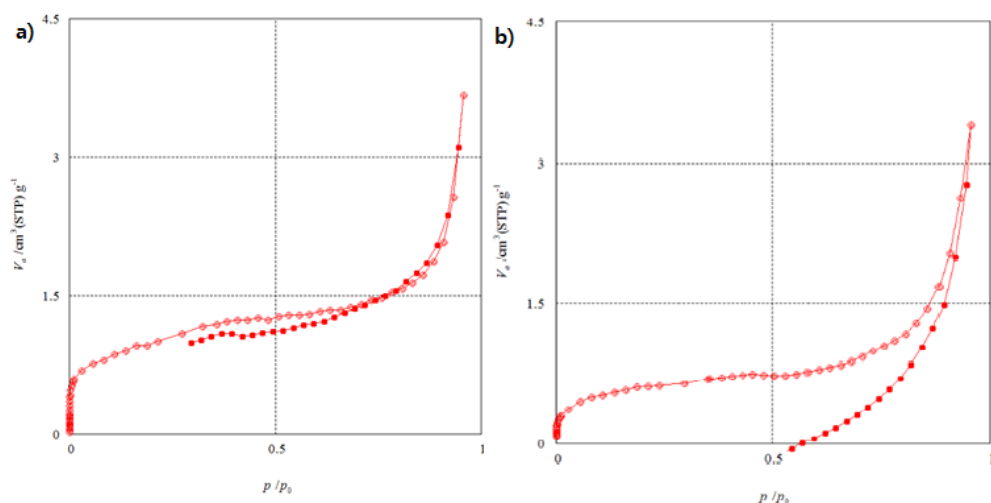


Figura 37 - Isotherma Adsorção/dessorção de N_2 (77 K) do composto $LaNiO_3$ obtido através da síntese com acetato de níquel e por tratamento térmico a a) 800°C/5 h; e, b) 750°C/10h.

Através do software do equipamento BELSORP – Max e do emprego do método de análise BET, é possível calcular algumas características das superfícies das amostras (tabela 7), como os valores de volume de monocamada (V_m), área específica superficial ($a_{s, BET}$), diâmetro médio dos poros (d_p) e volume total dos poros (V_p).

Tabela 7 - Propriedades da superfície obtidos por BET.

Amostra	Precursor níquel	de Tratamento térmico	d_p (nm)	a_{SBET} (m^2/g)	V_p ($10^{-3} cm^3/g$)	V_m (cm^3/g)
$LaNiO_3$	Acetato de níquel	350°C 10h 750°C 10h	10,66(3)	1,97(7)	5,26(8)	0,45(4)
$LaNiO_3$	Acetato de níquel	350°C 3 h 800°C 5 h	6,53(7)	3,47(8)	5,68(4)	0,79(9)
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	Acetato de níquel	350°C 10h 750°C 10h	7,17(3)	4,50(3)	8,07(7)	1,03(5)
$LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	Acetato de níquel	350°C 3 h 800°C 5 h	8,07(0)	4,75(9)	9,60(1)	1,09(3)

Observa-se que, entre os compostos $LaNiO_3$, a redução do tempo de tratamento térmico favoreceu o aumento do volume de monocamada, isto é, o volume de gás adsorvido na superfície do poro, como também o aumento da área superficial. O comparativo entre estas duas amostras também indica que o volume total dos poros se manteve praticamente constante

e que o diâmetros médio destes poros sofreu redução de tamanho. Possivelmente, o menor tamanho de partícula dos compostos gerados pelo tratamento térmico com tempo reduzido tenha levado à diminuição do tamanho de poro. Considerando que o volume de N_2 adsorvido aumenta nesta situação e o volume dos poros é constante, então a área disponível para adsorção deve, de fato, tornar-se maior. Esse resultado é positivo para aplicações em SOFCs, visto que a materiais para cátodos devem ser porosos para possibilitar a chegada do gás oxigênio à interface com o eletrólito.

Embora a amostra de $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ obtida por tratamento térmico a $800^\circ C$ (5h) tenha apresentado uma maior área superficial do que a amostra obtida pelo tratamento térmico a $750^\circ C$ (10h), esse aumento não é tão evidente quanto aquele que ocorre com as amostras livres de ferro. De fato, os compostos $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ apresentam maiores valores de volume de monocamada, volume de poro total e área superficial específica do que os compostos $LaNiO_3$ para todos os tratamentos térmicos investigados. Este resultado mostra que como esperado o tratamento térmico de 10 horas ($750^\circ C$) favoreceu o coalescimento entre as partículas de $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$, fazendo com o tamanho médio de grão aumente e também o diâmetro do poro diminua em relação ao composto calcinado a $800^\circ C$ por 5 horas.

Este resultado está coerente com dados da literatura, como no trabalho de Falcón et al. (2001) que produziram compostos $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ pelo método de decomposição de citrato, utilizando nitratos dos metais precursores, e realizaram calcinações destes compostos a diferentes temperaturas. Seus resultados indicam que o aumento da temperatura de calcinação proporciona a redução da área superficial para adsorção de gás. A exemplo cita-se o composto $LaNiO_3$, calcinado entre 600 e $1100^\circ C$, que apresentou redução da área superficial de $7,3\text{ m}^2/\text{g}$ para $1,0\text{ m}^2/\text{g}$, pelo aumento da temperatura de tratamento térmico. A $800^\circ C$, este composto apresentou área superficial igual a $2,4\text{ m}^2/\text{g}$, que é menor que o valor de $3,44\text{ m}^2/\text{g}$ obtido no presente trabalho. Da mesma forma, para o composto $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$, calcinado a $800^\circ C$, foi relatada uma área superficial igual a $1,7\text{ m}^2/\text{g}$, valor também inferior aquele encontrado a partir da utilização do método de polimerização de complexos ($4,76\text{ m}^2/\text{g}$).

Arandiyan et al. (2012) também estudaram a família $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ e sua obtenção através de um processo sol-gel, utilizando ácido propiônico como solvente e nitratos metálicos como precursores, seguido de calcinação a $750^\circ C$ durante 4 horas. Os resultados obtidos por esse método de síntese indicaram redução da área superficial de acordo com uma maior quantidade de ferro adicionada ($AS = 5,16\text{ m}^2/\text{g}$, para $LaNiO_3$, e, $AS = 3,29\text{ m}^2/\text{g}$, para

LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃). Para um tratamento a 750°C (10h), pelo método de polimerização de complexos, os resultados foram AS = 1,97 m²/g, para LaNiO₃, e AS = 4,50 m²/g para LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃. Diferente do discutido na literatura neste trabalho os compostos com Fe apresentaram uma aumento da área superficial em relação ao composto sem Fe.

A partir da análise destes resultados, considerou-se que o tratamento térmico de remoção de orgânicos a 350°C (3h) seguido de 800°C (5 h) deveria ser empregado para a produção de camada catódica composta por LaNi_(1-x)Fe_xO₃. Este tratamento térmico se mostrou promissor para essa aplicação por possibilitar a obtenção de compostos menos aglomerados, mais porosos e com maior tendência à sinterização. Outro ponto importante é que estes resultados sugerem tamanhos de grãos inferiores aos observados pelo MEV e se aproxima dos valores dos tamanhos de grãos que compõem os grandes aglomerados de partículas.

5.4.3 Estimativa da porosidade aparente

A metodologia adotada para determinação da porosidade aparente está descrita na seção do procedimento experimental e os resultados obtidos constam nas tabelas 8 e 9; dados encontrados na literatura para fins comparativos são apresentados na tabela 10. Observa-se que a densidade aparente dos compostos LaNiO₃ e LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ se mantém aproximadamente constante com a variação da temperatura de sinterização.

A porosidade relativa foi calculada a partir da relação entre a densidade aparente e a densidade teórica do material encontrada nos CIF n° ICSD: 84933 e 84937. Os resultados são comparados com aqueles encontrados para porosidade aparente, estimada de acordo com a equação 9. Os valores para porosidade relativa e aparente são muito próximos, o que garante uma boa estimativa para a porosidade dos compostos. Para ser empregado como cátodo de SOFC, o material deve apresentar, após sinterização, porosidade próxima de 30%. A porosidade aparente tende a diminuir com o aumento da temperatura de sinterização, devido à coalescência entre os grãos do material. Observa-se que os compostos LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃ aproximam-se mais deste valor do que os compostos sem ferro. Por esta razão acredita-se que a melhor temperatura de sinterização, dentre as condições analisadas, seja a 1180°C.

Tabela 8 - Valores de densidade e porosidade para pastilhas de LaNiO_3 sinterizados a diferentes temperaturas

Temperatura de sinterização (°C)	Densidade aparente (g/cm^3)	Porosidade calculada com a referência (%)	Porosidade aparente (%)
900	3,68(4)	47,37(7)	46,32(1)
1000	3,80(2)	45,68(4)	44,48(7)
1100	3,92(8)	43,89(1)	42,70(7)
1180	3,81(4)	45,52(1)	44,61(3)

Tabela 9 - Valores de densidade e porosidade para pastilhas de $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sinterizados a diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterização (°C)	Densidade aparente (g/cm^3)	Porosidade calculada com a referência (%)	Porosidade aparente (%)
900	4,13(9)	41,04(1)	38,95(2)
1000	3,66(2)	47,83(5)	44,67(3)
1100	4,35(7)	37,93(6)	36,71(3)
1180	4,85(3)	30,87(2)	27,74(7)

Tabela 10 - Comparativo de propriedades físicas das amostras $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temperatura/tempo de sinterização	Método de síntese	Densidade (g/cm^3)	Porosidade (%)	Referência
900°C (3h)	Gel citrato	2,4	65	(BASU et al., 2004)
1000°C (3h)		2,7	62	
1100°C (3h)		3,4	51	
1200°C (3h)		4,2	40	
900°C (3h)	Uréia	4,1	42	(BASU et al., 2004)
1000°C (3h)		4,1	42	
1100°C (3h)		4,2	40	
1200°C (3h)		4,3	38	

5.4.4 Estudo das propriedades elétricas dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Além da determinação da porosidade, materiais para cátodo devem apresentar alta capacidade de condução eletrônica. A temperatura de sinterização ideal para os cátodos deve,

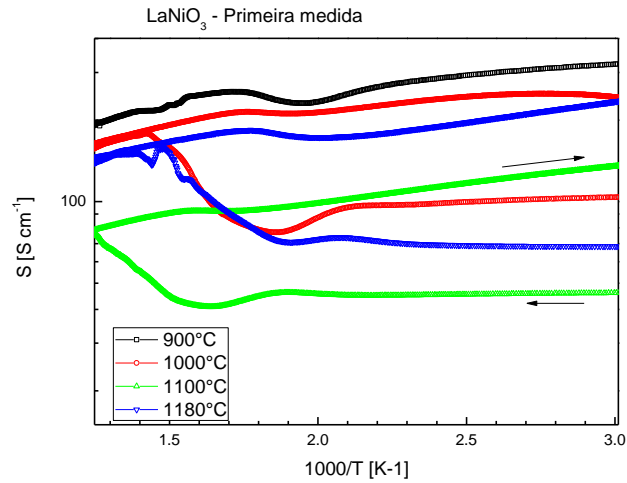
portanto, ser aquela em que se obtêm melhores propriedades de condutividade eletrônica para uma porosidade entre 30% e 50%. Com o intuito de estimar uma faixa de temperatura que otimize tais características, foram realizadas medidas da condutividade eletrônica, pelo método das 4 pontas, de pastilhas dos compostos LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas (900, 1000, 1100 e 1180°C). Foram realizadas três medições para cada amostra na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 800°C, com uma taxa de aquecimento igual a 3°C/min, a fim de verificar possíveis alterações na condutividade por decomposição da fase condutora.

Ressalta-se que a avaliação da condutividade elétrica a altas temperaturas de materiais para aplicações em cátodos de SOFCs ainda não possui uma metodologia completamente adequada para obtenção de valores conclusivos. As técnicas atualmente empregadas ainda sofrem algumas limitações como dificuldades de mensuração em materiais porosos, além de efeitos de ruído e rugosidades superficiais (CONCEIÇÃO, 2008).

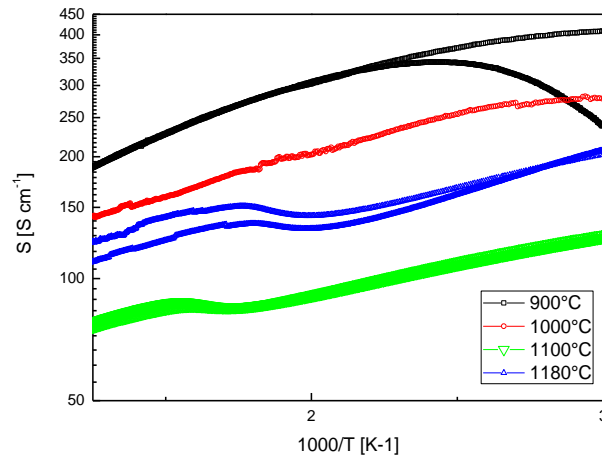
A literatura informa que o composto LaNiO_3 diferencia-se dos demais niquelatos de terras raras por não apresentar transição metal-isolante, isto porque apresenta um comportamento metálico caracterizado pelo aumento aproximadamente linear da resistividade elétrica com o aumento da temperatura (MEDARDE, 1997). Para verificação deste comportamento foram realizadas medidas da dependência da condutividade elétrica deste composto com a temperatura, conforme indicado na figura 38, para processos de aquecimento e resfriamento.

Através da observação da figura 38 é constatado que os valores de condutividade elétrica $\sigma(T)$ do composto LaNiO_3 tendem a aumentar com o decréscimo da temperatura, caracterizando um comportamento de condutor metálico, o qual está de acordo com a literatura (GAYATHRI et al., 1998). Além disso, para todos os compostos de LaNiO_3 a magnitude de $\sigma(T)$ em $T = 800^\circ\text{C}$ foi de aproximadamente 150-200 S/cm, que é muito próximo dos valores listados na literatura que varia 10 a 10^2 S/cm. Foram observadas também variações nas medidas de condutividade elétrica tomadas durante o processo de aquecimento e resfriamento. Como as medidas foram feitas em um intervalo de temperatura no qual é possível ocorrer processos de oxidação do Fe ou a transformação do Ni^{3+} em Ni^{2+} , acredita-se que este resultado deve-se à instabilidade nas condições atmosféricas em que foram feitas as medidas. Ademais, acredita-se que esta instabilidade seja acentuada à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Comportamentos similares foram observados também

quando novas medidas foram feitas (veja Fig. 38 (b)). Outro fator contribuinte para esta variação de condutividade elétrica pode ser a formação de uma camada de depleção que consiste na difusão do eletrodo na amostra, propiciando o aumento dos valores de condutividade durante o resfriamento da amostra com relação a seu aquecimento e também da segunda medida com relação à primeira medida.



(a)



(b)

Figura 38 - Curvas de condutividade elétrica como função de $1000/T$ para os compostos de LaNiO₃ a) primeira medida, b) segunda medida. As setas indicam o processo de aquecimento (direita) e resfriamento (esquerda).

Para verificar estes resultados, as amostras antes de depois da medida foram caracterizadas por difração de raios X, como pode ser visto na figura 39. Estas medidas revelaram que além da fase perovskita do LaNiO_3 foi possível identificar fazes adicionais de óxido de Fe e a fase La_2NiO_4 . Isto sugere que devem ter ocorridos de fato a oxidação do Fe e um aumento da quantidade de Ni^{2+} nas amostras durante o processo de medida elétrica.

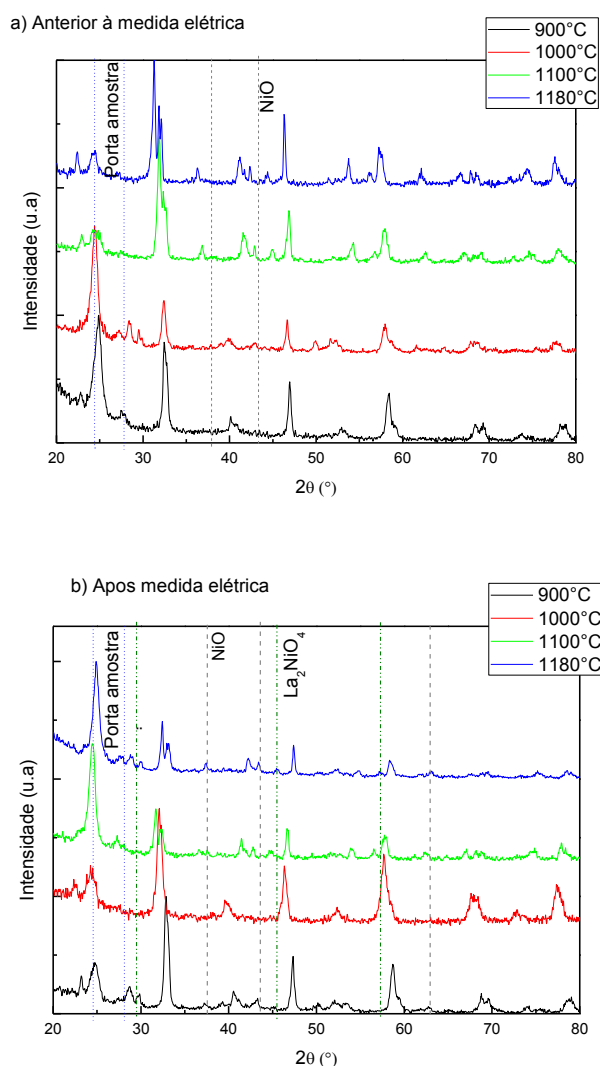


Figura 39 – Difrátogramas de raios X mostrando a evolução térmica do composto LaNiO_3 durante sinterização a) anterior à medida elétrica e b) após medida elétrica (30-800°C).

A condutividade elétrica do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ foi mensurada de forma análoga ao composto LaNiO_3 e os resultados destas medidas são apresentados na figura 40. Observa-se que a magnitude de $\sigma(T)$ em $T = 800^\circ\text{C}$ encontrada para os compostos com $x = 0,4$ é ligeiramente maior ($\sim 250 \text{ S/cm}$) do aquela observada para o composto com $x = 0$. Embora os valores obtidos experimentalmente para o composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ sejam próximos aos

citados na literatura (BASU et al., 2004; NIWA et al., 2011b; SWIERCZEK et al., 2006), este valor ainda é também menor do que aquele encontrado para o mesmo composto obtido por reação no estado sólido de ~ 550 S/cm (CHIBA; YOSHIMURA; SAKURAI, 1999). Nota-se também que, no caso do composto com $x = 0,4$, os valores de $\sigma(T)$ tendem a diminuir com o decréscimo da temperatura, o que é similar ao observado na literatura para o mesmo composto. Na tabela 11, são apresentados também os valores de condutividade eletrônica destes compostos quando as medidas são realizadas em temperaturas mais altas listados na literatura (BASU et al., 2004).

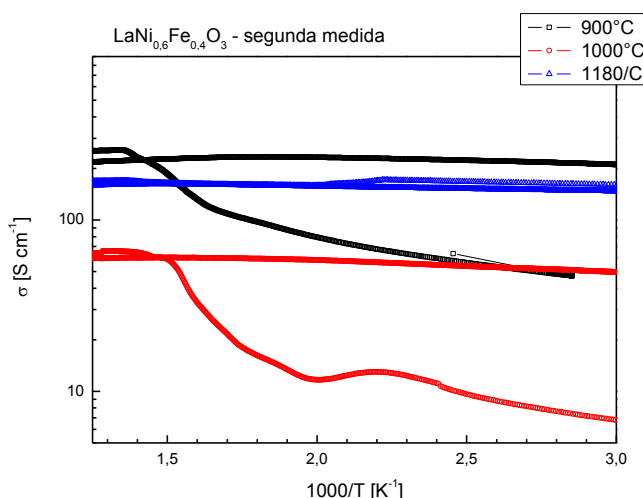


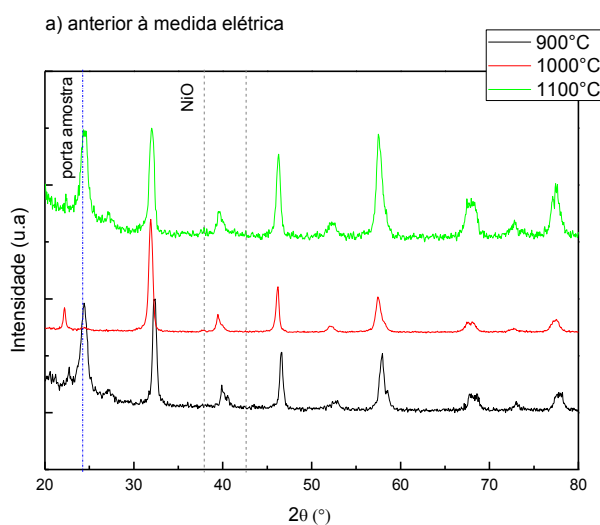
Figura 40 – Curvas de condutividade elétrica como função de $1000/T$ para os compostos de LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O₃.

É notável que os valores de condutividade eletrônica dependam da técnica processamento, o que explica a variação entre os valores encontrados para os compostos estudados neste trabalho e os valores citados na literatura. Isto pode ser associado também a problemas de confecção da pastilha feita a partir do pó precursor como problemas de laminação e de densificação. Além disso, alguns trabalhos discutem sobre a estabilidade destes compostos dependem da atmosfera em que estas medidas são feitas e que em geral sinterizações em mais alta temperatura (~ 1200 - 1400°C) e em atmosfera ou pressões parciais de oxigênio podem melhorar estes valores de condutividade elétrica (CHEN et al., 2011; NIWA et al., 2011b). Isto indica a importância de realizar estas medidas em atmosfera controlada em trabalhos futuros.

Tabela 11 - Comparativo da condutividade eletrônica do composto $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ para diferentes metodologias de síntese

Temperatura/tempo de sinterização	Método de síntese	$\sigma_{700^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{800^\circ\text{C}}$ (S/cm)	Referência
900°C (3h)	Gel citrato	19,5	18,6	(BASU et al., 2004)
1000°C (3h)		33,9	32,4	
1100°C (3h)		72,1	69,1	
1200°C (3h)		172,76	166,6	
900°C (3h)	Uréia	63,0	60,6	(BASU et al., 2004)
1000°C (3h)		71,3	71,5	
1100°C (3h)		83,4	81,0	
1200°C (3h)		140,8	135,7	

Na figura 40 também são destacadas diferenças entre as curvas de aquecimento e resfriamento sugerindo processos de oxidação do Fe e de formação de Ni^{2+} . Isto foi confirmado por medidas de difração de raios X destas amostras antes e depois do tratamento térmico revelam a presença de fases adicionais dos óxidos binários de partida (figura 41).



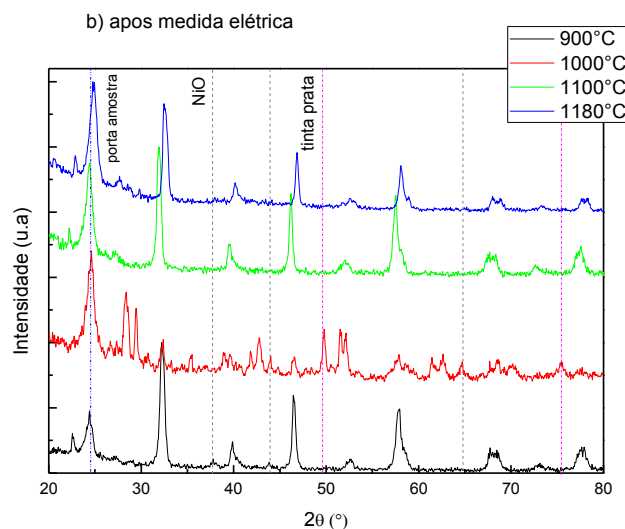


Figura 41 - Difrátogramas de raios X do composto $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ mostrando a evolução térmica do composto $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ para diferentes temperaturas de sinterização a) anterior a medida elétrica e b) posterior à medida elétrica

5.5 Testes preliminares para deposição da camada catódica e alterações no tratamento térmico

As primeiras tentativas de deposição da camada catódica foram realizadas a partir dos pós de compostos $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ e LaNiO_3 produzidos pela síntese com acetato de níquel, tratados termicamente a 350°C por 10 horas para remoção de orgânicos, e, posteriormente calcinados a 750°C por 10 horas. Inicialmente foi realizada a etapa de pré-sinterização das camadas depositadas, isto é, um tratamento térmico a 450°C durante 1 hora antes da deposição da camada subsequente. Após a deposição da última camada o sistema foi levado ao forno a temperatura de 1150°C durante 1 hora na tentativa de sinterização. Cada camada apresentou espessura de aproximadamente 20 μm , conforme pode ser observado na figura 42. Estas imagens mostram a secção transversal das camadas de eletrodo sinterizado nestas condições depositada sobre o eletrólito.

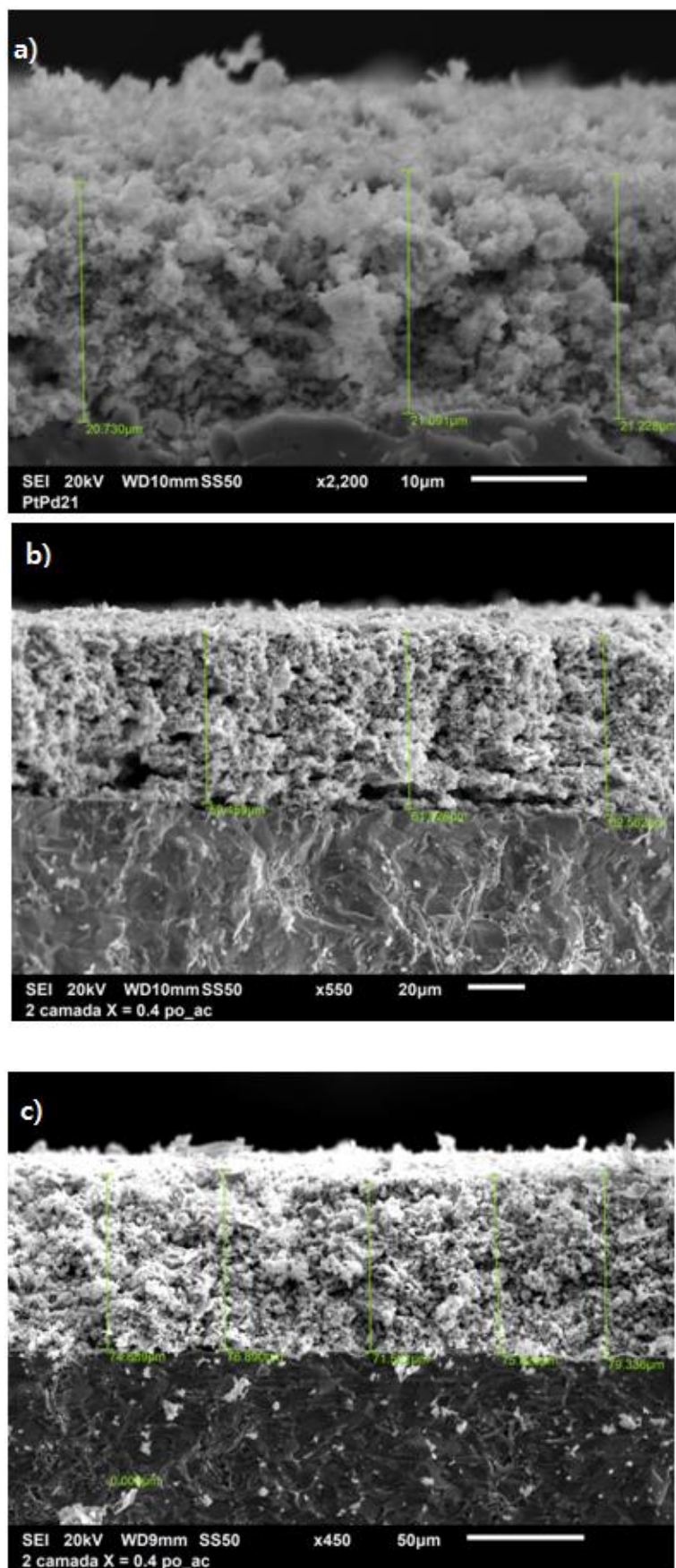


Figura 42 - Micrografias coletadas das amostras $x = 0.4$, para (a) 1 camada, (b) 2 camadas e (c) 3 camadas.

No entanto, como pode ser visto em imagens de microscópio óptico na figura 43, houve desprendimento entre as camadas de cátodo e o que também é evidenciado pela facilidade em “riscar” o material.

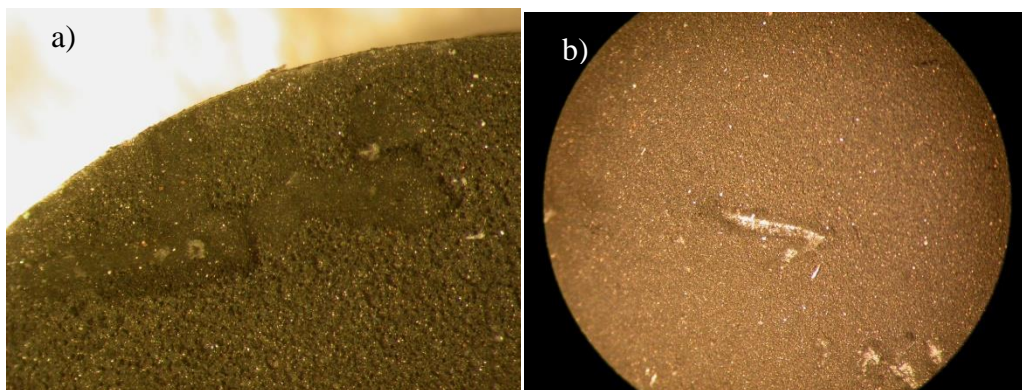


Figura 43 – Imagem de microscópio óptico dos cátodos (a) LaNiO_3 e (b) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$.

O desprendimento da camada catódica pode ocorrer principalmente por dois motivos: a falta de adesão entre o eletrólito e o eletrodo, o que caracteriza a ausência de uma camada de aderência entre o óxido e o eletrólito (TBP); ou a não sinterização do material, que está relacionada à falta de aderência entre as camadas catódicas depositadas.

Os pós de $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ tratados em tempo de tratamentos térmicos menores (800°C por 5 horas) foram também depositados sobre o eletrólito de YSZ. Na tentativa de favorecer a formação da TBP, as camadas intermediárias do cátodo, após cada deposição, foram submetidas a secagem a 150°C durante 40 minutos, para remoção dos voláteis, e depois a aquecimento até 850°C (taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Após a deposição da última camada, a célula simétrica sofreu tentativa de sinterização do cátodo a 1150°C , durante 2 horas (taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Ressalta-se que na primeira tentativa de obtenção de células simétricas por essa metodologia, cada lado da célula foi preparado em momento distinto, resultando em tratamentos térmicos diferentes, isto é, um dos lados da célula havia sofrido o tratamento térmico para sinterização duas vezes. Isto resultou na assimetria da célula, uma vez que a espessura da camada catódica diferia pelo lado da célula e, consequentemente, também a resistividade.

As figuras 45 e 46 são imagens MEV dos sistemas eletrólito-eletrodo das células obtidas pela metodologia alterada de deposição de uma e duas camadas de cátodo. Observa-se que os lados da célula que sofreram tratamento térmico duas vezes apresentam menor espessura de camada que aqueles que sofreram o tratamento térmico uma única vez.

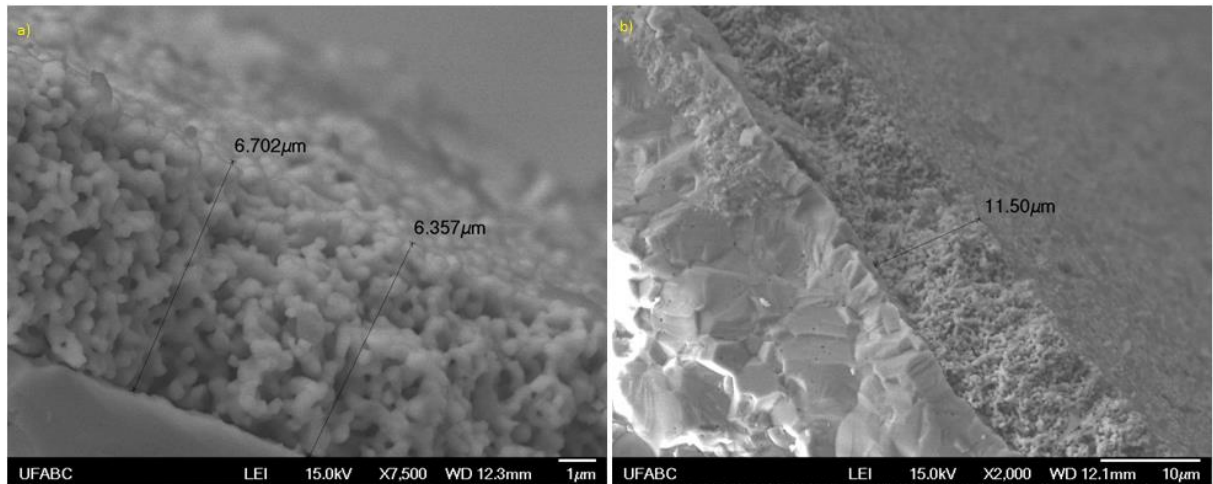


Figura 44 - Imagens MEV de uma camada de $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ sobre eletrólito de YSZ (sinterizada a 1150°C por 2 horas), lado (a) sofreu tratamento térmico duas vezes e (b) apenas uma vez.

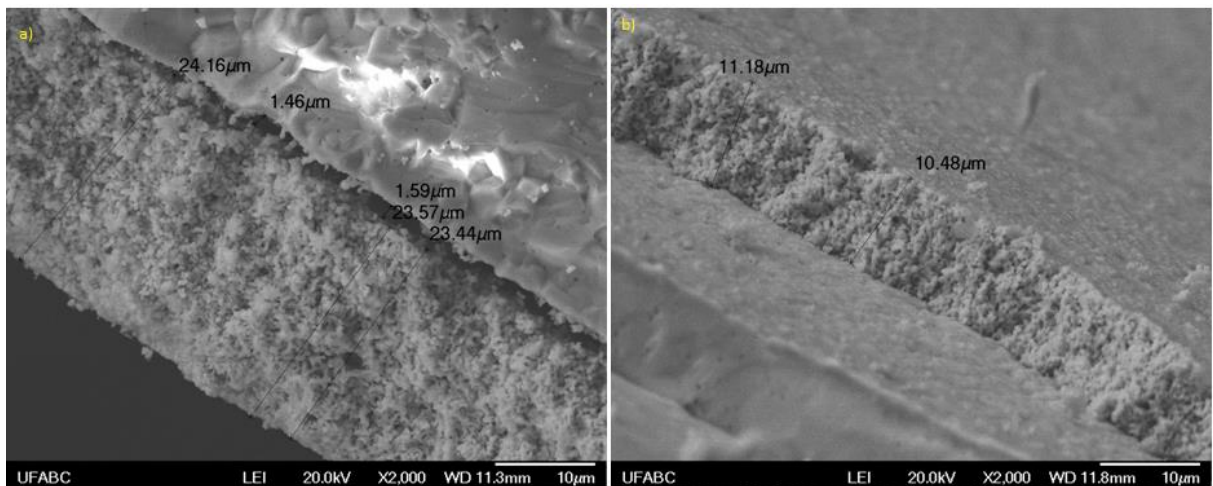


Figura 45 - Imagens MEV de duas camadas de $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ depositadas em eletrólito de YSZ. Lado b) sofreu tratamento térmico (1500°C , 2 horas) duas vezes.

Isto indicou a necessidade de um procedimento de sinterização simultâneo para os dois lados da célula ou a realização de um procedimento de normalização do tratamento térmico. Além do problema de assimetria na célula produzida, o sistema apresentou outras características negativas, como a presença de trincas e empenamentos na camada catódica (figura 46). Para solucionar este problema, a taxa de aquecimento utilizada na etapa de sinterização da camada catódica foi reduzida a 3°C/ mim.

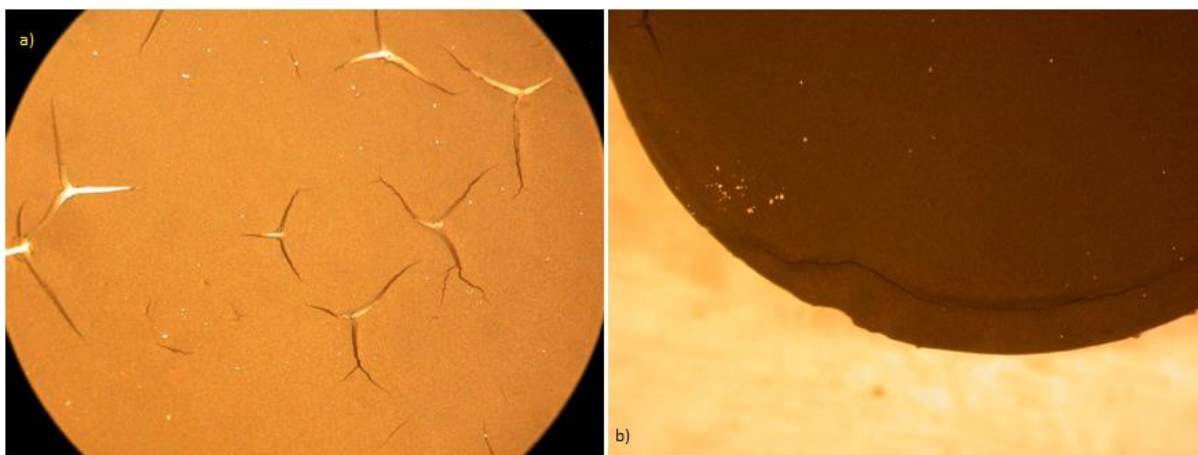


Figura 46 – Trincas e empenamentos na camada catódica sinterizada a 5°C/mim.

Na tentativa de resolver o problema da assimetria das células, foi realizado um novo tratamento térmico do sistema já sinterizado. Esse tratamento de normalização consistiu no aquecimento do sistema a 1200°C por 2 horas, com as pastilhas posicionadas verticalmente. No entanto, após este tratamento térmico não foi atestada diminuição na diferença de resistividade entre os dois lados da célula, de forma que esse procedimento foi descartado. No entanto, a outra tentativa de correção da assimetria da célula surtiu efeito positivo, com valores de resistividade elétrica próxima nas duas faces do sistema. A tentativa consistiu na sinterização simultânea dos dois lados da célula, ou seja, ambas as faces sofreriam o mesmo tratamento térmico, mas que imagens de MEV revelaram também problemas de aderência (não mostrado).

Apesar da obtenção de uma célula simétrica sem a formação de trincas, ainda houve um problema desta metodologia de deposição que não foi solucionado: a ausência de TPB. Observa-se pelas figuras 45 e 46 que não existe uma camada de interface entre o eletrólito e o eletrodo, o que causa não apenas a falta de adesão, mas também compromete a funcionalidade da célula. Sendo assim, em uma etapa futura deste trabalho é intuito estudar também a

utilização de compostos interconectores entre o eletrólito e a o eletrodo de óxidos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na tentativa de melhorar esta aderência e estudar a aplicação deste óxidos em SOFCs.

6. CONCLUSÕES

Inicialmente foram realizadas tentativas de obtenção da família de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$), o que exigiu confirmação da estequiometria dos sais de partida por análise termogravimétrica. A partir destes dados foram estudados os parâmetros de síntese da família de óxidos de interesse utilizando o método de polimerização de complexos metálicos. Para isso, foram analisados parâmetros como temperatura e tempo de tratamento térmico. Além disso, foi estudada a influência do uso de diferentes sais de partida nas características estruturais e morfológicas de pós de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

A investigação da evolução térmica da fase LaNiO_3 entre 500 e 800°C por 10 e 20 horas de calcinação permitiu verificar a formação da fase homogênea LaNiO_3 a partir de 750°C. Também foi possível observar através do comparativo dos difratogramas de raios X das amostras de calcinadas a 10 e 20 horas que o equilíbrio termodinâmico do sistema é alcançado com aproximadamente 10 horas de tratamento térmico.

À luz destas informações, foram analisadas duas rotas de síntese para a família de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$). A calcinação destes compostos a 750°C por 10 e 20h revelou que a rota que emprega $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ao invés de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, permitiu a produção de compostos monofásicos. Além disso, os resultados de DRX sugerem que as amostras obtidas apresentam-se homogêneas e com tempo ou temperatura de tratamento térmico inferiores aos encontrados na literatura. Foi analisada também a microestrutura dos pós via microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde se verificou a formação de grandes aglomerados formados de grãos pequenos com dimensões da ordem de 40-400 nm.

Com intuito de estudar a viabilidade da aplicação destes óxidos preparados a partir do acetato de Ni e Fe em eletrodos de SOFCs foi verificada a influência do tempo e temperatura de sinterização nas dimensões dos aglomerados, densificação e a resistividade elétrica dos pós. Quanto às condições de sinterização, os pós foram analisados por meio de difração de raios X, e análises termomecânicas. Nestes estudos verificou-se que a redução do tempo de sinterização permitiu a obtenção de pós com fase perovskita, com tamanhos de grão e aglomerados menores do que o que foi observado nos compostos tratados termicamente por 10 h. No entanto, nenhum deles conseguiu ser sinterizado em temperaturas menores que 1400 °C. Para caracterizar melhor os tamanhos dos aglomerados os pós foram caracterizados por curvas de absorção/dessorção (BET). Os resultados mostram também que tratamentos

térmicos por tempos menores resultaram na diminuição dos tamanhos grãos e um aumento da área superficial dos grãos, como esperado dos resultados anteriores.

Outra característica importante na aplicação destes óxidos como é a porosidade destes materiais, para isso fez-se por meio de estimativas de densidade aparente e porosidade aparente para os óxidos de LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$. A densidade estimada revelou um aumento da densidade com o aumento do teor de Fe na amostra e a porosidade aparente para todas as amostras foi da ordem de 41% na faixa entre 30 e 50% recomendada para esta aplicação. As medidas de transporte elétricos revelaram valores de condutividade elétrica da ordem de 200 S/cm que é próximo aos valores listados na literatura, no entanto, as medidas foram feitas em ar o que gerou processos de oxidação do Fe e da transformação de Ni^{3+} em Ni^{2+} dos compostos estudados.

Após esta etapa, os compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ e $x = 0,4$) foram empregados na preparação de suspensões para deposição em eletrólitos de YSZ pela técnica de *spin-coating*. Os sistemas eletrodo/eletrólito foram levados ao forno à temperatura de 1150°C para sinterização. No entanto, mesmo com a redução do tempo de tratamento térmico e do tamanho dos grãos destes óxidos não foi possível alcançar uma boa aderência entre o eletrodo e o eletrólito.

7. ETAPAS FUTURAS

Os processos de síntese e aplicação dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ são temas de crescente interesse para pesquisas atuais na área de células a combustível. Por esta razão são propostas as seguintes etapas futuras para melhor compreensão das propriedades desses materiais:

- Investigar a condutividade elétrica dos compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) por temperatura sob atmosferas controladas.
- Investigar o problema da falta de adesão entre o eletrodo de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) e o eletrólito de YSZ, o que inclui modificações no modo de deposição das suspensões do pó e morfologia do cátodo.
- Também é proposta a substituição do eletrólito de YSZ por outros materiais como SDC e SASZ, a fim de verificar melhor adesão entre eletrodo/eletrólito.
- Produção de compostos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) na forma de nanofios pela técnica de eletrofição, o que inclui avaliação dos solventes a serem empregados para síntese e viscosidade da solução precursora.
- Elaboração de suspensão dos nanofios $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) e deposição da suspensão sobre eletrólito de YSZ para formação de cátodo de SOFC.
- Realização de testes comparativos de eficiência das células produzidas com cátodos de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) em forma de pó e em forma de nanofios, o que inclui medidas de porosidade, condutividade eletrônica e condutividade iônica dos materiais.

REFERÊNCIAS

ALDABÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Altiliber Editora, 2004.

ARANDIYAN, H. et al. Methane reforming to syngas over $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mixed-oxide perovskites in the presence of CO_2 and O_2 . **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 2103–2114, nov. 2012.

BASU, R. N. et al. Microstructure and electrical conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ prepared by combustion synthesis routes. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 9, p. 1335–1345, jul. 2004.

BEL-JAPAN. **User's Manual (BELMaster/BELsim)**, 2012.

BEVILACQUA, M. et al. Influence of synthesis route on morphology and electrical properties of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 33-34, p. 2957–2965, 15 nov. 2006.

BEVILACQUA, M. et al. Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Pure and Composite $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ -Based Cathodes for IT-SOFC. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 24, p. 5926–5936, nov. 2007.

BONTEMPI, E. et al. Structural study of $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ prepared from precursor salts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 12, p. 2135–2142, nov. 2003.

BRANDON, N. P.; BRETT, D. J. Engineering porous materials for fuel cell applications. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 364, n. 1838, p. 147–59, 15 jan. 2006.

BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Thermochimica Acta**, v. 456, n. 1, p. 64–68, maio 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 407, n. 1, p. 309–319, 1938.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 127, 323

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, maio 2001.

CELA, B. **Síntese e Caracterização de NiO -CGO para anodo e eletrólitos sólidos a base de céria para SOFC**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

CHEN, J. et al. Optimization of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, n. 1-2, p. 377–381, nov. 2009.

CHEN, J. Y. et al. Thermal stability, oxygen non-stoichiometry and transport properties of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 424–430, jun. 2011.

CHIBA, R. et al. A study of cathode materials for intermediate temperature SOFCs prepared by the sol-gel method. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1-4, p. 23–27, nov. 2004.

CHIBA, R. et al. Property change of a $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode in the initial current loading process and the influence of a ceria interlayer. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 31-32, p. 1701–1709, 15 jan. 2008.

CHIBA, R.; YOSHIMURA, F.; SAKURAI, Y. An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 124, p. 281–288, 1999.

CONCEIÇÃO, L. DA. **Cátodos a base de Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio para Célula a Combustível de Óxido Sólido: Avaliação de metodologias de síntese e caracterização**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3°. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

DEDAVID, B.; GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

DEMAZEAU, G. et al. Sur une Série de Composés Oxygènes du Nickel Trivalent Dérivés de la Perovskite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 589, n. 3, p. 582–589, 1971.

ELMASRY, M. A. A.; GABER, A.; KHATER, E. M. H. Thermal Decomposition of Ni(II) and Fe (III) Acetate and their mixture. **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, p. 757–763, 1996.

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

FALCÓN, H.; CARBONIO, R. E. Study of the heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide: its application to the development of catalysts for carbon-based oxygen cathodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, n. 1-2, p. 69–83, nov. 1992.

FALCÓN, H.; CARBONIO, R. E.; FIERRO, J. L. G. Correlation of Oxidation States in $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ Oxides with Catalytic Activity for H_2O_2 Decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 2, p. 264–272, 25 out. 2001.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das Propriedades Estruturais e Elétricas dos Filmes Espessos dos Compósitos $(\text{BaTiO}_3)_x - (\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ e $(\text{BaTiO}_3)_x - (\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)_{1-x}$ Obtidos pela Técnica de “Screen Printing”**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2004.

FLORIO, D. Z. DE et al. Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells). **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, 2004.

FUKUROZAKI, S. H. **Análise ambiental da célula a combustível de membrana trocadora de prótons sob o enfoque da avaliação do ciclo de vida**. [s.l.] INSTITUTO DE

PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2006.

GATESHKI, M. et al. Structural, magnetic and electronic properties of $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ in the temperature range 5–1000K. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 8, p. 1833–1839, ago. 2008.

GAYATHRI, N. et al. Electronic conduction in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$: the dependence on the oxygen stoichiometry δ . **Physica Condensed Matter**, v. 10, p. 1323–1338, 1998.

GOBBO, L. D. A. **APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD NO ESTUDO DE CIMENTO PORTLAND**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

GOBICHON, A.-E.; AUFRÉDIE, J.-P.; LOUER, D. Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis. **Solid State Ionics**, v. 93, p. 51–64, 1997.

GOODENOUGH, J. B. Oxide-Ion Electrolytes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 91–128, ago. 2003.

GROVE, W. R. On a new Voltaic Combination. In: **The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science**. London: [s.n.]. p. 430–431.

HALASA, N. A.; DEPASQUALI, G.; DRICKAMER, H. G. High-pressure studies on ferrites. **Physical Review B**, v. 10, n. 1, p. 154–164, 1974.

HASHIMOTO, T. et al. Chemical state of Fe in $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and its effect on electrical conduction property. **Hyperfine Interactions**, v. 206, n. 1-3, p. 47–50, 26 out. 2011.

HIRSCHENHOFER, J. H. et al. **Fuel Cell Handbook**. 4^o. ed. Morgantown: Pearsons Corporation, 1998.

HOLLER, F. .; SKOOG, D. .; CROUCH, S. . **Princípios de Análise Química**. 6^o edição ed. São Paulo: [s.n.].

HROVAT, M. et al. SOLID Characterisation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, as a possible SOFC cathode material. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 99–105, 1996.

HUANG, B. et al. High-performance $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ -impregnated $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 209, p. 209–219, jul. 2012a.

HUANG, B. et al. Chromium poisoning and degradation at $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ -impregnated $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 216, p. 89–98, out. 2012b.

HUANG, B. et al. Comparison of the electrochemical properties of impregnated and functionally gradient $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ composite cathodes for Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, v. 235, p. 20–28, ago. 2013.

JAHANGIRI, A.; AGHABOZORG, H.; PAHLAVANZADEH, H. Effects of Fe substitutions by Ni in La–Ni–O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO₂ and O₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10407–10416, ago. 2013.

JESUS, J. C. DE et al. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, p. 283–291, 2005.

KAKIHANA, M. et al. Synthesis of high surface area LaMnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 283, p. 102–105, 1999.

KAKIHANA, M. Synthesis of high-performance ceramics based on polymerizable complex method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, n. 1368, p. 857–862, 2009.

KANG, S.-J. L. Sintering Processes. In: **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2005. p. 3–8.

KHETTAB, M. et al. Characterization of LaNiO₃ prepared by sol – gel : Application to hydrogen evolution under visible light. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 625–630, 2012.

KOMATSU, T. et al. Chemical compatibility and electrochemical property of intermediate-temperature SOFC cathodes under Cr poisoning condition. **Journal of Power Sources**, v. 176, n. 1, p. 132–137, jan. 2008.

KOMATSU, T. et al. A long-term degradation study of power generation characteristics of anode-supported solid oxide fuel cells using LaNi(Fe)O₃ electrode. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 585–588, set. 2009.

KOMATSU, T. et al. Degradation behavior of anode-supported solid oxide fuel cell using LNF cathode as function of current load. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5601–5605, set. 2010.

KORDESCH, K. V.; SIMADER, G. R. **Fuel Cells**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1996.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2^o edição ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

LASHTABEG, A.; SKINNER, S. J. Solid oxide fuel cells? a challenge for materials chemists? **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 31, p. 3161, 2006.

LE, N. T. H. et al. LaNiO₃ nanopowder prepared by an “amorphous citrate” route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4-5, p. 403–407, jan. 2006.

LEE, S. et al. Solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltration of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ and La_{0.91}Sr_{0.09}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O₃ in porous yttria-stabilized zirconia. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 747–753, set. 2009.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207–219, maio 1998.

LINARDI, M. **INTRODUÇÃO A CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**. São Paulo: ARTLIBER, 2010.

MALHERBE, R. M. A. R.-; ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

MEDARDE, L. Structural , magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth) Structural , magnetic and electronic properties of RNiO_3 perovskites (R = rare earth). **Journal Phys.: Condens. Matter**, v. 9, p. 1679, 1997.

MENTUS, S.; JELIC, D.; GRUDIC, V. Lanthanum nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion - Comparative study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 393–397, 2007.

MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T. Electrolyte. In: **Science and Techonology of Ceramic Fuel Cells**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1995. p. 69–116.

NIWA, E. et al. Low Temperature Preparation of $\text{LaFe}_{1-x}\text{NiO}_3$ as New Cathode Material for SOFC. **The Electrochemical Society**, v. 124, n. 1999, p. 743, 2011a.

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

NIWA, E.; UEMATSU, C.; HASHIMOTO, T. Sintering temperature dependence of conductivity, porosity and specific surface area of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics as cathode material for solid oxide fuel cells—Superiority of Pechini method among various solution mixing processes. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 1, p. 1–6, jan. 2013.

NOBREGA, S. D. et al. Gradual Internal Reforming of Ethanol in Solid Oxide Fuel cells. **Energy Procedia**, v. 28, p. 28–36, jan. 2012.

NORMAN, A. K.; MORRIS, M. A. The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 . **Journal of Materials Processing Technology**, v. 93, p. 91–96, 1999.

OEMAR, U. et al. Promotional effect of Fe on perovskite $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 5525–5534, maio 2013.

OHZEKI, T. et al. Preparation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single phase and characterization of their phase transition behaviors. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 39-40, p. 1771–1782, 20 dez. 2010.

PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor** Estados Unidos, 1967.

PROSKURNINA, N. V. et al. Phase equilibria and crystal structure of the solid solution $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, n. 2-4, p. 233–239, jan. 2007.

SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Thecnology - Processing Characterization and Applications - Volume I.** [s.l: s.n.].

SANTOS, J. C. DOS et al. Síntese da perovsqita do tipo LaNiO_3 através do método dos precursosres quelantes usando EDTA: Otimização do teor de agente quelante. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1339–1342, 2011.

SHUK, P.; TICHONOVA, L.; GUTH, U. Materials for electrodes based on rare earth manganites. **Solid State Ionics**, v. 68, n. 3-4, p. 177–184, mar. 1994.

SIMIÃO, D. F. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Óxidos Perovskitas.** [s.l.] Universidade Federal do ABC, 2012.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Appl. Chem.,,** v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGHAL, S. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 305–313, nov. 2000.

STODOLNY, M. K. et al. Impact of Cr-poisoning on the conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9290–9298, nov. 2011.

STODOLNY, M. K. et al. Cr-poisoning of a $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode under current load. **Journal of Power Sources**, v. 209, p. 120–129, jul. 2012a.

STODOLNY, M. K. et al. Impact of Cr-poisoning on the conductivity of different $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode microstructures. **Solid State Ionics**, v. 225, p. 136–140, out. 2012b.

SUGITA, S. et al. Cathode contact optimization and performance evaluation of intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell stacks based on anode-supported planar cells with $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 932–936, dez. 2008.

SWIERCZEK, K. et al. LFN and LSCFN perovskites — structure and transport properties. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19-25, p. 1811–1817, 15 out. 2006.

TAGUCHI, H. et al. LNF SOFC cathodes with active layer using Pr_6O_{11} or Pr-doped CeO_2 . **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 768–775, nov. 2013.

TORRANCE, J. B. . et al. Systematic Study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO_3 (R = Pr, Nd, Sm, Eu). **Physical Review B**, v. 45, n. 14, p. 8209–8212, 1992.

TROTS, D. M.; VASHOOK, V.; VASYLECHKO, L. **High temperature structural evolution of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-d}$.** [s.l: s.n.].

VARGAS, R. A. **Síntese e Caracterização de Manganito de Neodímio dopado com Estrôncio utilizado como cátodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária.** [s.l.] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2007.

VILLEGAS, A. E. C. **Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO 3 e EuNiO 3**. [s.l.] Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006.

WU, J.; LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect • Invited Review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 26, n. 4, p. 293–305, 2010.

YOKOKAWA, H. et al. Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 117–131, jul. 2001.

ZAANEN, J.; SAWATZKY, G. A.; ALLEN, J. W. The electronic structure and band gaps in transition metal compounds. **Journal of Magnetic Materials** **54-57**, v. 57, p. 607–611, 1986.

APÊNDICE A

Tabela 1 – Dados de análise obtidos da isoterma de adsorção de nitrogênio gasoso.

Type of adsorption Isotherm	Sample information	Analysis method	Major analyzed data	Remark
Type I	Total specific surface area	BET plot	$a_{a,BET} [m^2 g^{-1}]$	Needs careful evaluation of the analysis results.
	Total specific surface area	t plot, α_s plot	$a_t [m^2 g^{-1}]$	
	External specific surface area	t plot, α_s plot	$a_2 [m^2 g^{-1}]$	
	Micropore area	t plot, α_s plot	$a_1 + a_2 [m^2 g^{-1}]$	
	Micropore volume	t plot, α_s plot	$V_2 [cm^3 g^{-1}]$	
	Micropore width	t plot	$2t [nm]$	
	Micropore distribution curve	MP plot	Micropore range	Pore shape: Slit Pore dia.: 0.7 to 1.0 nm
	Micropore distribution peak	MP plot	$d_{p, peak}$ or $r_{p, peak} [nm]$	
	Micropore volume	DA plot	$V_p [cm^3 g^{-1}]$	
	Micropore distribution curve	HK plot	Micropore range	Pore shape: Slit Pore dia.: 1.0 nm or less
	Micropore distribution peak	HK plot	$d_{p, peak}$ or $r_{p, peak} [nm]$	
	Micropore distribution curve	SF plot	Micropore range	Pore shape: Cylinder Pore dia.: 1.0 nm or less
	Micropore distribution peak	SF plot	$d_{p, peak}$ or $r_{p, peak} [nm]$	
Type II	Total specific surface area	BET plot	$a_{a,BET} [m^2 g^{-1}]$	
	Total specific surface area	t plot, α_s plot	$a_t [m^2 g^{-1}]$	
Type IV	Total specific surface area	BET plot	$a_{a,BET} [m^2 g^{-1}]$	
	Total specific surface area	t plot, α_s plot	$a_t [m^2 g^{-1}]$	
	Mesopore distribution curve	BJH plot, DH plot, CI plot	Mesopore range	
	Mesopore distribution peak	BJH plot, DH plot, CI plot, INNES plot	$d_{p, peak}$ or $r_{p, peak} [nm]$	
	Mesopore volume	BJH plot, DH plot, CI plot, INNES plot	$V_p [cm^3 g^{-1}]$	
	Mesopore area	BJH plot, DH plot, CI plot, INNES plot	$a_p [m^2 g^{-1}]$	