



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese de óxidos alternativos para células a combustível de
óxido sólido de temperatura intermediária**

Graziele Lopes de Souza

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

Dissertação (Defesa final) n.º 187 /PPGCEM

Janeiro de 2017

Natal - RN

Graziele Lopes de Souza

**Síntese de óxidos alternativos para células a combustível de
óxido sólido de temperatura intermediária**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *stricto sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento.

Janeiro de 2017

Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI

Catálogo da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Souza, Grazielle Lopes de.

Síntese de óxidos alternativos para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária / Grazielle Lopes de Souza. - 2017.

67 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Centro de ciências exatas e da terra, Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento.

1. Célula a combustível - Dissertação. 2. Catodo - Dissertação. 3. Eletrólito - Dissertação. 4. Apatita - Dissertação. I. Nascimento, Rubens Maribondo do. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621.352.6

Agradecimentos

A Deus por todas as coisas. Acredito que há uma razão para Ele permitir que as pessoas entrem e saiam de nossas vidas e infelizmente muitas vezes nunca vamos entender ou saber o porquê. Tudo é como tem de ser e pronto.

Ao prof.º Rubens Maribondo por tudo. Pelo acaso da vida de tê-lo conhecido.

Ao meu marido Daniel Araújo de Macedo por tantas coisas boas que já vivi, por me fazer ver a vida diferente e por ter me apresentado as células a combustível. Ainda a Deus e a ele pelo presente que a vida nos deu, a nossa filha Marina.

A todos os LEM Brothers por eu ter chegado até aqui. Em especial, Bia Cela e Jean.

Pela amizade, José Roberto e Hudson Diniz.

À todas as pessoas que ajudaram de forma direta ou indireta para que este trabalho fosse concluído: Dr. Surendram Rajesh, Prof.º Felipe Lebre, Prof.º F.M.B. Marques, Prof.º Carlos A. Paskocimas, Prof.º A.E. Martinelli, Rinaldo Mendes Silva, Douglas A. M. de Castro, Igor Zumba.

Pelo apoio financeiro, CAPES e PPGCEM.

E disse aos seus discípulos: Portanto vos digo: Não estejais apreensivos pela vossa vida, sobre o que comereis, nem pelo corpo, sobre o que vestireis.

Lucas 12:22

Não pergunteis, pois, que haveis de comer, ou que haveis de beber, e não andeis inquietos.

Porque as nações do mundo buscam todas essas coisas; mas vosso Pai sabe que precisais delas.

Buscai antes o reino de Deus, e todas estas coisas vos serão acrescentadas.

Lucas 12:29-31

SOUZA, Grazielle Lopes de – Síntese de óxidos alternativos para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Áreas de Concentração: Materiais Cerâmicos – Cerâmica avançada

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

RESUMO: As células a combustível de óxido sólido são os dispositivos mais eficientes até então inventados para a conversão de combustíveis químicos diretamente em energia elétrica. Estes dispositivos ainda apresentam como desvantagem o funcionamento em temperatura relativamente elevada. Catodos da série $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+d}$ com estrutura K_2NiF_4 têm se mostrado promissores condutores mistos a temperaturas intermediárias. O interesse por estes óxidos como material funcional para catodo deve-se principalmente à sua permeabilidade a oxigênio e sua estabilidade química e térmica. Este material tem coeficiente de expansão térmica compatível com eletrólitos pertencentes a família $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+d}$ com estrutura apatita. Estes eletrólitos têm condutividades superiores aos eletrólitos à base de zircônia, se utilizados na mesma faixa de temperatura que o catodo acima citado. Este trabalho reporta a síntese de pós de silicato de lantânio tipo apatita de composição $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ e niquelato de lantânio (La_2NiO_4) para serem usados como materiais de eletrólito e catodo, respectivamente, em células a combustível de óxido sólido. O silicato de lantânio foi obtido a partir de uma rota química de co-precipitação, enquanto o catodo foi obtido pelo método do citrato. O procedimento de síntese proposto neste trabalho para a obtenção do material de eletrólito é vantajoso por reduzir o consumo de energia e o tempo de processamento, elementos chaves para reduzir o custo total de manufatura. Ao termino das sínteses os pós precursores foram caracterizados por análise termogravimétrica. Os pós de silicato de lantânio foram calcinados entre 500 e 900 °C e caracterizados por difratometria de raios X com refinamento Rietveld dos dados de difração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O niquelato de lantânio foi calcinado em uma única temperatura, 1200 °C, por 4h e caracterizado por MEV. A caracterização estrutural do eletrólito indicou a formação de material com fase secundária após calcinação a 900 °C. O efeito da temperatura de sinterização, variada entre 1400 a 1450 °C, nas propriedades elétricas foram investigados por espectroscopia de impedância entre 400 e 800 °C em atmosfera de ar. O eletrólito de silicato de lantânio sinterizado a 1450 °C apresentou condutividade elétrica total de $2,12 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 700 °C, próximos aos da literatura para amostras sinterizadas a 1500 °C. O desempenho eletroquímico como material de catodo foi avaliado em uma configuração de célula simétrica (catodo/substrato/catodo) usando a técnica de espectroscopia de impedância. Catodos de niquelato de lantânio obtidos por serigrafia e sinterizados a 1300 °C por 4 h apresentaram uma resistência específica de área (REA) de $2,85 \text{ ohm.cm}^2$ a 800 °C em atmosfera de oxigênio. O niquelato de lantânio foi misturado com o material do eletrólito e sinterizado na mesma temperatura usada para sinterização do filme de catodo a fim de avaliar possíveis reações químicas entre estes materiais. Os materiais mostraram bons resultados eletroquímicos se comparados com a literatura e estabilidade química até a temperatura de 1300 °C.

Palavras Chaves: - Eletrólito, catodo, silicato de lantânio, niquelato de lantânio, célula a combustível de óxido sólido.

SOUZA, Grazielle Lopes de – Synthesis of alternative oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells, UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Áreas de Concentração: Materiais Cerâmicos – Cerâmica avançada

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

ABSTRACT: Solid oxide fuel cells are the most efficient devices ever invented for the conversion of chemical fuels directly into electrical energy. These devices still have the disadvantage of operating at relatively high temperature. $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+d}$ cathode, series materials with structure K_2NiF_4 , have been considered as very promising materials due to their high mixed ionic electronic to intermediate temperature. The interest in these oxides as functional material for cathode increased because of its oxygen permeability and its stability. This material has coefficient of thermal expansion compatible with electrolytes from the $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+d}$ family and apatite structure. These electrolytes have higher conductivities than zirconia-based electrolytes if used in the same temperature range as the above-mentioned cathode. This work reports the synthesis of apatite-type lanthanum silicate powders with nominal composition $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ and Lanthanum nickelate (La_2NiO_4) for using as electrolyte and cathode materials, respectively, in solid oxide fuel cells. The lanthanum silicate was obtained from a co-precipitation chemical route, while the cathode was obtained by the citrate method. The herein proposed synthetic procedure is advantageous in reducing energy consumption and processing time, key elements to decrease the total manufacturing cost. At the end of the syntheses, the precursors powders were characterized by thermogravimetric analysis. The lanthanum silicate powders as prepared were calcined between 500 and 900 °C and characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement and scanning electron microscopy (SEM). Already the lanthanum nickelate was calcined in a single temperature 1200 °C for 4h and characterized by SEM. The structural characterization of the electrolyte indicated the formation of biphasic material after calcination at 900 °C. The effect of sintering temperature, ranging from 1400 to 1450 °C, on the electrical properties was investigated by impedance spectroscopy. Electrical measurements were recorded in the 400 – 800 °C temperature range in air. The lanthanum silicate electrolyte sintered at 1450 °C exhibited total electrical conductivity $2.12 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ in 700 °C comparable with samples from literature prepared and sintered at 1500 °C. The electrochemical performance as cathode material was evaluated in a symmetrical cell configuration (cathode/substrate/cathode) using the electrochemical impedance spectroscopy. Lanthanum nickelate cathodes obtained by screen printing and sintered at 1300 °C for 4 h had an area specific resistance (ASR) of 2.85 ohm.cm^2 at 800 °C under oxygen atmosphere. Lanthanum nickelate was mixed with the electrolyte material and sintered at the same temperature used to sinter the cathode film, in order to evaluate possible chemical reactions between them. The materials showed good electrochemical results compared to the literature and chemical stability up to 1300 °C.

Keywords: - Electrolyte, cathode, lanthanum silicate, lanthanum nickelate, solid oxide fuel cell.

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Revisão	13
2.1. Por que células a combustível? 14	
2.2. Células a combustível de óxido sólido 14	
2.2.1. Princípio de funcionamento de uma CCOS 15	
2.3. Principais componentes da célula a combustível 17	
2.3.1. Anodo 17	
2.3.2. eletrólito 18	
2.3.3. Catodo 20	
2.4. Materiais usados nas células a combustível de óxido sólido 21	
2.4.1. Principais materiais usados na constituição de eletrólitos 21	
Estrutura apatita	
2.4.2. Principais materiais usados na constituição de catodos 26	
Estrutura K_2NiF_4	
2.5. Métodos de preparação de pós / sínteses 27	
2.5.1. Reação do estado sólido 28	
2.5.2. Sol-gel 30	
2.5.3. Co-precipitação 31	
3. Experimental	32
3.1. Síntese e obtenção dos pós de catodo La_2NiO_4 e de eletrólito $La_{10}Si_6O_{27}$ 33	
3.2. Caracterização dos pós cerâmicos 35	
3.2.1. Difratomia de Raios-X (DRX) 35	
3.2.2. Análises Térmicas 37	
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura 38	
3.3. Caracterização das pastilhas cerâmicas 38	
3.3.1. Difratomia de Raios-X (DRX) 38	
Silicato de lantânio	
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura 38	
Silicato de lantânio	
3.3.3. Espectroscopia de impedância 38	
Silicato de lantânio	
Niquelato de lantânio	

4. Resultados e discussão 41

4.1. Caracterização dos pós de silicato de lantânio 42

4.2. Caracterização das pastilhas de silicato de lantânio 46

4.3. Caracterização eletroquímica do niquelato de lantânio 52

5. Conclusões 59

Referências 61

ÍNDICES

Lista de Figuras

Fundamentação Teórica

- Figura 2.1. Célula unitária de uma CCOS mostrando seu funcionamento. 16
- Figura 2.2. Desenho tridimensional da estrutura apatita [León-Reina, L. et al., 2003]. 24
- Figura 2.3. Esquema ilustrando os pontos de contato entre as partículas. [Cabreton, M.D. 2007] 29

Metodologia

- Figura 3.1. Esquema da obtenção do xerogel precursor da apatita por co-precipitação. 34
- Figura 3.2 Célula simétrica obtida após serigrafia e sinterização a 1300 °C por 4 h. 40

Resultados e discussão

- Figura 4.1. Análise termogravimétrica do pó precursor do material para eletrólito. 42
- Figura 4.2. Difratomogramas de raios X de pós de silicato de lantânio calcinados em diferentes ciclos térmicos. 43
- Figura 4.3. Refinamento Rietveld para o silicato de lantânio calcinado a 900 °C por 4h. 44
- Figura 4.4. Morfologia das partículas/aglomerados do pó silicato de lantânio calcinado a 900 °C/4h. 46
- Figura 4.5. Espectros de impedância medidos em ar em diferentes temperaturas para amostras sinterizadas a 1400 °C (a e c) e 1450 °C (b e d). Números correspondem ao log₁₀ da frequência. 47
- Figura 4.6. Difratomogramas de raios X de amostras de silicato de lantânio sinterizadas a 1400 e 1450 °C. 49
- Figura 4.7. Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total de cerâmicas sinterizadas. 51
- Figura 4.8. Curva da análise termogravimétrica do precursor do La₂NiO₄ 52
- Figura 4.9. Imagem obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura do pó niquelato de lantânio calcinado. 53
- Figura 4.10. Difratomogramas de raios X da mistura de pós calcinado a 1300 °C por 4h. 54
- Figura 4.11. Imagem obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura da mistura dos pós calcinado a 1300 °C por 4h. 54

Figura 4.12. Espectros de impedância de células simétricas LNO/CGO/LNO obtidos em oxigênio entre 700 e 800 °C. 55

Figura 4.13. Espectros experimental e ajustado para os dados de impedância obtidos a 750 °C. Ajuste feito usando elementos de resistência e elementos de fase constante. 56

Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius das resistências específicas de área (REA) entre 600 e 800 °C. 57

Lista de Tabelas

Metodologia

Tabela 3.1. Matérias-primas utilizadas nas sínteses do eletrólito e do catodo. 33

Resultados e discussão

Tabela 4.1. Dados do Refinamento Rietveld do silicato de lantânio. 45

Tabela 4.2. Condutividade elétrica total (a 500 e 700 °C) e energias de ativação de cerâmicas de apatita. 50

Tabela 4.3. Comparativo do desempenho eletroquímico (REA medida a 800 °C) de diversos catodos de niquelato de lantânio. 58

I. Introdução

1. Introdução

As células a combustível de óxido sólido são os dispositivos mais eficientes até então inventados para a conversão de combustíveis químicos diretamente em energia elétrica [Singhal, S.C. e Kendall, K. 2003]. Desde a idéia original, proposta por Nernst e seus colegas, até agora as pesquisas são constantes nesta área. Porém, ainda falta conhecimento a respeito dos materiais e da tecnologia eletroquímica envolvida no funcionamento de uma célula completa. É necessário atender a alguns critérios para conseguir células de qualidade e que funcionem atingindo a eficiência teórica esperada para cada tipo de célula. São eles: o eletrólito deve ser denso e estanque; tem que ter a composição correta para resultar em boa condução nas temperaturas de operação; o eletrólito deve ser muito fino para reduzir a resistência iônica; a célula unitária deve ter a área do eletrólito a maior possível para maximizar a capacidade de corrente; o catodo deve ter reduzida suas perdas por polarização; deve resistir a choques térmicos e mecânicos e ser economicamente processável. O fato da célula ser formada por diferentes componentes de distintos materiais dificulta atender a todos estes requisitos ao mesmo tempo. Os três principais componentes da célula (catodo, anodo e eletrólito) devem funcionar atendendo a seus objetivos. O eletrólito como responsável pela condução dos íons oxigênio e isolante dos gases deve ter elevada mobilidade iônica (do íon oxigênio) e ser denso para se conseguir altos valores de condutividade. Atualmente, o material mais utilizado como eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ). O ZrO_2 estabilizado tem sido o eletrólito utilizado quase que exclusivamente nas células a combustível de óxido sólido porque possui um nível adequado de condutividade para os íons de oxigênio e exibe desejável estabilidade em ambas as atmosferas, oxidante e redutora. Entretanto, este material é usado nas chamadas células a combustível de óxido sólido de alta temperatura operando a aproximadamente 1000 °C e tem como desvantagem a degradação dos materiais e o alto custo de operação. O mesmo ocorre para o catodo em que o material mais utilizado é a manganita de lantânio. Este óxido tem sido amplamente utilizado devido três fatores: alta condutividade elétrica em atmosferas oxidantes, compatibilidade adequada com o eletrólito YSZ e expansão térmica aceitável para combinar com os outros componentes celulares. Outras propriedades dessa manganita são adaptadas para atender aos requisitos para aplicações em células. Estas desvantagens têm incentivado o desenvolvimento de novos materiais que tenham alta condutividade e estabilidade a temperaturas mais baixas de operação. Este problema é resolvido reduzindo a temperatura de

trabalho e para isso são necessários materiais para os componentes que tenham boa performance a temperaturas inferiores (700–850 °C). Os tradicionais materiais de catodo exibem performance relativamente baixa a temperaturas intermediárias, logo apresentam alta resistência específica de área tendo diminuída sua habilidade de reduzir o oxidante. Devido ao material cerâmico do catodo ser escolhido de acordo com o material usado como eletrólito, é necessário conseguir um material de eletrólito que apresente uma condutividade boa em temperaturas mais baixas, por exemplo, para a céria dopada com samária é possível obter condutividade por volta de 0,01 S/cm a 600 °C. [Esposito, V. e Traversa, E. 2008].

O comportamento do catodo depende muito da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e o processo utilizado para a deposição deste sobre o eletrólito [Hildenbrand, N. et al 2013]. A redução da temperatura de operação diminui os custos operacionais da célula, mas causa um aumento significativo na resistência específica de área dos eletrodos, devido a grande contribuição da resistência à polarização que ocorre do lado do catodo. A manganita de lantânio dopado com estrôncio, por exemplo, não tem sua atividade electrocatalítica completa abaixo de 800 °C. Por quase não apresentar condutividade iônica, a reação eletroquímica está limitada à região de tripla fase. Materiais cerâmicos com condução mista, iônica e eletrônica, podem aumentar a zona ativa e desta forma permitir uma diminuição da temperatura de operação sem prejuízos para a célula [Shao, Z. et al 2012].

Este trabalho propõe a síntese de um tipo alternativo de condutor misto para catodo, em que a condução de carga pode ocorrer por meio de elétrons ou íons, oferecendo a vantagem de aumentar as possíveis vias de reação. É um catodo que tem uma estrutura relacionada à perovskita, estrutura K_2NiF_4 ; com composição baseada em La_2NiO_4 . O interesse por este óxido como material funcional para catodo aumentou por causa de sua permeabilidade a oxigênio e sua estabilidade. E como alternativa para eletrólito, um material de composição $La_{10-x}(SiO_4)O_{2\pm\delta}$ e estrutura apatita é um promissor eletrólito por ter alta condutividade iônica comparado ao YSZ na mesma faixa de temperatura que o catodo La_2NiO_4 . O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de materiais de eletrólito (silicato de lantânio) e catodo (niquelato de lantânio) com bom desempenho eletroquímico e boa compatibilidade química. Os objetivos específicos são: (1) Sintetizar os materiais para eletrólito e catodo, $La_{10}Si_6O_{27}$ e La_2NiO_4 , respectivamente; (2) Fazer a caracterização estrutural e eletroquímica; (3) Testar a compatibilidade química entre os óxidos $La_{10}Si_6O_{27}$ e La_2NiO_4 .

II. Fundamentação Teórica

2. Revisão

2.1. Por que células a combustível?

Uma célula a combustível pode converter energia química em energia elétrica diretamente sem estar limitada ao ciclo de Carnot, reduzindo assim perdas. Além de uma elevada eficiência, as células a combustível têm baixa emissão de poluentes. Quando hidrogênio é usado como combustível o único subproduto gerado é vapor d'água. [Minh, N.Q. e Takahashi, T. 1995].

Mesmo operando em temperaturas tão elevadas quanto 1000 °C, as células a combustível de óxido sólido não produzem óxidos de azoto (altamente poluentes) nem cinzas ou produtos de combustão. Dióxido de carbono (CO₂) é produzido em pequenas quantidades quando combustíveis diferentes de hidrogênio são usados. As células são classificadas de acordo com o tipo de material usado como meio condutor de íons (eletrólito). Exceto as células a combustível de metanol direto, que são classificadas de acordo com o tipo de combustível que utilizam. Os cinco principais tipos de células a combustível, de acordo com Florio [Florio, D.Z. et al., 2004] são: célula de ácido fosfórico, célula de membrana trocadora de prótons ou célula de membrana polimérica, célula de eletrólito alcalino, célula de carbonato fundido e célula de óxido sólido.

2.2. Células a combustível de óxido sólido

As células a combustível de óxido sólido (CCOSs, do inglês SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) utilizam membranas cerâmicas para a condução de íons, geralmente acima de 600 °C. São classificadas em células a combustível de óxido sólido intermediárias ou de alta temperatura quando operam na faixa de temperatura de 600 – 800 °C ou 1000 – 1200 °C, respectivamente. Um bom exemplo de célula intermediária é a que utiliza eletrólito a base de céria dopada e célula de alta temperatura utilizando zircônia estabilizada com ítria (YSZ). As células cerâmicas por trabalharem em temperaturas mais elevadas que as dos exemplos citados anteriormente podem processar (reforma) combustíveis a base de hidrocarbonetos internamente sem a necessidade de anexar subsistemas caros para transforma-los em formas mais simples. O uso de eletrólitos cerâmicos neste tipo de célula elimina problemas de gestão do eletrólito e corrosão e permitem um desenho celular exclusivo com melhorias no desempenho.

É importante lembrar da importância das células cerâmicas terem todos os componentes celulares sólidos, desta forma pode ser configurada em estruturas compactas e leves que não se misturam ao combustível, como aconteceria caso o eletrólito fosse líquido. A condução mista também é uma vantagem. A presença de condução ou não do tipo eletrônica no eletrólito pode influenciar significativamente a eficiência da célula. [Minh, N.Q.; Takahashi, T. 1995].

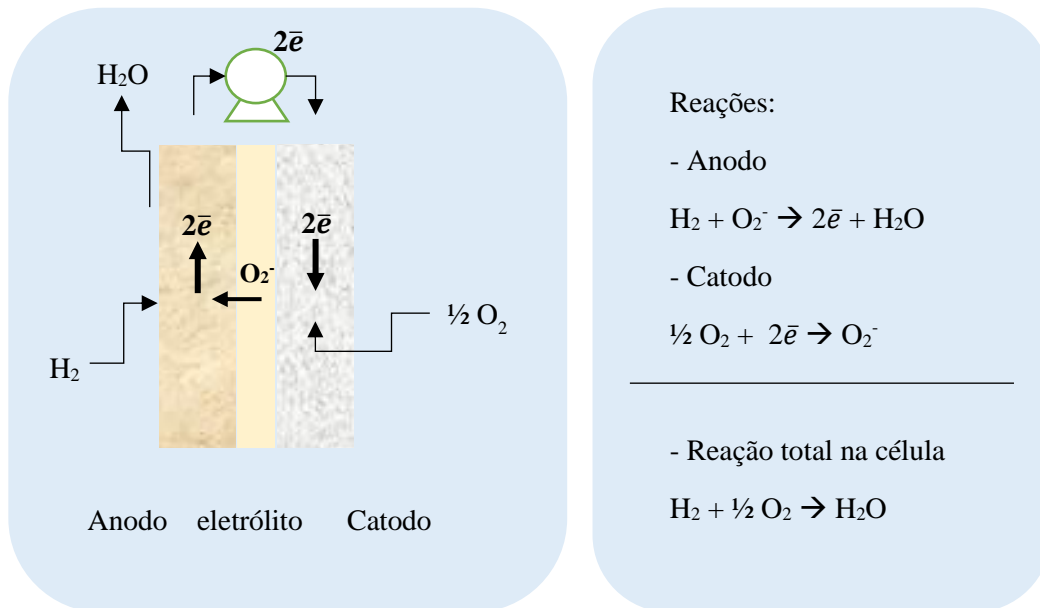
As altas temperaturas operacionais promovem rápida cinética de reação que além de permitir a reforma dos combustíveis, no interior da célula, a produção de calor é subproduto de alta qualidade que pode ser utilizado na cogeração em ciclos. Entretanto, essas elevadas temperaturas de funcionamento exigem controle rigoroso dos materiais e do processamento porque aumenta a incompatibilidade dos materiais em funcionamento, além de oferecer problemas de degradação e ainda formação de trincas após um determinado tempo de uso devido os ciclos redox.

Esse é o grande desafio tecnológico que as células cerâmicas enfrentam e serve como estímulo para o desenvolvimento de materiais cerâmicos adequados que mantenham as vantagens de uma célula cerâmica mesmo trabalhando em temperaturas inferiores.

2.2.1. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido

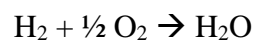
A Figura 2.1 mostra o princípio de operação e os elementos básicos de uma célula a combustível com um eletrólito condutor de íons oxigênio O^{2-} . Os três principais elementos são o anodo, o catodo e o eletrólito. O anodo é abastecido com o combustível (neste caso H_2) o qual é oxidado pelos íons oxigênio vindos por meio do eletrólito, liberando elétrons que realizam o trabalho elétrico em um circuito externo. Os elétrons passam para o catodo onde reduzem o gás oxidante (O_2) liberando os íons oxigênio que ao atravessarem o eletrólito irão produzir vapor d'água na interface eletrodo/eletrólito ao oxidar o combustível.

Figura 2.1. Célula unitária de uma CCOS mostrando seu funcionamento.



O eletrólito é a interface por onde os íons provenientes do catodo chegam ao anodo, ao mesmo tempo que impede que elétrons conduzidos pelo anodo cheguem ao catodo e apenas sejam impulsionados a seguir o circuito externo. Ambos, anodo e catodo, devem ser porosos para permearem os gases redutor e oxidante, enquanto o eletrólito deve apresentar elevada densificação.

Como foi representado na Figura 2.1, as partes núcleo de uma CCOS são o catodo, onde o oxigênio é suprimido, o eletrólito que serve como meio para o transporte dos íons e o anodo onde o combustível é abastecido. Como visto na Figura 2.1 os íons oxigênio que atravessam o eletrólito oxidam o H_2 no anodo formando água e elétrons livres. A diferença eletroquímica entre o anodo e o catodo leva a uma diferença de potencial através da célula que corresponde a energia livre de Gibbs (ΔG^0) da reação de oxidação a seguir.



$$U_0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \times \ln \left(\frac{\sqrt{p(\text{O}_2)_{\text{catodo}}} p(\text{H}_2)_{\text{anodo}}}{p(\text{H}_2\text{O})_{\text{anodo}}} \right) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Em que:

U_0 é a diferença de potencial na célula entre o anodo e o catodo;

p é a pressão parcial das espécies reagentes;

T é a temperatura de operação;

R é a constante dos gases e F a constante de Faraday.

A eficiência global de uma célula a combustível, E_{FC} , é o produto da eficiência eletroquímica E_E pelo valor da eficiência de aquecimento E_H . A eficiência eletroquímica trata-se do produto da eficiência térmica (termodinâmica) E_T , pela eficiência voltaica E_V e eficiência de corrente (ou de Faraday) E_j da célula a combustível.

$$E_{FC} = E_E \cdot E_H = (E_T \cdot E_V \cdot E_j) \cdot E_H \text{ (Equação 2.2)}$$

Um sistema de célula a combustível consiste de, além de uma célula a combustível, um processador de combustível e um condicionador de potência. Logo, a eficiência de um sistema de células sem a utilização de calor como subproduto é dada por:

$$E_S = E_{FC} \cdot E_{FP} \cdot E_{PC} \text{ (Equação 2.3)}$$

Em que:

E_{FP} e E_{PC} são, respectivamente, a eficiência do processador de combustível e do condicionador de potência.

2.3. Principais componentes da célula a combustível

2.3.1. Anodo

O anodo de uma célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito. As principais funções de um anodo são:

- prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito;
- permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários;

- transportar para o interconector (circuito externo) os elétrons que são gerados. [Florio, D.Z. 2004].

O anodo deve combinar a atividade catalítica para a oxidação do combustível com a condutividade elétrica. As propriedades catalíticas do anodo são necessárias para a cinética da oxidação do combustível com os íons de óxido que vêm através do eletrólito sólido. A condutividade iônica permite que o anodo espalhe os íons de óxido através de uma região mais ampla da interface anodo / eletrólito e a condutividade eletrônica é necessária para transportar os elétrons resultantes da reação do eletrodo no circuito externo. Além disso, deve ter uma elevada porosidade para permitir uma adequada permeação do combustível e do oxigênio. Uma característica fundamental do eletro-catalisador é que deve possuir um elevado teor metálico, acima de 35%, para permitir uma boa condutividade elétrica [Silva, M.A. et al 2007; McEvoy, A. 2003].

2.3.2. Eletrólito

A principal função do eletrólito de uma célula a combustível de óxido sólido é a condução de íons entre o anodo e o catodo. O eletrólito transporta os íons produzidos em um eletrodo para o eletrodo do lado oposto da célula unitária para balancear as cargas a partir do fluxo de elétrons e completar o circuito elétrico na célula a combustível. Os íons devem ser ou conter um dos elementos presentes no combustível e/ou oxidante. O eletrólito também tem a função de separar o combustível do oxidante na célula.

Devido as elevadas temperaturas de funcionamento da CCOS (600 ~ 1000 °C) o eletrólito deve ser quimicamente e termicamente compatível com os outros componentes da célula desde a temperatura ambiente até essas temperaturas de funcionamento, e ainda resistir a temperaturas mais elevadas em que a célula a combustível é fabricada. A seguir são listados os principais requisitos para um eletrólito. Trata-se de uma discussão qualitativa, porque tais exigências dependem dos materiais selecionados e dos tipos de célula:

a) estabilidade: o eletrólito deve estar quimicamente, morfológicamente e dimensionalmente estável na atmosfera dupla (atmosfera redutora de um lado e atmosfera oxidante do outro). Ele não deve ter qualquer transformação de fase disruptiva (envolvendo grandes alterações no volume molar) entre a temperatura ambiente e a temperatura de fabricação.

b) condutividade: o eletrólito deve possuir uma condutividade adequada em ambas as atmosferas (reduzora e oxidante) e a condutividade deve ter um valor mínimo alto o suficiente para minimizar as perdas ôhmicas. O eletrólito também deve ter condutividade elétrica insignificante para evitar perdas de tensão devido à corrente eletrônica que flui através do eletrólito. E estes valores de condutividade não devem sofrer modificações durante os longos períodos de funcionamento da célula.

c) compatibilidade: o eletrólito deve ser quimicamente compatível com os outros componentes celulares, não só à temperatura de operação, mas também a uma temperatura muito mais elevada à qual a estrutura cerâmica da célula a combustível é fabricada. O eletrólito é tipicamente o primeiro componente considerado na construção de uma CCOS. Portanto, os outros materiais da célula devem ser selecionados para limitar a interação química e a difusão de elementos entre o material do eletrólito e o dos outros componentes, assim minimiza-se ocorrências que podem prejudicar o funcionamento da célula, tais como formação de fase isolante, redução de estabilidade, mudança na expansão térmica, ganho de condutividade eletrônica significativa no eletrólito, etc.

d) expansão térmica: o valor de expansão térmica do eletrólito (entre a temperatura ambiente e temperaturas de fabricação) deve ser próximo ao dos outros componentes celulares para evitar a fissuração e delaminação durante a fabricação e operação, incluindo os ciclos térmicos (aquecimento – resfriamento). Deve haver ainda estabilidade para o coeficiente de dilatação térmica durante as mudanças de pressão parcial de oxigênio do combustível e em atmosferas oxidantes durante a operação. Geralmente, o eletrólito é escolhido como material de referência e os outros materiais é que devem coincidir suas características térmicas para se adaptarem ao eletrólito.

e) porosidade: o eletrólito deve ser denso e caso haja porosidade, esta não deve ser conectada para evitar a passagem dos gases. A impermeabilidade dos gases deve permanecer inalterada entre a temperatura ambiente e a de operação nos dois lados, o do combustível e do lado do oxigênio.

2.3.3. Catodo

A região onde ocorre a reação de redução do oxigênio e condução dos elétrons do circuito externo até o sítio desta reação de redução trata-se do catodo. Por isso, pode-se considerar o catodo como sendo a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito. Os materiais escolhidos, da mesma forma que os usados como eletrólito, devem atender a algumas regras gerais para serem utilizados como catodo de uma célula a combustível de óxido sólido. Primeiramente, devem apresentar um custo relativamente baixo e facilidade de fabricação, fatores que tem sido difíceis de serem conseguidos. Os materiais utilizados como catodo devem apresentar valores próximos aos outros componentes da célula para o coeficiente de expansão térmica. Deve apresentar estabilidade de fase, microestrutural e química durante a operação da célula e, principalmente, para poder funcionar como catodo, deve ter alta condutividade elétrica mista, microestrutura porosa e alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio [Florio, D.Z. de et al., 2004].

Na superfície de um catodo poroso de uma CCOS, oxigênio molecular é reduzido a íons oxigênio. Devido a isso, uma porosidade mínima é necessária para permitir uma rápida difusão das moléculas de oxigênio a partir da atmosfera ao redor e ativar sítios na superfície do eletrodo por adsorção. Um rápido transporte do gás através do eletrodo poroso irá minimizar as perdas de energia devido a polarização por concentração ou difusão, a qual é mais severa em alta densidade de corrente. Quando o catodo também é o local onde os elétrons são consumidos a partir de reação de redução do oxigênio, alta condutividade eletrônica é requerida para minimizar as perdas ôhmicas. [Chen et al., 2015].

As células a combustível desenvolvidas atualmente somente tem boa eficiência a alta temperatura, por exemplo, o material (La,Sr)MnO₃ (LSM) como catodo. As altas temperaturas de operação como se sabe causam degradação durante o tempo de funcionamento da célula devido a interação química dos componentes. Este problema é resolvido reduzindo a temperatura de trabalho e para isso é necessário material para os componentes que tenham boa performance a temperaturas inferiores (600–800 °C). Os tradicionais materiais de catodo exibem performance relativamente baixas a temperaturas intermediárias. A condução de carga em um material pode ocorrer por meio de elétrons ou íons. Muitas cerâmicas podem conduzir os dois e são denominados condutores mistos.

Alguns materiais tradicionais de catodo, tal como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM), mostram desempenho relativamente baixo a temperaturas intermediárias resultando em atividade electrocatalítica insuficiente e baixa condutividade iônica. Várias abordagens têm sido feitas na tentativa de aumentar a eficácia electroquímica dos materiais de catodo através do alargamento da zona de reação electroquímica. O uso de condutores mistos como materiais de eletrodos, além de oferecer a vantagem de aumentar as possíveis vias de reação, também proporciona uma considerável diminuição das perdas por polarização. A condutividade mista pode ser obtida a partir de duas abordagens: mistura de um material condutor iônico com um material condutor eletrônico para criar um catodo de duas fases (LSM e YSZ por exemplo) ou substituindo os atuais materiais com estrutura perovskita por outros de alta condutividade mista a partir da mudança da natureza do metal de transição no sitio B por cobalto, ferro, níquel, por exemplo, que é o que acontece com o niquelato de lantânio. [Fontaine et al., 2004].

2.4. Materiais usados nas células a combustível de óxido sólido

Uma célula unitária é constituída de um eletrólito denso com sua superfície aderida a dois eletrodos porosos. Devido sua alta densidade o eletrólito é impermeável aos gases que são injetados diretamente sobre os eletrodos impedindo que eles se misturem. Em funcionamento, o gás combustível é continuamente alimentado no anodo enquanto o oxigênio, do ar, é alimentado no catodo [fuel cell handbook 2002]. Para um bom funcionamento de cada componente da célula são necessários alguns requisitos em relação ao meio (pressão, temperatura, etc) e principalmente na escolha dos materiais formadores destes componentes.

A literatura mostra diversos materiais e comenta suas vantagens e desvantagens. A seguir tem-se um resumo de alguns materiais usados para eletrólito e catodo com ênfase nos materiais utilizados neste trabalho, o niquelato de lantânio que é uma variação do grupo das perovskitas e o silicato de lantânio pertencente ao grupo das apatitas.

2.4.1. Principais materiais usados na constituição de eletrólitos

O eletrólito é responsável pela condução do íon oxigênio (O^{2-}). Existem poucos óxidos com alto valor de condutividade para o íon oxigênio. Isso é devido ao tamanho do íon ($r = 0,138$ nm) [Shannon, R.D. 1967], que além de ser um íon relativamente grande, tem uma carga

duplamente negativa e é capaz de interagir com o cátion hospedeiro. Para se obter altos valores de condutividade é preciso ter elevada mobilidade iônica, o que é apenas encontrado em algumas estruturas de óxidos. [Muccillo, E.N.S. 2008].

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolínio (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) estão entre os materiais mais usados na composição de eletrólitos. [Florio, D.Z. de 2004]. A zircônia e a céria contendo aditivos são pertencentes a família das fluoritas enquanto os galatos pertencem a família das Perovskitas. A zircônia, ZrO_2 , é um condutor extrínseco de baixa condutividade para o íon oxigênio, devido às impurezas provenientes de processamento. A substituição parcial do íon Zr^{4+} por Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sc^{3+} e terras raras trivalentes introduz um número substancial de vacâncias de oxigênio, aumentando a mobilidade iônica do íon oxigênio e desta forma aumentando a condutividade iônica do material. Já o dióxido de cério, CeO_2 , apresenta à temperatura ambiente a estrutura cúbica de faces centradas, tipo fluorita. A adição de óxidos de terras raras solúveis na céria aumenta uma propriedade importante, a condutividade elétrica. A céria pura é um condutor eletrônico, enquanto que a céria dopada tem condução iônica. O óxido de cério quando comparado ao óxido de zircônio tem duas opções de valências (Ce^{4+} e Ce^{3+}) enquanto a zircônia apenas uma Zr^{3+} . Mas, o íon Ce^{3+} da céria é mais estável na estrutura cúbica tipo fluorita do que o íon Zr^{3+} da zircônia e por isso a céria tem uma condutividade eletrônica alta em atmosferas de baixa pressão parcial de oxigênio (pO_2) para a céria que contém aditivos. [Muccillo, E.N.S. 2008].

O galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) tem estrutura perovskita típica. Na estrutura deste material há vacâncias aniônicas devido a substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência. Descrito pela fórmula geral ABO_3 , onde A representa um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e B representa um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico pequeno. Este material tem alta condutividade iônica em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Além desta conhecida composição, o galato de lantânio pode ter outras substituições em seus sítios. O lantânio (La) pode ser parcialmente substituído também por Ca, Ba, Sm ou Nd e o gálio (Ga) por In, Al ou Zn. Algumas composições apresentam elevada condutividade iônica, tanto em atmosfera oxidante quanto redutora, além de coeficientes de expansão térmica próximos aos dos outros componentes da célula. Segundo autores, essa perovskita não absorve água e não apresenta problemas de envelhecimento térmico a 750 °C por até 140 h, mas são instáveis em

atmosferas redutoras e por isso apresentam problemas no lado exposto ao combustível. A face do eletrólito exposto a atmosfera redutora perde elementos, o elemento gálio sai do material; a perda pode ocorrer no galato de lantânio puro ou dopado. [Florio, D.Z. de 2004; Ishihara, T. et al., 1995].

Dentre estes, o que tem mostrado melhores resultados é a YSZ. Isso ocorre devido sua boa estabilidade química em relação aos demais componentes da célula comparado aos outros materiais. Entretanto a condutividade iônica é insuficiente abaixo de 800 °C para atingir alta eficiência [Ivers-Tiffée, E. et al., 2001; Minh, N.Q. e Takahashi, T. 1995].

A elevada temperatura de operação necessária para células com eletrólito a base de ítria dificulta a procura por materiais de eletrodo e interconector compatíveis com este eletrólito. Por isso, há vários óxidos alternativos condutores de íons sendo investigados, além da céria e dos galatos tem-se os compostos lamox derivados de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [Marrero-López, D. et al., 2007] e os compostos com estrutura do tipo apatita. Algumas destas fases têm condutividade iônica maior do que YSZ na faixa de temperatura de 600 a 800 °C, mas apresentam algumas limitações. A céria, por exemplo, ao ter redução parcial tem um aumento na condutividade eletrônica tipo n e expansão da rede gerando falhas mecânicas. Já os galatos costumam formar fases secundárias com o óxido de níquel que normalmente é usado no anodo. [Marrero-López D. et al., 2010; Nascimento, A.C. e Mohallem, N. D. S. 2009].

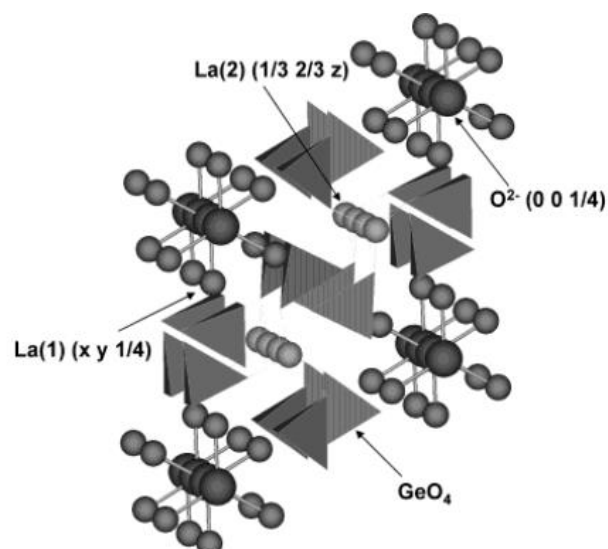
Materiais cerâmicos com estrutura cristalina apatita, principalmente à base de silicatos ou germanatos de lantânio, podem apresentar elevada condutividade iônica e desta forma são bons candidatos a material para eletrólito. A composição $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ sendo $\text{M} = \text{Si}$ ou Ge e $\text{A} =$ cátions de terras raras ou terras alcalinas tem altos valores de condutividade iônica a temperaturas intermediárias e baixos valores de energia de ativação para a condução [Nakayama, S. et al., 1995]. Pesquisas demonstram que a composição $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)\text{O}_{2+\delta}$ pode ser um promissor eletrólito por ter alta condutividade iônica comparado ao YSZ na faixa de temperatura intermediária, e ainda apresenta um médio coeficiente de expansão térmica. [Marrero-López, D. et al., 2010].

A condutividade iônica aumenta quando o raio do cátion no sítio A é maior, por isso o La estando na posição A o eletrólito tem valores mais elevados de condutividade [Muccillo, E.N.S. 2008].

A estrutura apatita do silicato de lantânio consiste de um tetraedro isolado Si/GeO₄ com átomos de lantânio localizados em sítios vazios de coordenação sete e nove. Íons de oxigênio localizados em grandes canais de condução da estrutura apatita sugerem que este material deve ser apropriado para as aplicações de eletrólitos para CCOs [Jiang, S.P. et al., 2009]. As apatitas formam uma grande família de compostos iso-estruturais com fórmula geral A₁₀(TO₄)₆X₂ em que geralmente A é um grande cátion de valência 2+ (Ca²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, etc.), TO₄ é um grupo aniônico trivalente (PO₄³⁻, VO₄³⁻, AsO₄³⁻, etc.), e X é um ânion monovalente (F⁻, OH⁻, etc.). O membro padrão desta família é a fluoro-apatita, Ca₁₀(PO₄)₆F₂, a qual cristaliza com grupo espacial P6₃/m e parâmetros com valores próximos a $a = 9,363 \text{ \AA}$ e $c = 6,878 \text{ \AA}$. A estrutura apatita é construída a partir de tetraedros isolados de TO₄³⁻ com grandes cátions A²⁺ localizados em 2 sítios, um de coordenação 7 e outro de coordenação 9.

Esta rede poliédrica gera canais que correm paralelos ao eixo – c onde os ânions X estão localizados, como mostra a Figura 2.2. A apatita tem uma estrutura que tolera substituição tanto de cátions como de ânions. (*Por exemplo: é possível substituir o cálcio bivalente a partir de cátions trivalentes, se a carga for balanceada a partir da substituição do grupo fosfato trivalente a partir de grupos tetravalentes.*). A série completa de fluoro e oxi-apatitas pode ser formada a partir da substituição dos pares (Ca²⁺, PO₄³⁻) pelos (La³⁺, SiO₄⁴⁻) [León-Reina, L. et al., 2003].

Figura 2.2. Desenho tridimensional da estrutura apatita [León-Reina, L. et al., 2003].



Estes condutores de íons oxigênio possuem, contudo, um mecanismo de condução diferente dos demais condutores conhecidos em que a condução progride através das vacâncias do íon oxigênio [Muccillo, E.N.S. 2008]. A condução iônica na apatita ocorre principalmente via migração intersticial, paralelas e perpendiculares aos canais, ambas aumentam com a concentração de oxigênio na rede [Marrero-López, D. et al., 2010]. Esta família de eletrólitos tem altas condutividades iônicas devido a migração do íon oxigênio intersticialmente ao longo de um percurso sinusoidal resultando em mecanismos de condução do tipo intersticial [Islam, M.S. e Slater, P.R. 2009]

A estrutura apatita pode ser considerada promissora como material para eletrólito devido sua elevada condutividade iônica para o $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, por exemplo, que pode ter valores como $0,18 \text{ mScm}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentar baixa energia de ativação para condução e boa estabilidade para grande variedade de pressões parciais de oxigênio [Nakayama, S. 1995 (1); Nakayama, S. 1995 (2); Kharton, V.V. 2004; Slater, P.R. 2004; Marques, F.M.B. 2006].

A maioria dos trabalhos publicados mostram pós de silicato de lantânio sendo produzidos por métodos de reação por estado sólido e este método requer temperaturas altas de processamento (Panteix, P.J. et al., 2006; Béchade, E. et al., 2008; Nakayama, S. e Sakamoto, M. 1998). Embora este método resulte em pós monofásicos, estas temperaturas (a partir de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$) trazem desvantagens, como dificuldade de controle no tamanho e morfologia das partículas, levando a uma diminuição da reatividade do pó e conseqüente deterioração das propriedades elétricas [Kendrick, E. et al., 2007]. Muitos métodos químicos foram desenvolvidos e utilizados para superar estas desvantagens. O Método sol - gel, por exemplo, é uma solução para muitos materiais simples e complexos, permitindo uma distribuição mais homogênea dos componentes com tratamentos térmicos com temperaturas mais baixas (cerca de $900 \text{ }^\circ\text{C}$) do que o método convencional de reação do estado sólido. Os pesquisadores Tao e Irvine [Tao, S. e Irvine, J.T.S., 2001] foram os primeiros a relatar a preparação de silicatos de lantânio tipo apatita utilizando a técnica sol - gel.

O reduzido tamanho de partícula resultado das baixas temperaturas de obtenção ajuda a reduzir as temperaturas de processamento (sinterização e tempos de duração) necessárias para se obter um material com porosidade fechada, especialmente no caso de silicatos de lantânio não dopados. No entanto, ainda é muito difícil obter pós puros e cerâmicas densas.

2.4.2. Principais materiais usados na constituição de catodos

O catodo é o eletrodo onde o oxigênio puro ou do ar é reduzido a íons O^{2-} dentro de cada célula unitária. Este eletrodo é considerado uma resistência limitante por causa do seu sobrepotencial, que costuma ser muito maior do que os sobrepotenciais anódicos; isso acontece em células que operam em temperaturas mais baixas [Nascimento, A.C. e Mohallem, N.D.S. 2009; Gorte, R. et al., 2000; Maguire, E. et al., 2000].

O material cerâmico do catodo deve ser escolhido de acordo com o material usado como eletrólito. O comportamento do catodo depende muito da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e o processo utilizado para a deposição deste sobre o eletrólito. É importante lembrar que este eletrodo deve ter uma estrutura porosa para aumentar a transferência de massa dos reagentes e também dos produtos formados [Nascimento, A.C. e Mohallem, N.D.S. 2009; Woodward, H.K. 2003]. Três materiais muito usados como catodo são: manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e cobaltita de samário dopada com estrôncio (SSC). No entanto, o material LSM é o mais utilizado em células que operam a altas temperaturas devido à compatibilidade de coeficiente de expansão térmica desse material com o eletrólito YSZ, além de ter alta estabilidade e atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperaturas acima de 800 °C. Em temperaturas intermediárias (600 a 800 °C) tem-se o LSF e o catodo ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) [Wincewicz, K.C. e Cooper, J.S. 2005]. Apesar destas perovsquitas serem materiais muito utilizados como catodo, principalmente o LSM, ainda é necessário melhorar a permeabilidade e estabilidade desses materiais para alcançarem aplicação industrial. Isso aumentou o interesse em melhorar estes materiais, mas também em desenvolver novos, como os óxidos condutores mistos (iônico-eletrônicos). Óxidos baseados em La_2NiO_4 têm atraído o interesse como material para catodo por causa de sua permeabilidade a oxigênio e devido sua estabilidade [Liu, T. et al. 2011; Daroukh, M.A. et al., 2003].

O niquelato de lantânio ($La_2NiO_{4+\delta}$, LNO) é um membro da série Ruddlesden-Popper com fórmula geral $A_{n+1}MnO_{3n+1}$ ($n=1,2,3\dots$). É um condutor misto e por isso tem mais possíveis vias de reação, o que diminui consideravelmente as perdas por polarização que geralmente acontecem no catodo.

Sua estrutura cristalina apresenta um excesso de oxigênio disposto em camadas alternadas de sal de rocha La_2O_2 e perovsquita NiO_2 , e como consequência pode fornecer alta

condutividade mista (iônica e eletrônica) com rápida cinética da reação de redução do oxigênio. Esta estrutura consiste de camadas de ABO_3 separadas por camadas de AO , onde é possível incorporar excesso de oxigênio na forma pouco comum de uma espécie intersticial. Este excesso de oxigênio é responsável por ajudar o mecanismo de condução por vacâncias presente nos óxidos com estrutura fluorita e perovskita onde a interação vacância-dopante pode limitar a condutividade. Em comparação com estes últimos óxidos, esta estrutura em camadas permite uma grande flexibilidade na estequiometria do oxigênio [Lee, Y. 2015; Fontaine, Marie-Laure 2004].

Dentre várias composições baseadas na $Ln_2NiO_{4+\delta}$, a composição La_2NiO_4 tem recebido especial atenção devido ter uma boa estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas e pressões parciais de oxigênio. Esta composição apresenta um moderado coeficiente de expansão térmica ($13,0 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$) o que facilita a compatibilidade com vários eletrólitos, inclusive com a estrutura apatita que apresenta valor de expansão térmica em torno de $9,6 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ [Zhang, L. et al. 2011] e também é foco deste trabalho. Na célula a combustível, a polarização do catodo em geral é a responsável pela maior parte da polarização celular e por isso, a atividade eletrocatalítica para a redução de oxigênio é um critério importante para avaliar o potencial de aplicação de um material de catodo em dispositivos CCOS [Zhao, K. et al. 2014; Kharton, V.V. et al. 1999].

O niquelato de lantânio tem ainda a vantagem de não sofrer envenenamento por cromo presente nos interconectores que passam a fase vapor e chegam a superfície do catodo. Catodos como o LSCF e o LSC que apresentam bom desempenho eletroquímico em temperaturas intermediárias tem a segregação de estrôncio em sua superfície que reage com o cromo dos interconectores formando várias novas fases, tais como: $SrCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$, $(Fe,Cr)_2O_3$ e Cr_2O_3 [Hildenbrand, N. et al., 2013].

2.5. Métodos de preparação de pós / sínteses

A necessidade de obtenção de novos materiais cerâmicos não encontrados naturalmente na natureza levou ao desenvolvimento de diferentes métodos de síntese. Devido à variedade dos métodos é possível produzir materiais cerâmicos com diferentes aplicações e propriedades.

A forma final que o material poderá apresentar, assim como sua composição, irá influenciar na decisão de qual método de síntese deverá ser escolhido. A seguir a descrição de algumas formas de preparação de pós cerâmicos que foram utilizadas neste trabalho ou que são referenciadas aqui como forma de comparação com o método escolhido. A ênfase será dada para o método de preparação de pó por reação do estado sólido, sol-gel e co-precipitação.

2.5.1. Reação do estado sólido

A síntese pela técnica de reação do estado sólido para materiais multicomponentes consiste na reação entre óxidos e/ou carbonatos por meio da sequência de operações: moagem, mistura e tratamento térmico. Diversos fatores são responsáveis por modificar a cinética das reações, por exemplo temperatura, distribuição de tamanho de partícula (DTP) das matérias primas e a efetividade das misturas [Cabreton, M.D. 2007; Carmo, J.R. 2011].

A temperatura é muito importante nas reações do estado sólido, porque ela é a energia de ativação necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produto. A relação entre elas é exponencial e proporcional à temperatura e pode ser demonstrada pela equação de Arrhenius. A relação entre a velocidade da reação e a temperatura e está expressa na equação seguinte.

$$k_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ ou } \ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{RT} \text{ (Equação 2.4)}$$

Em que:

k_c é a constante da reação;

A é o fator pré-exponencial;

E_a é a energia de ativação empírica;

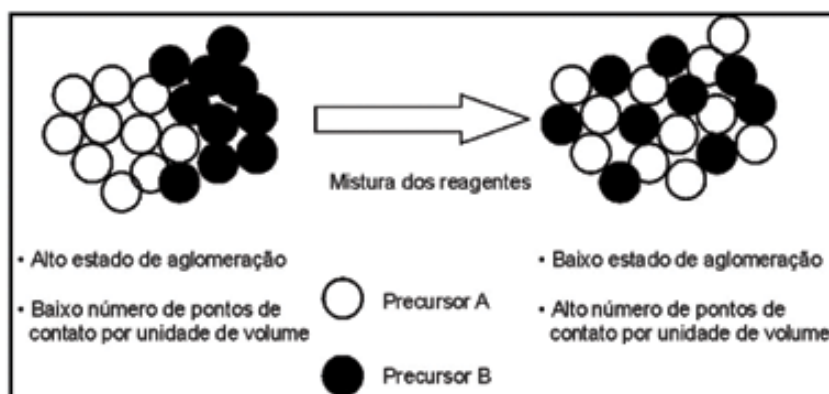
R a constante dos gases (J.mol⁻¹K⁻¹);

T a temperatura absoluta.

Nas sínteses por estado sólido a distribuição de tamanhos de partículas é muito importante porque influencia diretamente a reatividade dos sólidos. Em geral, as partículas

menores de um grupo são consumidas mais rapidamente do que as maiores, além de reagirem mais facilmente. De acordo com Cabrelon, a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente associada ao raio das partículas individuais e fisicamente sofre variações em função dos seguintes parâmetros: área e energia superficial das partículas; velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies; e espessura da camada de produto formado durante o processo de reação, que influencia a velocidade de difusão através delas. Outro fator importante é a natureza e o número de pontos de contato entre as partículas das espécies que participam da reação; essa característica diferencia a síntese por reação de estado sólido das reações sólido-líquido e sólido-gasoso. Por estarem paradas, as partículas dependem dos pontos de contato inicial entre os reagentes, como mostrado na Figura 2.3. Concluindo esta técnica de síntese de materiais necessita que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja bem homogênea, para um produto final quimicamente homogêneo [Cabrelon, M.D. 2007].

Figura 2.3. Esquema ilustrando os pontos de contato entre as partículas. [Cabrelon, M.D. 2007]



A técnica de reação no estado sólido é um tipo de síntese que costuma apresentar formação de fases secundárias devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas, baixa homogeneidade química e possível contaminação durante o processo de mistura e moagem. Entretanto, tem baixo custo por utilizar matérias-primas de custo inferior, facilidade de preparo e possibilidade de preparo de grandes quantidades, se comparada com as rotas químicas [Cabrelon, M.D. 2007; Carmo, J.R. 2011. Liu, T. 2011].

O catodo e o eletrólito foco deste trabalho costumam ser sintetizados por este método, mas dificilmente se consegue fases puras, além de exigir altas temperaturas de calcinação (1000 – 1300 °C) por tempos relativamente longos (15 – 30h) e repetidas moagens entre as calcinações [Misso, A.M. 2012;].

2.5.2. Sol-gel

O método sol-gel permite produzir materiais inorgânicos específicos a partir do controle da química e da estrutura. É também possível dopar estes materiais com uma vasta lista de compostos orgânicos e inorgânicos aumentando desta forma a área de aplicação destes compostos na ciência e na tecnologia. É conhecido que este método produz materiais altamente porosos e com alta área superficial interna e externa e essa maior área é a principal responsável pela presença de um alto número de estado de superfícies [Rodriguez, R.; Estevez, M.; Vargas, S., 2011].

No método sol-gel, as partículas são dispersas em uma suspensão e após sofrerem reação química forma-se um gel com aparência de resina onde os cátions ficam unidos em uma rede contínua chamada gel. Este gel é seco formando uma matriz de carvão, esta matriz deve ser moída e calcinada para formação do pó que contém as partículas de interesse. A etapa final do processo de síntese é de grande importância porque remove o solvente, decompõe os ânions, permite o rearranjo da estrutura do sólido e permite que a cristalização ocorra. Tem como vantagem a diminuição no tempo de reação e temperatura se comparado ao método cerâmico (reação no estado sólido).

O método do citrato é derivado do método sol-gel, em que a solução inicialmente preparada torna-se uma resina contínua denominada gel. Neste tipo de síntese, os sais precursores dos cátions são misturados com um ácido hidroxicarboxílico para formação de uma rede após a complexação dos cátions. O processo envolve uma reação química básica, a complexação ou quelação. Há a quelação dos íons metálicos pelo agente quelante, o ácido cítrico, por exemplo. A quelação preserva a homogeneidade dos íons metálicos em solução após a formação do gel formando uma estrutura tridimensional e minimiza a segregação dos cátions. A vantagem deste método é a elevada pureza dos pós obtidos e um excelente controle estequiométrico. Catodo obtido por este método exige propriedades superiores (sinterabilidade e condução mista) à materiais sintetizados a partir da tradicional reação do estado sólido,

comumente usada para a síntese dos materiais propostos neste trabalho. [Xua, Q. et al. 2004; Shao, Z. et al. 2011].

2.5.3. Co-precipitação

A co-precipitação é utilizada para se obter materiais de partida, onde uma mistura estequiométrica de sais solúveis dos íons metálicos é dissolvida e depois precipitada como hidróxidos, citratos, oxalatos ou formatos usando um agente modificador do meio (agente precipitante), variando o pH, por exemplo. E então, a mistura é filtrada, seca e então aquecida para obtenção do produto desejado. O método de co-precipitação se destaca entre os vários métodos de síntese, por facilitar a obtenção de óxidos nanométricos à temperatura ambiente a partir de uma solução aquosa ou alcoólica, dependendo da solubilidade do precursor dos cátions que serão precipitados. Além da especificidade e da seletividade, o reagente precipitante ideal deve reagir com o analito para formar um produto que seja: facilmente filtrado e lavado para remoção de contaminantes (produto puro); de solubilidade suficientemente baixa para que não haja perda significativa do analito durante a filtração e a lavagem (precipitado obtido deve ser altamente insolúvel); não-reativo com os constituintes da atmosfera; de composição química conhecida após sua secagem ou, se necessário, calcinação (estável, não higroscópico, não ser volátil) e reação completa nas condições de análise.

A principal desvantagem do método de co-precipitação é o fato de que a estequiometria dos precipitados pode não ser exata, no caso de um ou mais íons serem deixados na solução, enquanto que no processo sol-gel os reagentes não devem precipitar e por isso todos os cátions estão “aprisionados” no gel. [Lima Junior, L.F. 2008; Besikiotis, V. 2008].

III. Experimental

3. Experimental

3.1 Síntese e obtenção dos pós de catodo La_2NiO_4 e de eletrólito $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$

O eletrólito e o catodo foram preparados por duas diferentes rotas de síntese baseadas na literatura. O primeiro foi preparado por meio de uma rota de co-precipitação em meio alcoólico, seguindo metodologia utilizada por Kalpesh e Tiagy [Tyagi, B. 2006; Sidhpuria, K. 2011], a preparação de pós apatita de composição $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, sintetizados por co-precipitação, e a correlação entre a temperatura de sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas sinterizadas. A abordagem aqui proposta é vantajosa porque reduz o consumo de energia e o tempo de processamento, elementos-chave para diminuir o custo total de produção. E o segundo preparado pelo método do citrato, adotando os melhores parâmetros de síntese mostrados por Fontaine, para este catodo [Fontaine, 2004].

O eletrólito silicato de lantânio, $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (SL) e o catodo niquelato de lantânio, La_2NiO_4 (LN) foram sintetizados usando nitrato de lantânio, tetraetil-ortossilicato (TEOS) e nitrato de níquel como materiais de partida. A origem e pureza de todas as matérias-primas utilizadas para as sínteses destes pós estão relacionadas na Tabela 3.1.

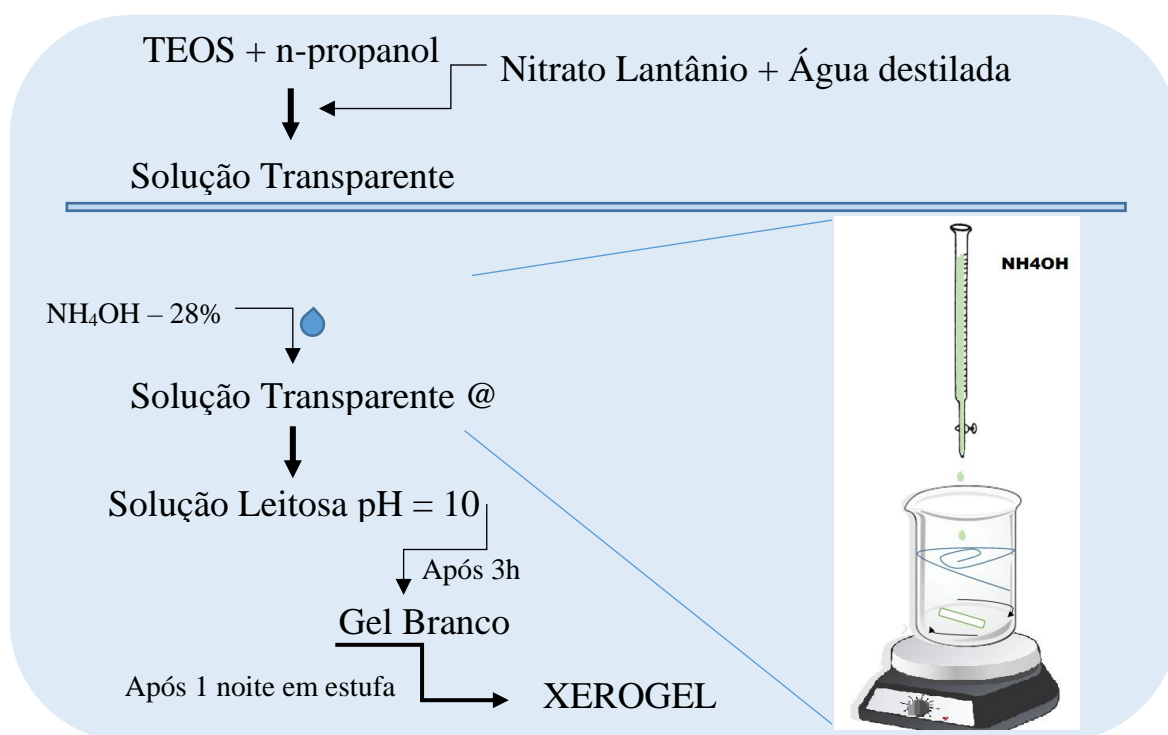
Tabela 3.1. Matérias-primas utilizadas nas sínteses do eletrólito e do catodo.

Reagentes	Origem	Pureza
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,0%
TEOS - $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0\%$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	
n-propanol	Synth	Grau P.A.
NH_4OH aq.	CRQ	28 wt.%
Ácido cítrico ani ou hidrat	Synth	
Etilenoglicol	CRQ	

Para a produção do silicato de lantânio, primeiramente preparou-se uma solução precursora de silício que foi obtida a partir da diluição de uma quantidade estequiométrica de TEOS em n-propanol. A diluição do TEOS foi feita até 30% em massa pela adição do álcool n-propanol, atingindo uma concentração que deve variar de 0,01 a 0,05 molar. Em outro recipiente foi feita a diluição da quantidade estequiométrica do nitrato de lantânio em água destilada (quantidade mínima suficiente para não obtenção de precipitado). A solução aquosa de lantânio foi adicionada a solução precursora de silício resultando em uma solução transparente final sem nenhum precipitado. Todos os reagentes foram medidos com o objetivo de atingir a composição

final $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$. Em seguida, a solução permaneceu sob rápida e constante agitação e foi feito o procedimento de co-precipitação; como mostrado na Figura 3.1., a solução precursora de Si e La foi gotejada com solução de amônia (NH_4OH aq.) a uma velocidade aproximadamente 3 mL/min até atingir pH final igual a 10. A cada gota de amônia gotejada foi possível observar a formação de um precipitado branco. Ao final do processo toda a solução apresentava-se turva e branca. Após atingir o pH desejado a mistura resultante foi mantida sob agitação (@) por 3 h a temperatura ambiente formando um gel branco. Este gel foi levado à estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ onde permaneceu por 12 horas, resultando em um pó fino que foi denominado xerogel. A Figura 3.1 mostra um resumo da síntese até obtenção do xerogel precursor da fase cristalina.

Figura 3.1. Esquema da obtenção do xerogel precursor da apatita por co-precipitação.



Utilizando funil, papel de filtro quanti ou qualit e uma bomba a vácuo, o xerogel foi lavado com n-propanol para eliminar amônia residual não evaporada. O xerogel após lavado permaneceu na estufa por mais 12 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, resultando no pó branco precursor do silicato de lantânio. Este material foi calcinado em atmosfera ambiente entre 500 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 e 4h a

uma velocidade de aquecimento de 3 °C/min para obtenção da estrutura cristalina do tipo apatita.

E para a produção do niquelato de lantânio foi preparada uma solução de citrato de níquel a partir do nitrato de níquel e ácido cítrico, previamente diluído em água destilada, com relação molar 3:1 (cátions de níquel mais lantânio / ácido cítrico) sob agitação constante a 70 °C por 1 h. Para a diluição do ácido cítrico, foi utilizada uma quantidade estequiométrica de água, com o objetivo de obter uma solução com concentração 0,15 mol de cátions (níquel, lantânio e ácido) por litro de solução. A proporção requerida do nitrato de lantânio foi adicionada ao término do tempo. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C por um mínimo de 2 h para formação da resina precursora do pó de niquelato de lantânio. A resina foi pirolisada em forno tipo mufla a 350 °C por 2 h com velocidade de aquecimento de 3 °C / min. O material resultante foi um sólido poroso de cor marrom com aparência de carvão. O sólido foi desagregado em almofariz e submetido a desaglomeração por 8 h em moinho de bolas, foi utilizado bolas de zircônia de 3 mm de diâmetro, frasco de polietileno e álcool isopropílico para a moagem. Ao término da desaglomeração o pó foi seco em chapa pirex aquecido a 110 °C. O precursor do catodo foi então calcinado em atmosfera ambiente (ar) a 1000 e 1200 °C por 4 h com velocidade de aquecimento de 5 °C/min para eliminação da matéria orgânica residual e obtenção da estrutura cristalina do tipo Ruddlesden-popper.

3.2. Caracterização dos pós cerâmicos

3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que apresenta energia elevada e comprimento de onda pequeno da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória deste feixe.

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados em um espectro de intensidade versus o ângulo 2θ , constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. O padrão difratométrico representa uma

coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, largura, área integrada, posição angular e caudas que decaem gradualmente a medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, $I(hkI)$. A identificação das substâncias cristalinas (através do método de pó) é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizadas por bancos de dados, como o ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards), por exemplo.

O método foi utilizado para avaliar a natureza cristalina e pureza de fase dos pós e a análise qualitativa das fases cristalinas foi realizada utilizando o banco de dados JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*. O padrão de difração foi coletado usando um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com varredura angular 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 25 mA. Refinamento *Rietveld* dos dados de DRX do pó calcinado a 900 °C foi conduzido usando o software MAUD com o objetivo de analisar os parâmetros de rede, tamanho de cristalito e micro deformação da estrutura.

Para realização do refinamento foi preciso conhecer o modelo da estrutura cristalina do material em estudo antes de partir para o refinamento. O método não tem a capacidade de descobrir a estrutura do material. Durante o refinamento usando este método um sistema de equações tem sua solução encontrada através da minimização não linear pelo método dos mínimos quadrados como mostrado na equação abaixo. [V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, 2005].

$$Y_1^{calc.} = k \cdot Y_1^{obs.} \quad | \quad Y_2^{calc.} = k \cdot Y_2^{obs.} \quad | \quad \dots \quad | \quad Y_n^{calc.} = k \cdot Y_n^{obs.} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Equações do sistema base para minimização pelo método *Rietveld*.

Em que:

$Y_i^{obs.}$ é a intensidade experimental no ponto i de um padrão de difração de pó;

$Y_i^{calc.}$ é a intensidade calculada no ponto i de um padrão de difração de pó;

k é o fator de escala do padrão.

O uso de dados se dá em cada ponto do gráfico, por isso quanto maior o número de picos da amostra no difratograma obtido e quanto menos ruídos na medida do equipamento mais

precisa a determinação dos dados da estrutura. A presença de ruídos faz com que a equação de ajuste do gráfico tente se adequar também aos ruídos e assim dificulte sua adequação aos picos e estes é que são responsáveis pelas informações a respeito do empacotamento cristalino. Isso explica porque o refinamento da apatita mostrou valores elevados para alguns índices devido a dificuldade de ajuste do perfil do gráfico. [V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, 2005].

O método de difração do pó foi utilizado também para avaliar a possibilidade de qualquer interação química entre o niquelato de lantânio e o silicato de lantânio. Uma mistura foi preparada com 50% em massa de cada material calcinado e submetido à prensagem com 60 MPa e sinterizado a 1300 °C por 4 horas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e então caracterizado por difração de raios X. Este procedimento foi feito para avaliar a reatividade química entre os materiais durante o processo de sinterização para garantir que o filme de catodo não iria reagir com a pastilha do eletrólito gerando novas fases cristalinas.

3.2.2. Análise Térmica

Os métodos térmicos são aqueles frequentemente usados para descrever técnicas experimentais analíticas que servem para investigar o comportamento de uma substância ou seus produtos de reação em função da temperatura. E desta forma têm suas propriedades físicas e/ou químicas medidas [análise instrumental, livro; Kingdward book].

Existem inúmeras técnicas de análise térmica, no entanto neste trabalho as caracterizações foram restringidas à análise termogravimétrica.

A vantagem de utilizar análises térmicas para caracterização é pode estudar o material em uma ampla faixa de temperaturas usando vários programas térmicos, fazer medições de propriedades na amostra usando mais de um estado físico (sólido ou líquido), variar as atmosferas, manter o material a uma mesma temperatura controlando o tempo entre outras possibilidades.

A análise termogravimétrica dos pós de La_2NiO_4 e $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ foi feita da temperatura ambiente até 1000 °C a taxa de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético em um equipamento modelo TMA 402 da Netzsch.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica de pós calcinados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os pós foram metalizados com ouro e as imagens foram geradas em um equipamento da marca Tescan (modelo VEGA 3).

3.3. Caracterização das pastilhas cerâmicas

3.3.1. Difractometria de Raios X (DRX)

O padrão de difração das pastilhas foi obtido usando um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com varredura angular 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 25 mA. De acordo com Chesnaud a composição sintetizada para ser usada como material do eletrólito passa por modificações de estrutura após sinterização acima de 900 °C. Devido a isso foram feitos os difratogramas das pastilhas após sinterização para identificação da fase secundária formada [Chesnaud, A. et al. 2008].

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O pó silicato de lantânio calcinado a 900 °C foi analisado a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Tescan VEGA 3. O pó foi prensado uniaxialmente a 10 MPa formando pastilhas que passaram por prensagem isostática a 200 MPa, e então foram sinterizadas entre 1400 e 1450 °C por 5 h (velocidade de aquecimento de 5 °C/min). A densidade das amostras de eletrólito sinterizadas foram determinadas a partir da medida do volume e da massa das pastilhas (método geométrico). As densidades relativas foram calculadas usando a densidade teórica de 5,614 g/cm³, de acordo com a carta JCPDS 53-0291.

3.3.3. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica que permite caracterizar as propriedades elétricas e eletroquímicas de materiais e suas interfaces. Esta técnica tem recebido muita importância na pesquisa e desenvolvimento de materiais por permitir associar diversas variáveis

complexas dos materiais, como microestrutura e composição, com suas propriedades elétricas e os processos de transporte de massa [Barsoukov, E. e Macdonald, J.R. 2005].

A contribuição de diferentes constituintes microestruturais (grão e contornos de grão, por exemplo) para a condutividade elétrica total de um eletrólito sólido para célula a combustível pode ser avaliado por espectroscopia de impedância desde que tais microconstituintes tenham diferentes respostas, em um determinado domínio de frequência, ao estímulo elétrico aplicado [Chinaglia, D.L. et al., 2008].

Na análise dos espectros de impedância utilizou-se a representação de circuitos elétricos com diferentes elementos de circuito representando os processos ou fenômenos físico-químicos envolvidos. Arranjos de elementos de circuito RC (resistências e capacitâncias) foram usados para representar as contribuições dos grãos e dos contornos de grãos [Grosso, R.L. 2012; Villas-Bôas, L.A. 2013; Fonseca, F.C. 2001].

Silicato de lantânio

As propriedades elétricas foram investigadas a partir de espectroscopia de impedância em ar e na faixa de temperatura de 200 a 750 °C, usando a Hewlett Packard 4284A LCR meter em configuração de dupla sonda. Os espectros foram coletados entre 20 Hz e 1 MHz, com amplitude do sinal de teste de 0,5 V. Antes das medidas elétricas, uma pasta de platina Pt foi depositada em ambas faces das pastilhas para obter eletrodos porosos depois de sinterizados a 1000 °C por 1 h. O espectro foi analisado com software ZView a fim de obter a resistência total (grão + contorno de grão), R. A condutividade total foi calculada usando a expressão $\sigma = L/AR$, onde L e A são a espessura da amostra e a área do eletrodo, respectivamente. As energias de ativação (E_a) foram calculadas a partir do ajuste dos dados de condutividade para a relação de Arrhenius a partir de condução ativada termicamente, o qual é dada como:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \text{ (Equação 3.2)}$$

Em que σ_0 é o fator pré - exponencial, T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann.

Niquelato de lantânio

Para realização das medidas elétricas foram depositados filmes simétricos do catodo com 5 mm de diâmetro sobre um substrato pelo processo de *screen-printing*. A suspensão cerâmica foi forçada através de uma tela de náilon, entrando em contato com um substrato cerâmico de céria dopada com gadolínia (CGO). Foi preparado uma pasta a partir do pó calcinado do niquelato de lantânio e de PEG 300 (Synth - PA) em uma proporção de 1:1 em massa. O PEG tem como principal função oferecer molhabilidade ao pó sobre a pastilha e garantir as características reológicas para facilitar sua deposição. Após deposição dos filmes em ambos lados do substrato, a pastilha foi levada a estufa por mínimo 12h a 100 °C para secagem destes, em seguida, os filmes foram sinterizados a 1150 °C por 6h e 1300 °C por 4h, usando taxa de aquecimento de 2 °C/min.

Os substratos utilizados para deposição dos filmes foram doação de outro trabalho [Macedo, 2013], em que foram preparados por prensagem isostática de pó comercial de céria dopada com gadolínia (10%) – Praxair – a 300 MPa e sinterização a 1550 °C por 4h. Os procedimentos de deposição, secagem e sinterização de filmes simetricamente opostos (uma das faces é ilustrada na Figura 3.2), com área efetiva de 0,2 cm², permitiu obter uma célula simétrica (LNO/CGO/LNO) para posterior caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância. A espectroscopia de impedância foi realizada em tensão de circuito aberto, numa faixa de frequência entre 1 MHz e 0,1 Hz e em função da temperatura (600 a 800°C) sob fluxo de oxigênio de 50 mL/min. As medidas foram feitas em um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância (Autolab PGStat30).

Figura 3.2 Célula simétrica obtida após serigrafia e sinterização a 1300 °C por 4 h.



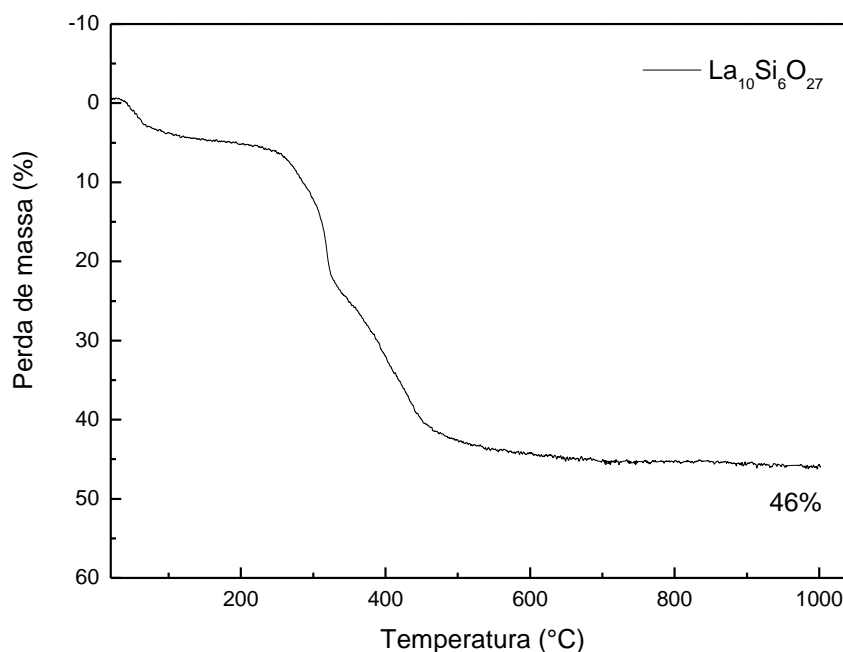
IV. Resultados e Discussão

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização de pós de silicato de lantânio

A Figura 4.1 apresenta a curva de perda de massa do pó precursor da fase apatita. A primeira etapa de perda de massa ocorre por volta de 90 °C e corresponde a eliminação da amônia remanescente e algumas moléculas de água adsorvidas na superfície do material. A segunda perda de massa pode ser associada a pirólise dos reagentes liberando a parte orgânica do precursor da sílica e eliminação do nitrogênio dos nitratos.

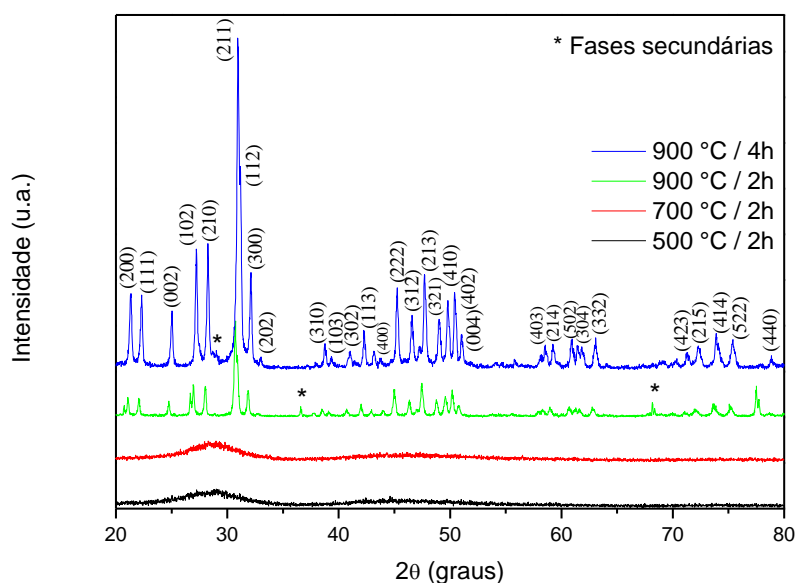
Figura 4.1. Análise termogravimétrica do pó precursor do material para eletrólito.



A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios X de pós de silicato de lantânio calcinados entre 500 e 900 °C por 2 h e a 900 °C por 4 h. Os difratogramas de raios-X até 700 °C evidenciam a presença de fase amorfa. As temperaturas de 500 e 700 °C apresentam difratogramas semelhantes com um pico largo em $2\theta \sim 29^\circ$, próximo à posição do pico de difração mais intenso da fase cristalina de silicato de lantânio. Após calcinação a 900 °C por 2 h o material torna-se cristalino, com um intenso pico de difração referente ao plano (211) sendo observado em $2\theta \sim 30,9^\circ$. Entretanto, devido à presença de pequenos picos de fases secundárias

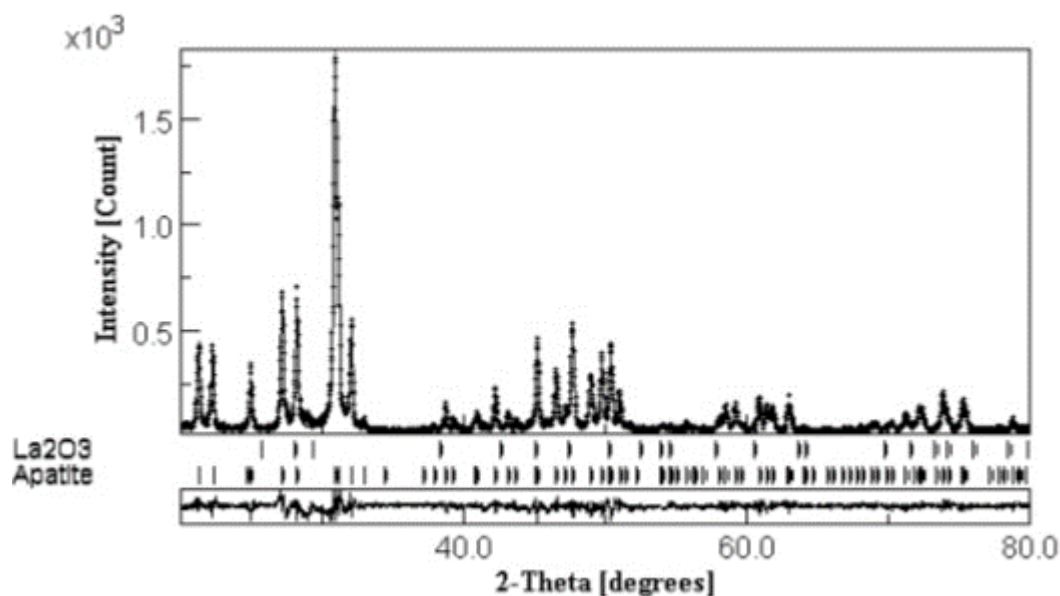
foi necessário calcinar o material nesta mesma temperatura usando um patamar de 4 h. O aumento do tempo de patamar permitiu diminuir o teor de fase secundária e aumentar a cristalinidade do material.

Figura 4.2. Difratogramas de raios X de pós de silicato de lantânio calcinados em diferentes ciclos térmicos.



A fase cristalina de silicato de lantânio foi identificada de acordo com a carta JCPDS nº 53-0291 com estrutura hexagonal tipo apatita e grupo espacial $P6_3/m$. Portanto, a rota química usada neste trabalho permite cristalizar pós de silicato de lantânio com estrutura tipo apatita em temperaturas de calcinação inferiores àquelas relatadas na literatura para pós sintetizados por reação no estado sólido (1400 °C por 10 h) [Mineshige, A. 2008] e por uma metodologia de destilação azeotrópica (1200 °C por 2 h) [Yao, H.C. 2010]. Rotas de liofilização usando ácido acético como agente de modificação e rotas sol-gel, entretanto, apresentam temperaturas de processamento similares à usada neste trabalho [Chesnaud, A. 2008, Célérier, S. 2006].

A Figura 4.3 ilustra o resultado de refinamento Rietveld aplicado aos dados de difração do pó calcinado a 900 °C por 4 h. A Figura apresenta os dados obtidos experimentalmente (linha sólida), os dados calculados (pontos) pelo software MAUD e a diferença (experimental – calculado). Por refinamento Rietveld foi possível identificar a fase secundária como sendo óxido de lantânio (La_2O_3), determinar os seus parâmetros de rede e quantificar o teor relativo da fase.

Figura 4.3. Refinamento *Rietveld* para o silicato de lantânio calcinado a 900 °C por 4h.

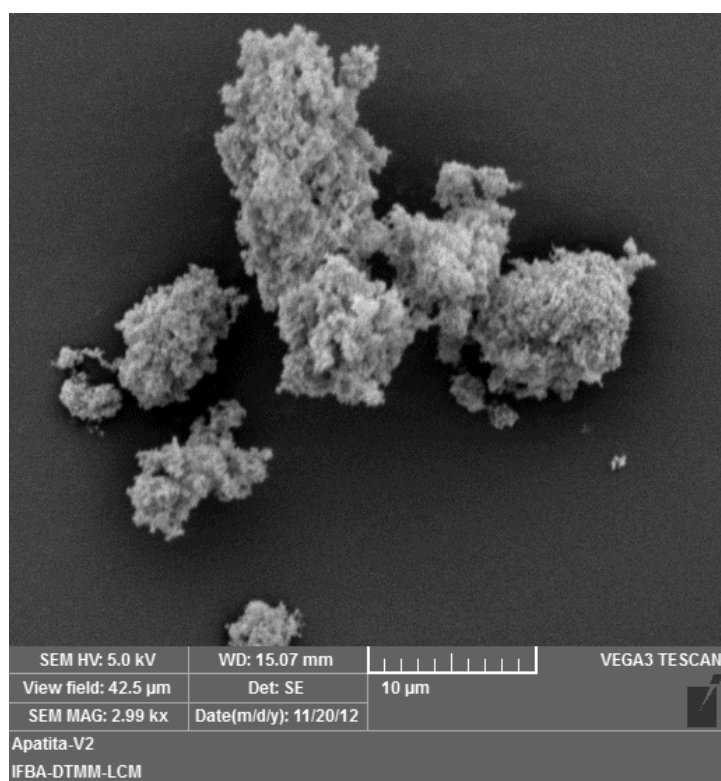
A análise quantitativa de fases indicou a presença de aproximadamente 0,5% em massa de La₂O₃, provavelmente como resultado de uma incompleta reação dos precursores. Uma explicação alternativa para o surgimento de óxido de lantânio seria um excesso deste elemento na fase amorfa de baixa temperatura e sua posterior cristalização como óxido em altas temperaturas. Considerando a teoria de incompleta reação de precursores, a calcinação a temperaturas superiores a 900 °C por um lado poderia eliminar a fase secundária, mas por outro lado comprometeria a densificação de cerâmicas de silicato de lantânio a temperaturas menores que as reportadas na literatura, um dos objetivos deste trabalho. Os dados do refinamento são mostrados na Tabela 4.1. Para a fase apatita, o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede são próximos aos relatados por Chesnaud (cristalito = 73 nm; a = b = 9,739 Å e c = 7,207 Å) [Chesnaud, A. 2008] para o composto La_{9,33+x}(SiO₄)₆O_{2+3x/2} (x = 0,67) calcinado a 900 °C. Os fatores de ajuste R_{wp} e R_{exp} da análise de Rietveld encontrados foram maiores que o esperado, como pode ser visto na tabela, devido à dificuldade de ajustar a forma do perfil. No entanto, o valor do *goodness-of-fit* ($\chi^2 = 1,48$) indica uma excelente concordância entre os dados experimentais e o modelo refinado.

Tabela 4.1. Dados do Refinamento *Rietveld* do silicato de lantânio.

<i>Fases / Grupo espacial</i>	La_{9,33}Si₆O₂₆		La₂O₃	
Parâmetros	<i>P6₃/m</i>		<i>P-3m1</i>	
<i>a = b ≠ c (Å)</i>	9,736	7,191	4,039	6,403
<i>Massa (%)</i>	99,48		0,52	
<i>D_{XRD} (nm)</i>	85		100	
<i>R_{wp}</i>	16,61 %			
<i>R_{exp}</i>	11,17 %			
<i>χ²</i>	1,48			

A morfologia das partículas/aglomerados do pó de silicato de lantânio calcinado a 900 °C por 4 h, observada por microscopia eletrônica de varredura, (MEV) é apresentada na Figura 4.4. Observa-se que o pó se encontra na forma de aglomerados micrométricos, não sendo possível medir o tamanho de partícula. O pó apresenta cristalitos menores que 100 nm, como indicado pelo refinamento *Rietveld*, mas não há garantia de partículas da mesma ordem. Pós com partículas nanométricas facilitam a preparação de cerâmicas densas a temperaturas de sinterização geralmente menores que as necessárias para densificar cerâmicas derivadas de pós obtidos por reação de estado sólido.

Figura 4.4. Morfologia das partículas/aglomerados do pó silicato de lantânio calcinado a 900 °C/4h.



4.2. Caracterização de pastilhas de silicato de lantânio

A densidade relativa de amostras sinterizadas a 1400, 1425 e 1450 °C, derivadas do pó calcinado a 900 °C por 4 h, variou entre 88,5 e 90%. Estes resultados são muito promissores, uma vez que a literatura reporta densificação de 74% para pós quimicamente sintetizados e sinterizados a 1500 °C [Tao, S.W.; Irvine, J.T.S. 2000]. Portanto, a temperatura usada para sinterizar os pós obtidos neste trabalho é pelo menos 100 °C menor que aquela relatada por Tao e Irvine [Tao, S.W.; Irvine, J.T.S. 2000] para obter menores valores de densidade. Os mesmos autores relatam que a apatita $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ obtida por um processo sol-gel e sinterizada a 1500 °C por 22 h atinge 80% da densidade relativa, o que ainda não é suficiente para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível [Tao, S.W.; Irvine, J.T.S. 2001]. Os resultados de densificação do presente trabalho se aproximam daqueles obtidos para apatitas derivadas de pós liofilizados, calcinados a 900 °C e sinterizados a 1500 °C por 12 h [Chesnaud, A. 2008]. Considerando pós sintetizados por reação no estado sólido, máximas densificações de 83 e 89%

são obtidas após sinterização a 1500 e 1550 °C, respectivamente [Savignat, S.B. 2003; Kuo, Y.L. e Liang, Y.Y. 2012]. Levando em consideração os casos de tamanho de partícula relativamente pequeno, como no presente trabalho, a densificação pode ser retardada por aglomeração e compactação não homogênea de pós.

A Figura 4.5. ilustra espectros de impedância típicos (corrigidos pelo fator geométrico: área/espessura) obtidos em ar a 450 e 550 °C para amostras de apatita sinterizadas a 1400 e 1450 °C. Os espectros foram coletados usando amplitude de sinal variável a fim de verificar que não há variação de impedância com a tensão aplicada, como esperado para o transporte elétrico através do grão e do contorno de grão de materiais policristalinos. Uma vez que as amostras têm a mesma composição e densidades relativas similares, o tamanho de grão (ou densidade de contorno de grão) é um parâmetro que provavelmente afeta a condutividade.

Figura 4.5. Espectros de impedância medidos em ar em diferentes temperaturas para amostras sinterizadas a 1400 °C (a e c) e 1450 °C (b e d). Números correspondem ao \log_{10} da frequência.

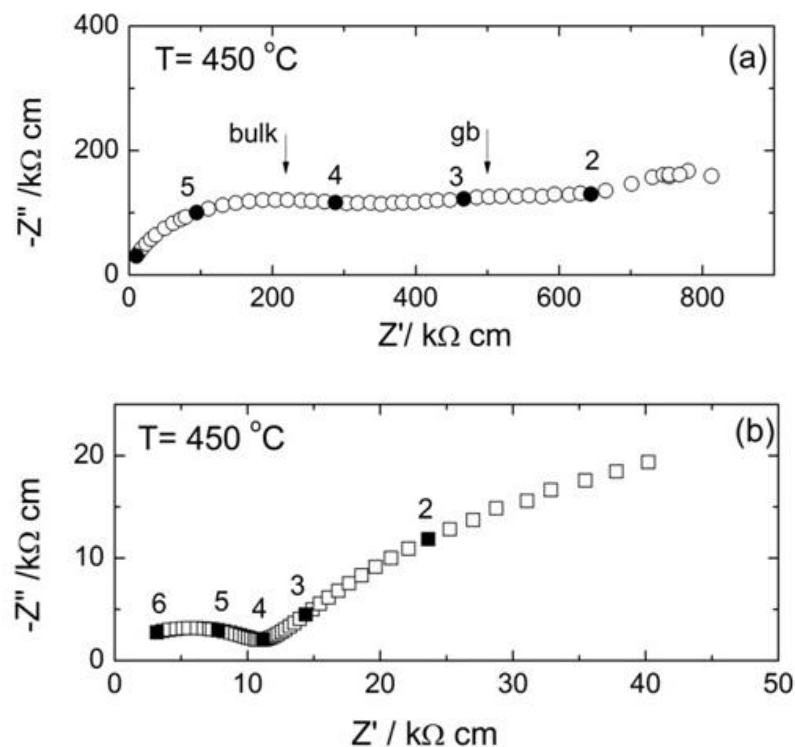
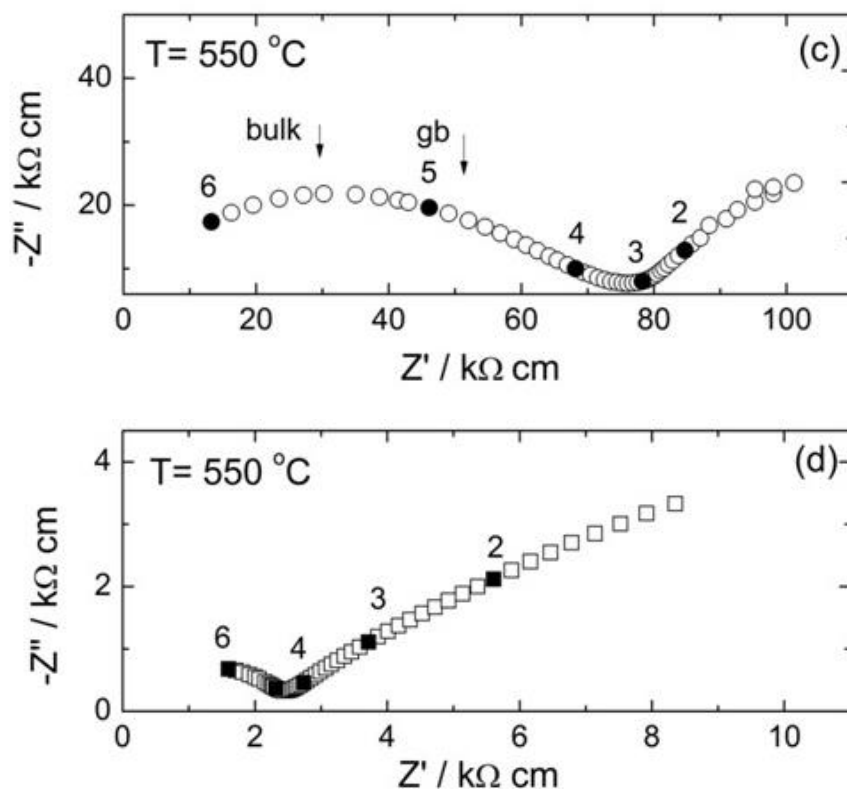


Figura 4.5. Espectros de impedância medidos em ar em diferentes temperaturas para amostras sinterizadas a 1450 °C (b e d). Números correspondem ao \log_{10} da frequência

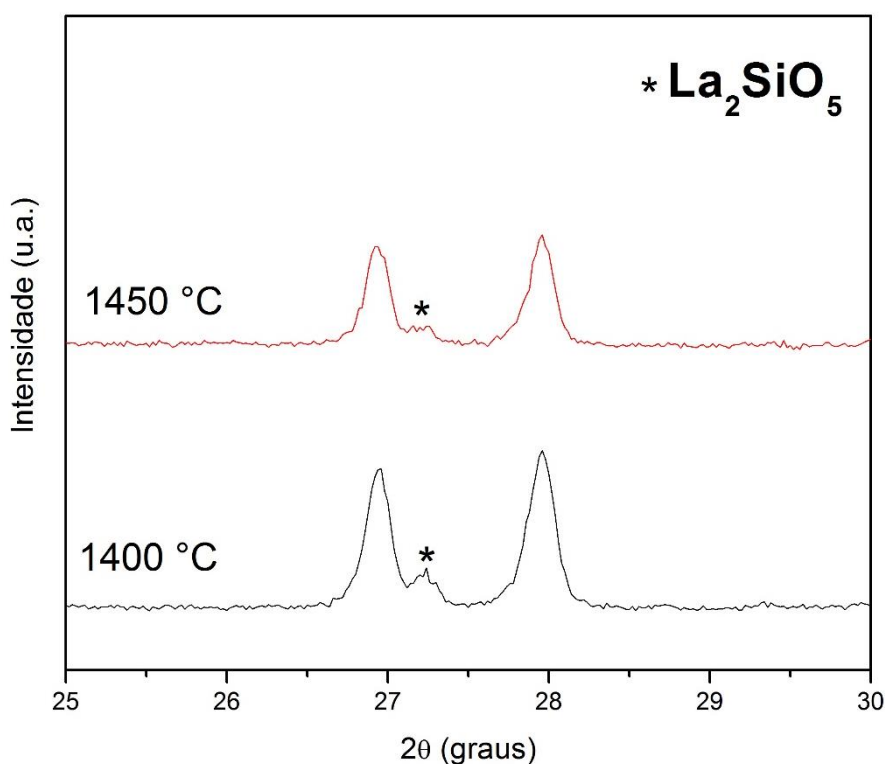


Como pode ser visto na Figura 4.5a, para a amostra sinterizada a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ o espectro de impedância a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta uma superposição de 3 semicírculos representando as contribuições de grão (b – bulk), contorno de grão (gb – grain boundary) e eletrodo em altas, intermediárias e baixas frequências, respectivamente. A $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.5c) o espectro apresenta um único semicírculo abatido com diferentes frequências de relaxação para cada contribuição individual. A resposta elétrica da amostra sinterizada a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ consiste essencialmente de um arco em alta frequência e uma contribuição de eletrodo em baixa frequência. Como uma consequência da forte sobreposição de arcos, os processos que governam a resposta elétrica final da cerâmica são muito difíceis de serem separados. Uma avaliação precisa da resposta elétrica de alta frequência é muito difícil, neste caso, considerando-se a limitada faixa de frequência usada para a medição (apenas até 1 MHz). Com base nisso, a propriedade elétrica focada neste trabalho (para todos os espectros de impedância) foi apenas a resistência total, resultando na condutividade iônica total, a propriedade elétrica efetivamente importante considerando futuras aplicações como eletrólitos de CCOS.

A partir da Figura 4.5, observa-se que a apatita sinterizada a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ exibe menor resistência total que a amostra sinterizada a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, com ambas as resistências de grão e contorno de grão diminuindo com o aumento da temperatura de medida. Como se sabe, se o

tamanho de grão aumenta há menor densidade de contorno de grão. A menor quantidade de contorno de grão conduz à diminuição da impedância de contorno de grão. Isto está de acordo com os resultados de impedância da amostra sinterizada a 1450 °C, que se espera ter maior tamanho de grão que aquela sinterizada a 1400 °C. No entanto, a magnitude da diferença não pode ser explicada por um simples efeito de tamanho. Medidas de difração de raios X indicou a presença da fase secundária La_2SiO_5 (JCDPS 40-0234) nas amostras sinterizadas a 1400 e 1450 °C, como pode ser observado na Figura 4.6. Desprezando-se o efeito da porosidade, a degradação da condutividade elétrica da amostra sinterizada a 1400 °C pode ter relação com um teor de La_2SiO_5 (fase não condutora) levemente superior ao da amostra obtida a 1450 °C.

Figura 4.6. Difratomogramas de raios X de amostras de silicato de lantânio sinterizadas a 1400 e 1450 °C.



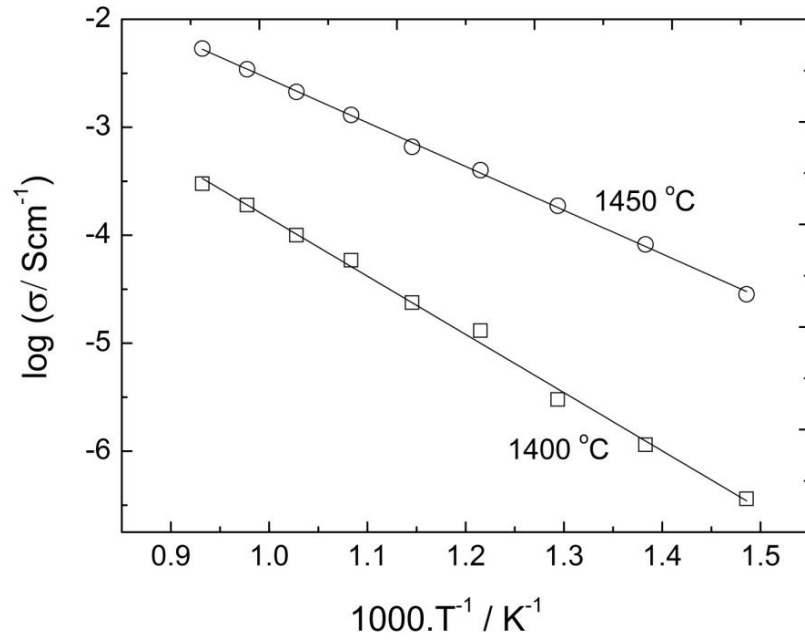
Os valores de condutividade total (medidas a 500 e 700 °C) em função da temperatura de sinterização são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Condutividade elétrica total (a 500 e 700 °C) e energias de ativação de cerâmicas de apatita.

Temperatura de sinterização	σ (500 °C) [S.cm ⁻¹]	σ (700 °C) [S.cm ⁻¹]	E _a [eV]
1400 °C	3,00 x 10 ⁻⁶	1,00 x 10 ⁻⁴	1,07
1450 °C	1,87 x 10 ⁻⁴	2,12 x 10 ⁻³	0,80

Para efeitos de comparação, o valor mais elevado medido a 700 °C ($\sigma = 2,12 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) neste trabalho é semelhante aos relatados por Tao e Irvine para amostras derivadas de um método sol-gel (σ na ordem de $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) [Tao, S. e Irvine, J.T.S. 2001] e por Chesnaud et al. [Chesnaud, A. et al. 2008] para amostras derivadas de um método de liofilização e convencionalmente sinterizadas a 1500 °C ($\sigma_{700 \text{ °C}} = 7,33 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). É bem conhecido que as condições de sinterização (temperatura e tempo de patamar) têm uma influência significativa sobre a condutividade total das cerâmicas. Portanto, otimizar esses parâmetros do processo pode ajudar a melhorar as propriedades elétricas de eletrólitos sólidos. Dentro da gama de temperatura investigada neste trabalho (400-800 °C), as condutividades seguem uma equação do tipo Arrhenius, como mostrado na Figura 4.7. A energia de ativação (E_a) para a condução elétrica em amostras sinterizadas a 1400 e 1450 °C, mostradas na Tabela 4.2, são de 1,07 e 0,80 eV, respectivamente, de acordo com a inclinação dos gráficos de Arrhenius (Figura 4.7). A ausência de curvatura aparente sugere que entre 400 e 800 °C há um único mecanismo de condução para a condutividade elétrica total.

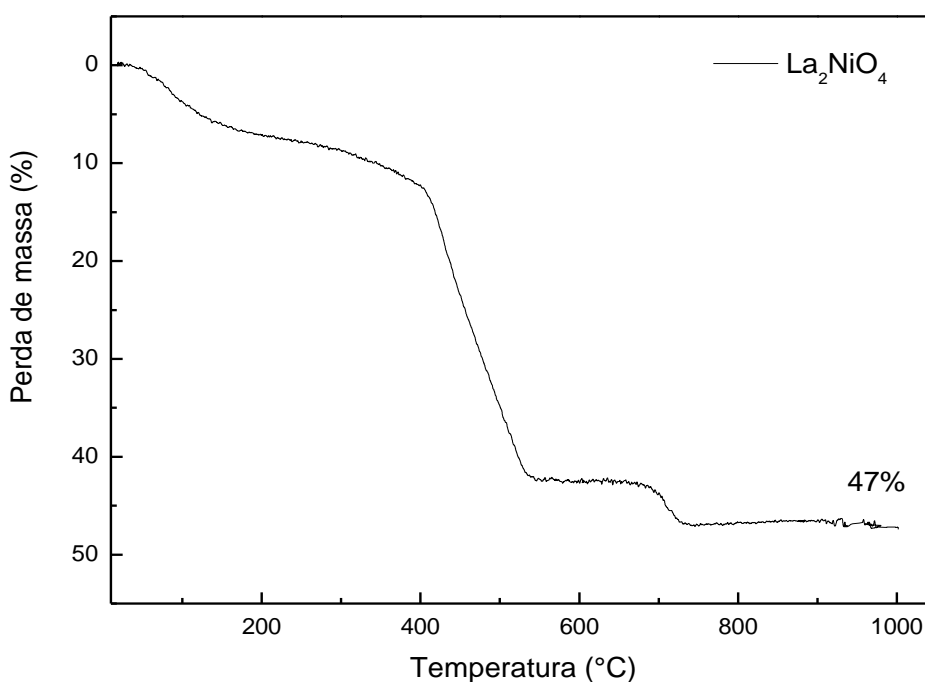
Figura 4.7. Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total de cerâmicas sinterizadas.



4.3 Caracterização do niquelato de lantânio

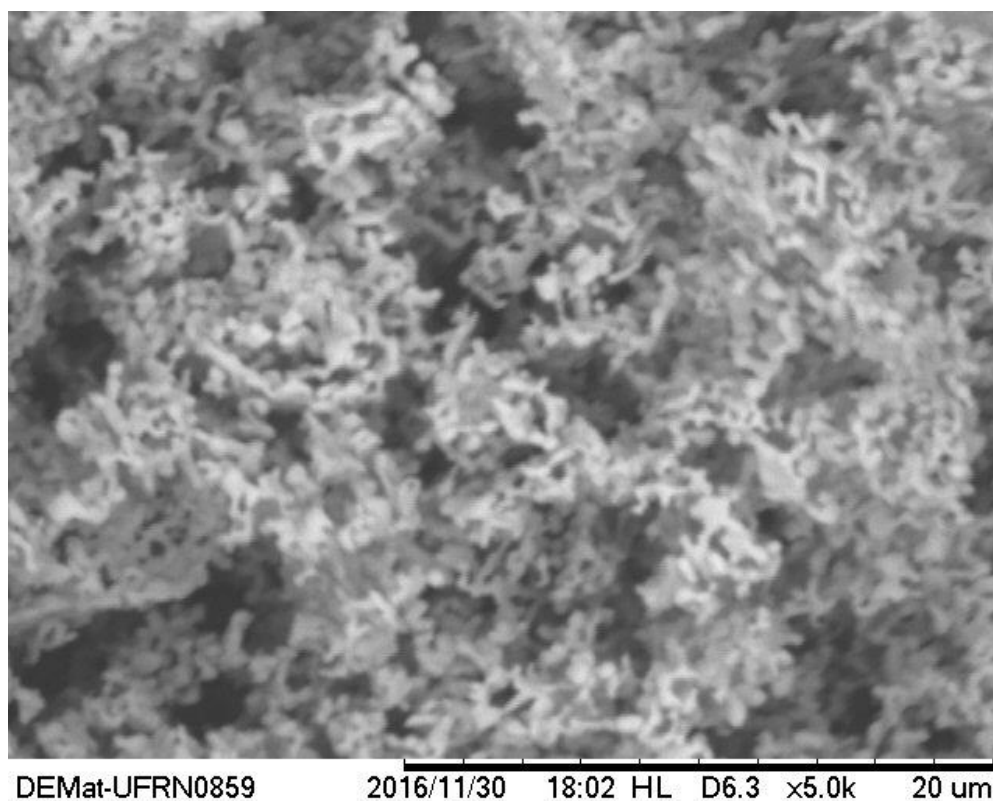
A Figura 4.8 mostra a curva de análise térmica do pó precursor do niquelato de lantânio sintetizado, após a secagem. A curva mostra que o material teve três eventos de perdas de massa. A primeira acontece a aproximadamente a 90 °C e é associada à eliminação de água adsorvida na superfície do pó. A segunda e significativa perda de massa ocorre entre 400 e 550 °C e ocorre devido à perda de matéria orgânica devido a pirólise do reagente orgânico, o ácido cítrico, e eliminação do nitrato. A terceira perda, aproximadamente a 700 °C, deve-se a decomposição de oxicarbonatos amorfos formados entre as temperaturas de 400 e 550 °C.

Figura 4.8. Curva da análise termogravimétrica do precursor do La_2NiO_4



A Figura 4.9 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do catodo calcinado a 1200 °C por 4h. Por apresentar um aumento de magnitude relativamente baixo não foi possível medir o tamanho das partículas. Mas é possível ver aglomerados de aproximadamente 1 micrometro. O mesmo ocorre para a Figura 4.11 que mostra a mistura dos pós calcinados a 1300 °C.

Figura 4.9. Imagem obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura do pó niquelato de lantânio calcinado.



Na Figura 4.10 é mostrado o difratograma de raios X da mistura dos pós, niquelato de lantânio e silicato de lantânio, como resultado para o teste de reatividade química entre os dois compostos. O DRX mostrou que não há nenhum produto de reação entre as fases, pelo menos não há nenhuma formação de fase até a temperatura que foi usada para sinterização do filme de catodo sobre a pastilha de eletrólito. Quando há interação química entre o material do eletrodo com o material do eletrólito a meia célula apresenta uma performance eletroquímica relativamente pobre inviabilizando o uso destes componentes em conjunto.

Figura 4.10. Difratomogramas de raios X da mistura de pós calcinado a 1300 °C por 4h.

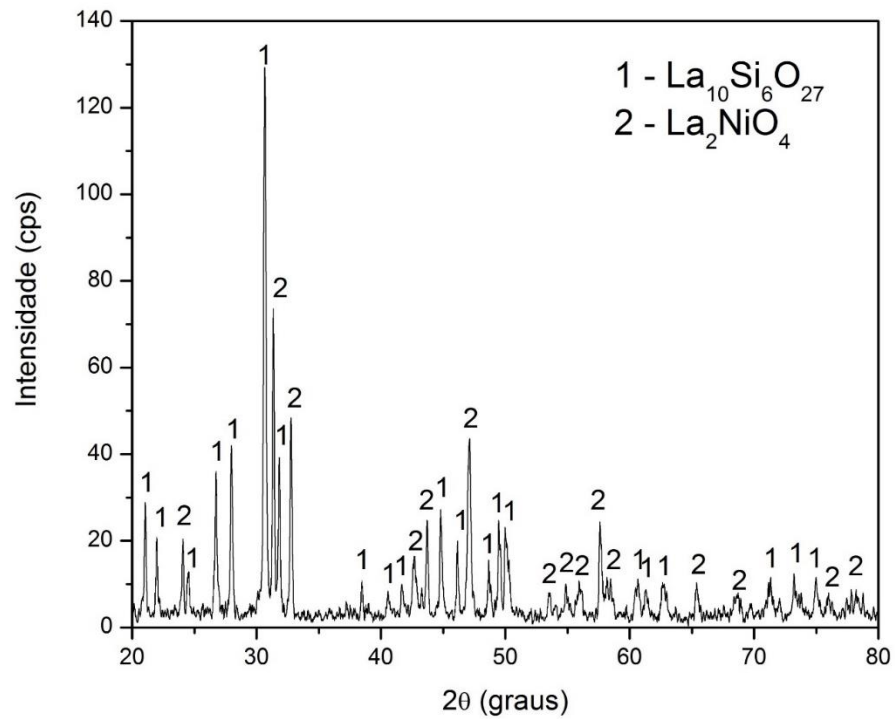
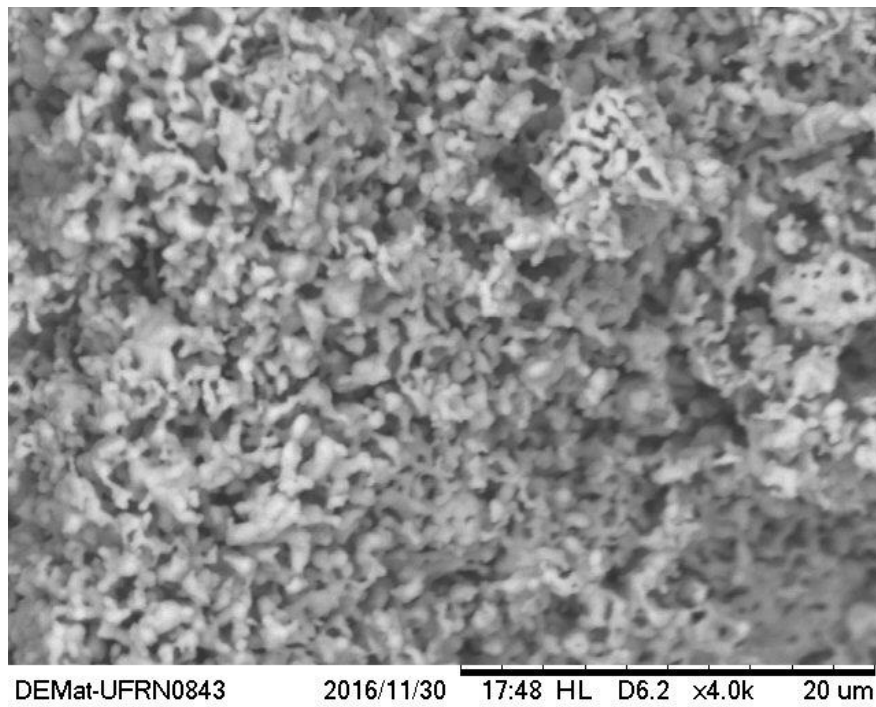
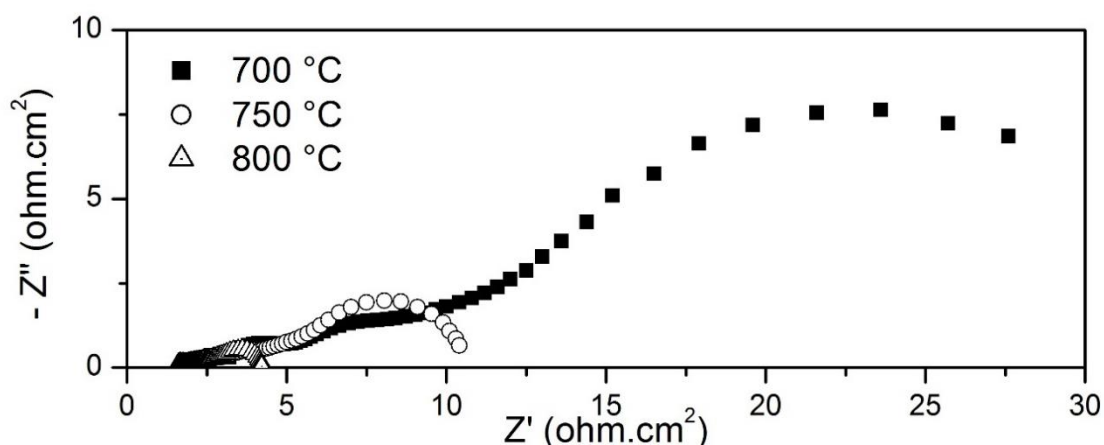


Figura 4.11. Imagem obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura da mistura dos pós calcinado a 1300 °C por 4h.



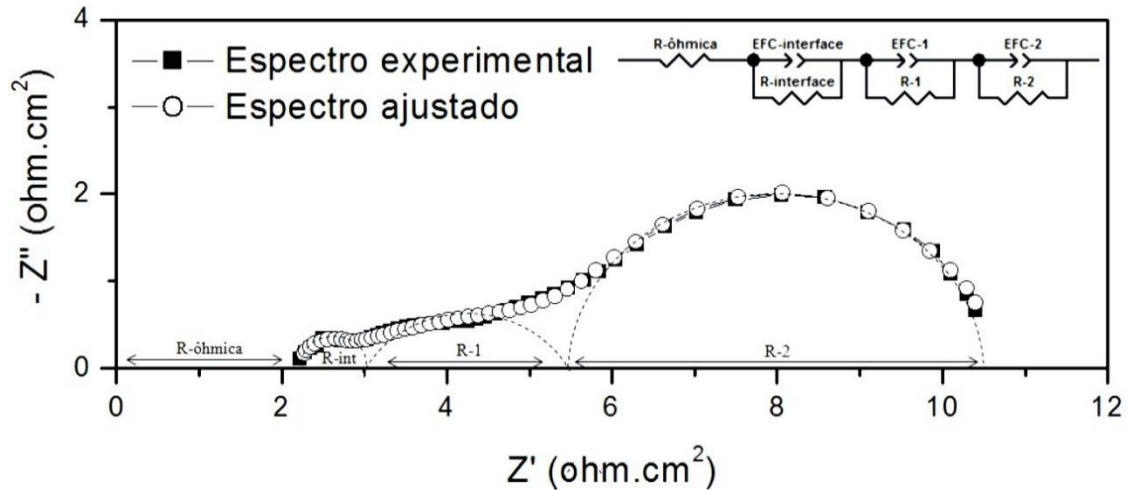
Espectros de impedância de células simétricas LNO/CGO/LNO obtidos em atmosfera de oxigênio entre 700 e 800 °C são apresentados na Figura 4.12. Os eixos das abscissas e das ordenadas correspondem às partes real e imaginária da impedância (expressos em ohm.cm^2), respectivamente, com os valores de frequência aumentando da direita para a esquerda. Em geral, os espectros apresentam três arcos de impedância abatidos, indicando que três processos eletroquímicos contribuem para a reação de redução de oxigênio (RRO) nos eletrodos de LNO preparados neste estudo. A amplitude dos espectros de impedância diminui com o aumento da temperatura de medida, como esperado para processos termicamente ativados.

Figura 4.12. Espectros de impedância de células simétricas LNO/CGO/LNO obtidos em oxigênio entre 700 e 800 °C.



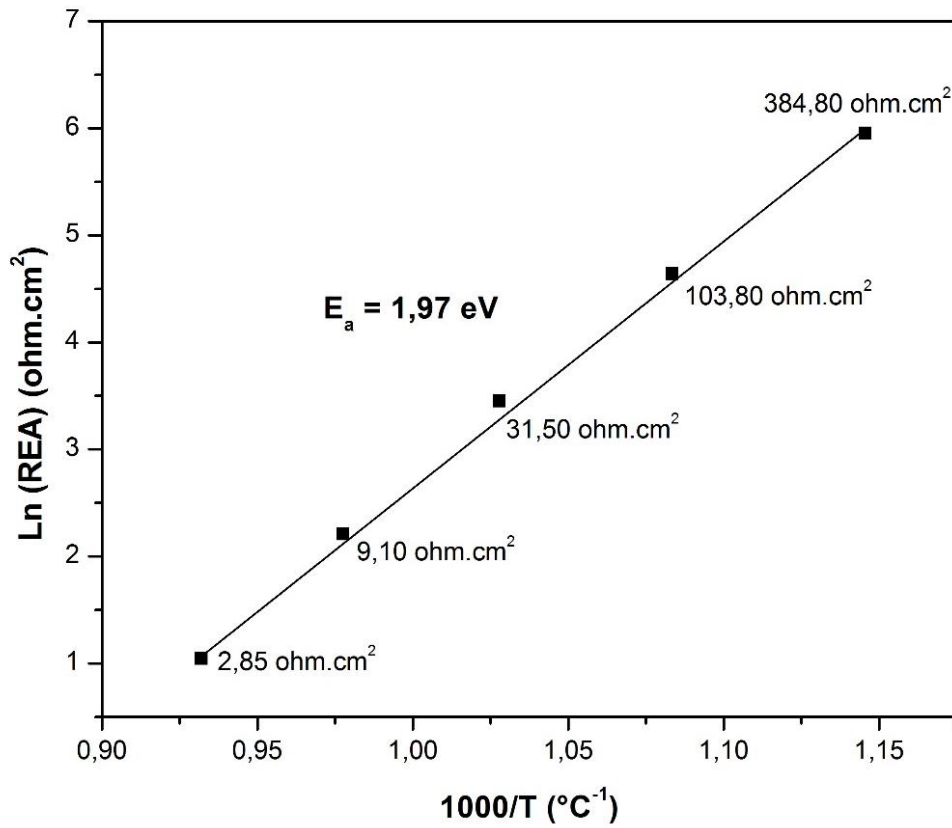
Os dados de impedância obtidos experimental foram satisfatoriamente ajustados ao circuito equivalente mostrado na Figura 4.13. Neste circuito, R_{ohmica} representa a resistência ôhmica principalmente originada do substrato de CGO e EFC é um elemento de fase constante (uma generalização de um capacitor) representando elementos capacitivos. As resistências $R_{\text{interface}}$, R_1 e R_2 estão associadas à difusão de íons de oxigênio através da interface eletrodo/substrato, difusão de oxigênio (transporte de massa) no eletrodo e reação de transferência de carga na superfície do eletrodo, respectivamente [Pérez-Coll, D. et al. 2008; Mauvy, F. et al., 2006].

Figura 4.13. Espectros experimental e ajustado para os dados de impedância obtidos a 750 °C. Ajuste feito usando elementos de resistência e elementos de fase constante.



Para a célula simétrica, a resistência total de eletrodos (R_{ele}) simetricamente opostos é encontrada somando-se os processos individuais de eletrodo ($R_{ele} = R_{interface} + R_1 + R_2$). Em função da geometria de célula simétrica, a Resistência Específica de Área (REA) é calculada a partir da resistência total do eletrodo (R_{ele}) e área do eletrodo (A), usando a expressão $REA = (R_{ele} \times A)/2$. A divisão por dois considera a contribuição dos dois eletrodos. O eletrodo de LNO preparado neste trabalho apresentou valores de REA (ex.: 2,85 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800 °C) compatíveis com eletrodos de mesma composição da literatura: 1,64 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ [Pérez-Coll, D. et al., 2008], 2,48 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ [Escudero, M.J. et al., 2007] e 4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800 °C [Hernández, A.M. et al., 2010]. A energia de ativação (E_a) para os processos associados com a reação de redução de oxigênio no eletrodo foi obtida assumindo um comportamento do tipo Arrhenius para o logaritmo neperiano dos valores de REA em função do inverso da temperatura absoluta. Como pode ser observado na Figura 4.14, E_a assume o valor de 1,97 eV no intervalo de temperatura entre 600 e 800 °C.

Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius das resistências específicas de área (REA) entre 600 e 800 °C.



A Tabela 4.3 apresenta um comparativo entre os valores de REA para diversos eletrodos de niquelado de lantânio (LNO). Estes valores indicam que os eletrodos preparados neste trabalho são potenciais candidatos para aplicação como catodos de células a combustível de óxido sólido.

Tabela 4.3. Comparativo do desempenho eletroquímico (REA medida a 800 °C) de diversos catodos de niquelato de lantânio.

Composição do catodo	Método de preparação do eletrodo	REA (ohm.cm ²)	Ref.
La ₂ NiO ₄	Síntese pelo método citrato e calcinação a 1250 °C por 4 h. Eletrodo sinterizado a 1300 °C por 4 h.	2,85	Este trabalho
	Síntese pelo método citrato e calcinação a 590 °C por 8 h. Eletrodo sinterizado a 1000 °C por 4 h.	1,64	[Pérez-Coll, D. 2008]
	Síntese pelo método citrato e calcinação a 590 °C por 8 h. Eletrodo sinterizado a 1000 °C por 4 h.	2,48	[Escudero, M.J. 2007]
	Síntese pelo método acetato-HMTA (hexametilenoctetramina) e calcinação a 950 °C por 6 h. Eletrodo sinterizado a 950 °C por 2 h.	~ 4,00	[Hernández, A.M. 2010]

V. Conclusões

5. Conclusões

No presente trabalho pós de silicato de lantânio e niquelato de lantânio foram sintetizados para funcionarem como eletrólito e catodo, respectivamente.

As características dos materiais particulados e sinterizados foram investigadas, destacando-se as seguintes conclusões:

- I. Pós de silicato de lantânio com estrutura apatita foram satisfatoriamente sintetizados por co-precipitação. Houve o aparecimento de uma fase secundária não desejada, seriam necessários testes eletroquímicos após sua eliminação para avaliar o quanto sua presença pode ter influenciado negativamente nas medidas de condutividade. O refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X indicou a obtenção de nanopós (cristalito menor que 100 nm) de silicato de lantânio mesmo após calcinação a 900 °C;
- II. As duas temperaturas (1400 e 1450 °C) usadas para sinterizar o silicato de lantânio é pelo menos 100 °C inferior à usada para pós de mesma composição obtidos por reação no estado sólido reportadas n/da literatura;
- III. O melhor desempenho elétrico (menor energia de ativação e maior condutividade elétrica total) do silicato de lantânio sinterizado a 1450 °C, em relação ao obtido a 1400 °C, pode ser devido a um menor teor da fase secundária La_2SiO_5 ;
- IV. O pó de niquelato de lantânio foi obtido sem fases secundárias pelo método do citrato. O teste de reatividade química deste com o eletrólito comprovou que as fases não reagem entre si até a temperatura máxima de 1300 °C e desta forma podem ser usados para construção de células unitárias;
- V. Eletrodos de niquelato de lantânio obtido por serigrafia tiveram resistência específica de área de 2,85 ohm.cm^2 a 800 °C em oxigênio, valor comparável ao de outros autores, o que sugere ser um bom candidato para aplicação como catodo de célula a combustível de óxido sólido.

Referências

Referências

Almeida, R.M. **Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas**. Instituto de ciências exatas da UFMG, Belo Horizonte, 2014.

Barsoukov, E. e Macdonald, J. R. **Impedance Spectroscopy**. 2a Edição ed. Canadá: John Wiley & Sons, 2005.

Béchade, E.; Julien, I.; Iwata, T.; Masson, O.; Thomas, P.; Champion, E. **Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte**. Journal of the European Ceramic Society Vol. 28, p. 2717-2724, 2008.

Besikiotis, V. **Development of gadolinia doped ceria electrolyte for it-sofc**. Dissertação, University of Twente, 2008.

Cabrelon, M.D.; Zauberas, R.T.; Boschi, A.O. **Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO₄ via reação em estado sólido**. Cerâmica Vol. 53, n° 325, São Paulo Jan./Mar. 2007.

Callister Júnior, W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**, 7 Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.

Carmo, J.R. do. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro**. Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

Célérier, S.; Laberty, C.; Ansart, F.; Lenormand, P.; Stevens, P. **New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite La_{9.33}Si₆O₂₆**. Ceramics International Vol. 32, p. 271-276, 2006.

Chen, Y.; Zhou, W.; Ding, D.; Liu, M.; Ciucci, F.; Tade, M.; Shao, Z. **Advances in Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Complex Oxides without Alkaline Earth Metal Elements**. Advanced Energy Materials Vol. 5, n° 18, 2015.

Chesnaud, A.; Dezanneau, G.; Estournès, C.; Bogicevic, C.; Karolak, F.; Geiger, S.; Geneste, G. **Influence of synthesis route and composition on electrical properties**

of $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ oxy-apatite compounds. Solid State Ionics Vol. 179, p. 1929-1939, 2008.

Chinaglia, D.L.; Gozzi, G.; Alfaro, R.A.M.; Hessel, R. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**. Revista Brasileira de Ensino de Física Vol. 30, nº 4, p. 1-9, 2008.

Daroukh, M.A.; Vashook, V.V.; Ullmann, H.; Tietz, F.; Raj, I.A. **Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal**. Solid State Ionics Vol. 158, p. 141-150, 2003.

Escudero, M.J.; Aguadero, A.; Alonso, J.A.; Daza, L. **A kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy**. Journal of Electroanalytical Chemistry Vol. 611, p. 107–116, 2007.

Esposito, V. e Traversa, E. **Design of electroceramics for solid oxides fuel cell applications: playing with ceria**. Journal of American Ceramic Society Vol. 91, nº4, p. 1037-1051, 2008.

Florio, D.Z.; Fonseca, F.C.; Muccillo, E.N.S.; Muccillo, R. **Materiais cerâmicos para células a combustível**. Cerâmica Vol. 50, nº 316, p. 275-290, 2004.

Fonseca, C. **Comparação Interlaboratorial de resultados analíticos - Análise dilatométrica: Uma ferramenta para teste de materiais**. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - Portugal. SPMet – 1º Encontro. 2004.

Fonseca, F.C. **Relação microestrutura-propriedade elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2001.

Fontaine, Marie-Laure; Laberty-Robert, C.; Barnabé, A.; Ansart, F.; Tailhades, P. **Synthesis of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides by polymeric route: non-stoichiometry control**. Ceramics International Vol. 30, nº 8, p. 2087–2098, 2004.

Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, **Office of Fossil Energy**, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, USA 2002.

Gorte, R.; Park, S.; Vohs, J.; Want, C. **Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell**. Advanced Materials Vol. 12, p. 1465-1469, 2000.

Grosso, R.L. **Densificação e condutividade elétrica da zircônia-escândia-céria**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2012.

Hernández, A.M.; Mogni, L.; Caneiro, A. **La₂NiO_{4+δ} as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes** *Journal of Power Sources* Vol. 35, p. 6031–6036, 2010.

Hildenbrand, N.; Nammensma, P.; Blank, D.H.A.; Bouwmeester, H.J.M.; Boukamp, B.A. **Influence of configuration and microstructure on performance of La₂NiO_{4+δ} intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes**. *Journal of Power Sources* Vol. 238, p. 442-453, 2013.

Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. **Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide**. *Solid State Ionics* Vol. 79, p. 147-151, 1995.

Islam, M.S.; Slater, P.R. **Solid-State Materials for Clean Energy: Insights from Atomic-Scale Modeling**. *MRS Bulletin* Vol. 34, p. 935-941, 2009.

Ivers-Tiffée, E.; Weber, A.; Herbstritt, D. **Materials and technologies for SOFC-components**. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 21, n° 10-11, p. 1805-1811, 2001.

Jiang, S.P.; Zhang, L.; He, H.Q.; Yap, R.K.; Xiang, Y. **Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells**. *Journal of Power Sources* Vol. 189, p. 972–981, 2009.

Kendrick, E.; Islam, M.S.; Slater, P.R. **Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties**. *Journal of Materials Chemistry* Vol. 17, p. 3104-3111, 2007.

Kharton V.V.; Viskup, A.P.; Naumovich, E.N.; Marques, F.M.B. **Oxygen ion transport in La₂NiO₄-based ceramics**. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 9, p. 2623-2629, 1999.

Kharton, V.V.; Marques, F.M.B.; Atkinson, A. **Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review**. *Solid State Ionics* Vol. 174, p. 135-149, 2004.

Kuo, Y.L.; Liang, Y.Y. **Assessment of thermochemically stable apatite La₁₀(SiO₄)₆O₃ as electrolyte for solid oxide fuel cells**. *Ceramics International* Vol. 38, p. 3955-3961, 2012.

Lee, Y. **Electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells** *Ceramics International* Vol. 41, p. 5984–5991, 2015.

León-Reina, L.; Martín-Sedeño, M.C.; Losilla, E.R.; Cabeza, A.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Marques, F.M.B.; Sheptyakov, D.V.; Aranda, M. A. G. **Crystalchemistry and Oxide Ion Conductivity in the Lanthanum Oxygermanate Apatite Series**. *Chemistry of Materials*. Vol. 15, p. 2099-2108, 2003.

Liu, T.; Xu, Y.; Li, Y.; Wang, Z.; Zhao, J. **Synthesis of La_2NiO_4 via a PVA-based route**. *Ceramics International* Vol. 37, n° 8, p. 3361-3364, 2011.

Maguire, E.; Gharbage, B.; Marques, F.M.B.; Labrincha, J.A. **Cathode materials for intermediate temperature SOFCs**. *Solid State Ionics* Vol. 127, n° 3-4, p. 329-335, 2000.

Marques, F.M.B.; Kharton, V.V.; Naumovich, E.N.; Shaula, A.L.; Kovalevsky, A.V.; Yarenchenko, A.A. **Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments** *Original Research Article*. *Solid State Ionics* Vol. 177, n° 19–25, p. 1697-1703, 2006.

Marrero-López, D.; Martín-Sedeño, M.C.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Núñez, P.; Aranda, M.A.G.; Ramos-Barrado, J.R. **Evaluation of apatite silicates as solid oxide fuel cell electrolytes**. *Journal of Power Sources*, Vol. 195, n° 9, p. 2496-2506, 2010.

Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Pérez-Coll, D.; Martín-Sedeño, M.C.; Núñez, P. **Applicability of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ materials as solid electrolyte for SOFCs**. *Solid State Ionics* Vol. 178, n° 23-24, p. 1366-1378, 2007.

Mauvy, F.; Lalanne, C.; Bassat, J.M.; Grenier, J.C.; Zhao, H.; Huo, L.H.; Stevens, P. **Electrode properties of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) AC Impedance and DC Polarization Studies**. *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 153, n° 8, p. A1547, 2006.

McEvoy, A. **Chapter.6 Anodes. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Editor: Kevin Kendall, Subhash C. Singhal. Science direct. 2003.

Mineshige, A.; Nakao, T.; Kobune, M.; Yazawa, T.; Yoshioka, H. **Electrical properties of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ -based oxides**. *Solid State Ionics* Vol. 179, p. 1009-1012, 2008.

Minh, N.Q.; Takahashi, T. **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**, Elsevier Science, Amsterdam (Netherlands), ISBN: 978-0-444-89568-4. 1995.

Misso, A.M.; Paiva, M.R.S.; Elias, D.R.; Yamagata, C. **Preparação e caracterização de pós de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ pelo método de sais fundidos e sol-gel modificado para aplicação em sofc.** 20° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville - SC, Brasil, 2012.

Muccillo, E.N.S. **Condutores de íons oxigênio – Uma breve revisão.** Cerâmica Vol. 54, p. 129-144, 2008.

Nakayama S.; Kageyama T.; Aono, H.; Sadaoka Y. **Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb).** Journal of Materials Chemistry Vol. 5, p. 1801-1805, 1995 (2).

Nakayama, S.; Aono, H.; Sadaoka Y. **Ionic Conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd and Dy).** Chemistry Letters Vol. 6, p. 431-432, 1995 (1).

Nakayama, S.; Aono, H.; Sadaoka, Y. **Ionic Conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = : La, Nd, Sm, Gd and Dy).** Chemistry Letters CL (Tokyo : Soc.), Vol. 24, n° 6, p. 431, 1995.

Nakayama, S.; Kageyama, T.; Aono, H.; Sadaoka, Y. **Ionic conductivity of lanthanoid silicates $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb).** Journal of Materials Chemistry, Vol. 5, p. 1801-1805, 1995 (2).

Nakayama, S.; Sakamoto, M. **Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy).** Journal of the European Ceramic Society Vol. 18, p. 1413-1418, 1998.

Nascimento, A.C. e Mohallem, N.D.S. **Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido.** Cerâmica, Vol. 55, n° 333, p. 46-52, 2009.

Panteix, P.J.; Julien, I.; Assollant, D.B.; Abelard, P. **Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC.** Materials Chemistry and Physics Vol. 95, p. 313-320, 2006.

Pecharsky, V.K. e Zavalij, P.Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, Second Edition, 2005

Pérez-Coll, D.; Aguadero, A.; Escudero, M.J.; Núñez, P.; Daza, L. **Optimization of the interface polarization of the La_2NiO_4 -based cathode working with the $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte system.** *Journal of Power Sources*, 178, n° 1, p. 151 – 162, 2008.

Rahaman, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**, Livro. Marcel Dekker Inc, 1995.

Savignat, S.B.; Lima, A.; Barthet, C.; Henry, A. **Elaboration and ionic conduction of apatite-type rare earth oxides.** *Proceedings of the Electrochemical Society*. Vol. 7, p. 372-378, 2003.

Shannon, R.D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.** *Acta Crystallographica*. A32, p. 751-767, 1976.

Shao, Z.; Zhou, W.; Zhu, Z. **Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.** *Progress in Materials Science* Vol. 57, p. 804–874, 2012.

Sidhpuria, K.; Tyagi, B.; Shaik, B.; Jasra, R.V. **ZrO₂–SiO₂ mixed oxides xerogel and aerogel as solid acid catalysts for solvent free isomerization of α -pinene and dehydration of 4-methyl-2-pentanol.** *Catalysis Letters* Vol. 141, p. 1164-1170, 2011.

Silva, M.A.; Alencar, M.G.F. de; Fiúza, R.P.; Boaventura, J.S. **Preparação e avaliação de célula a combustível do tipo PaCOS unitária com anodo a base de níquel e cobalto.** *Matéria (Rio J.)* Vol. 12, n° 1, Rio de Janeiro 2007.

Slater, P.R.; Sansom, J.E.H.; Tolchard, J.R. **Development of apatite-type oxide ion conductors.** *The Chemical Record* Vol. 4, p. 373-384, 2004.

Tao, S. e Irvine, J.T.S. **Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process.** *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, p. 1245-1258, 2001.

Tao, S.W.; Irvine, J.T.S. **Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials.** *Ionics* Vol. 6, p. 389-396, 2000.

Tyagi, B.; Sidhpuria, K.; Shaik, B.; Jasra, R.V. **Synthesis of Nano-Crystalline Zirconia using Sol-Gel and Precipitation techniques.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol. 45, p. 8643-8650, 2006

Villas-Bôas, L.A. **Nano céria dopada com gadolína: condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura**, Tese, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, 2013.

Wincewicz, K.C.; Cooper, J. S. **Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives**. Journal of Power Sources Vol. 140, n° 2, p. 280-296, 2005.

Woodward, H.K. **A performance based multi-process cost model for solid oxide fuel cells**, Dissertação de Mestrado, Worcester Polytechnic Institute, 2003.

Xua, Q.; Huanga, Duan-ping; Chena, W.; Leeb, Joong-hee; Wanga, H.; Yuana. Run-zhang. **Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic-ionic conduction properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type complex oxides** Scripta Materialia. Vol. 50, Issue 1, p. 165-170, January 2004.

Yao, H.C.; Wang, J.S.; Hu, D.G.; Li, J.F.; Lu, X.R.; Li, Z.J. **New approach to develop dense lanthanum silicate oxyapatite sintered ceramics with high conductivity**. Solid State Ionics Vol. 181, p. 41-47, 2010.

Zhang, L.; He, H.Q.; Wu, H.; Li, Chun-Zhu, Jiang, S.P. **Synthesis and characterization of doped $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26.5}$ (A=Ca,Sr,Ba) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route**. International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36, p. 6862-6874, 2011.

Zhao, K.; Wang, Ya-Ping; Chen, M.; Xu, Q.; Kim, Bok-Hee; Huang, Duan-Ping. **Electrochemical evaluation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells**. International Journal of hydrogen energy Vol. 39, p. 7120-7130, 2014.