

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M

**SÍNTESE DE MANGANITA DOPADA COM ESTRÔNCIO E COBALTITA DOPADA  
COM ANTIMÔNIO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

Diego Pereira Tarragó

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2012



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E MATERIAIS

**SÍNTESE DE MANGANITA DOPADA COM ESTRÔNCIO E COBALTITA DOPADA  
COM ANTIMÔNIO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

Dissertação desenvolvida no Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: ciência e tecnologia de materiais.

Aluno: Diego Pereira Tarragó

Orientador: Dra. Vânia Caldas de Sousa

Co-orientador: Dra. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre

2012

*Às pessoas que acreditam.*

*“Ainda que seja presidente de doudas academias e tenha na mente toda a ciência celeste e o resultado de todos os laboratórios e observatórios do mundo, o homem que não sabe assombrar-se e admirar-se não é mais que um par de lunetas, por trás dos quais existem olhos.”*

*Thomas Carlyle*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente e acima de tudo a Deus, por se fazer presente em minha vida. Sou muito grato pelo alento.

Aos meus pais, Vicente Paulo e Flávia Maria. Reconheço a importância da confiança que têm em mim, pois sei que brota da mais honesta fonte, o amor; minha gratidão sincera por acreditarem em mim e nos meus sonhos. Sou muito grato a minha irmã Júlia, que foi o mestre que me ensinou as lições mais difíceis de serem aprendidas. Amo muito vocês.

À minha namorada e companheira Julia que com muito carinho e amor soube me compreender e me apoiar. Tu foste muito importante para a conclusão deste trabalho, muitas horas em que me dediquei aqui foram decorrentes de conversas contigo que me fizeram “abrir os olhos”! Te amo.

À família Pereira pelo convívio íntimo que sempre tivemos o que faz me sentir muito próximo de cada um de vocês e tê-los todos como grandes amigos. Ao meu avô Paulo Henrique pelo exemplo mor de espontaneidade e alegria, memórias incríveis tenho de momentos contigo. À família Tarragó pelos sempre honestos momentos de família que desfrutamos e também pelo afeto com o qual sempre nos tratamos.

À minha orientadora e amiga professora Vânia por sua contribuição intelectual neste trabalho e que com sua paciência e dedicação soube contornar minhas debilidades me mostrando o caminho a seguir nestes últimos dois anos.

À minha co-orientadora professora Célia por sua amizade e por despejar seu conhecimento como um raio, tornando nossas conversas fascinantes.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e Materiais pelo ensino de qualidade e disponibilização da ótima infraestrutura tanto para a execução deste trabalho quanto para a manutenção de um bom ambiente de trabalho.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

Aos bolsistas de iniciação científica Gabriel, Lidiane e Maiara por terem executado com empenho as tarefas práticas indispensáveis para o desenvolvimento deste projeto.

Aos coordenadores e amigos do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas pelo companheirismo e a boa lida com as adversidades que surgem no dia-a-dia.

À colaboração e parceria do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) e do Centro de Microscopia Eletrônica (CME). Grato aos colegas pesquisadores que me ensinaram e ajudaram a utilizar os equipamentos e ferramentas para execução das caracterizações dos materiais feitas neste trabalho. Especialmente a Antônio S. Takimi, pela amizade e grande auxílio nas caracterizações por raios-X.

À parceira desenvolvida com a equipe espanhola de Madri do *Instituto de Ceramica y Vidrio* (ICV), em especial ao Dr. José Ramón Jurado Egea: *un fuerte abrazo para ti, Pepito! Dale Grêmio y Real!!!*

Finalmente, quero agradecer com ênfase aos meus grandes e verdadeiros amigos!

## RESUMO

A grande variedade de propriedades dos óxidos com estrutura perovskita permite sua aplicação em diversas áreas da tecnologia. Em especial, as propriedades eletroquímicas e a estabilidade térmica de alguns destes compostos faz destes materiais os mais usados em cátodos de dispositivos para geração de energia como as células a combustível de óxido sólido (SOFC). As SOFC são dispositivos que podem atingir altas eficiências na conversão de energia elétrica e são passíveis de utilização na geração de energia sustentável e distribuída. Para estas células, as perovskitas compostas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) preenche a maioria dos requisitos para aplicação como cátodos da SOFC. Nas células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC) há a possibilidade de construir a célula com filmes finos dos materiais cerâmicos suportados em um interconector metálico. No entanto, para os cátodos das IT-SOFC as manganitas não possuem bom desempenho eletroquímico devido à menor temperatura de operação do dispositivo, sendo necessário o desenvolvimento de condutores mistos para aumentar os sítios reativos para reação de redução do  $O_2$ . Assim, o desenvolvimento de cátodos utilizando a perovskita cobaltita de estrôncio dopada com antimônio (SCS) tem sido proposto para esta aplicação. Portanto, a execução deste trabalho visou à obtenção tanto da LSM quanto da SCS que são materiais para SOFC e IT-SOFC, respectivamente. A LSM também foi avaliada frente a condições de processamento e sinterização. Os pós de LSM foram obtidos através da síntese por combustão, variando a quantidade e tipo de combustível atentando aos aspectos morfológicos resultantes dos parâmetros selecionados. O método de sol-gel foi testado para obtenção da LSM, para fins comparativos. O método de combustão também foi utilizado para obter a SCS, observando a influência do tempo de calcinação sobre a formação das fases. Os pós das manganitas que apresentaram as características mais promissoras foram depositados sobre substratos densos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), na forma de filmes finos pela técnica de *dip coating*. A perovskita LSM pôde ser obtida de forma monofásica após calcinação e o resultado final da formação da estrutura romboédrica não foi alterado em função do excesso e do tipo de combustível ou do método de síntese utilizado. Agregados com morfologia distinta, formados por

partículas nanocristalinas com tamanho médio de aproximadamente 30 nm, foram observados quando a sacarose foi utilizada como combustível e também quando misturada na solução precursora com ureia, formando cristalitos com tamanho médio próximo a 20 nm. A sacarose também promoveu a obtenção do pó de maior área superficial específica (34,9 m<sup>2</sup>/g) que apresentou taxas de sinterização mais elevadas que os outros pós. As deposições da LSM sobre a YSZ formou filmes contínuos quando os substratos utilizados possuíam rugosidade intermediária e também quando as deposições iniciais foram feitas utilizando baixas velocidades de retirada do banho. O uso de uma solução à base de água destilada com alto teor de ligantes promoveu a obtenção de um filme fino de 3 µm e com uma microestrutura porosa. A síntese por combustão também possibilitou a obtenção da perovskita SCS, no entanto após 6 horas de calcinação o pó ainda apresentou fases secundárias e maiores tempos podem ser necessários para a obtenção de um material monofásico. O alto calor da síntese do pó de SCS formou agregados densos, porém nanocristalinos.

Palavras-chave: LSM; SCS; perovskita; cátodo; SOFC; IT-SOFC; síntese por combustão; *dip coating*.

## **ABSTRACT**

The great variety of properties of oxides with the perovskite structure allows their application in several fields of technology. Specially, the electrochemical properties and the thermal stability of some of these compounds make these materials the most used in devices for energy generation such as the solid oxide fuel cells (SOFC). SOFC's are devices that reach high efficiencies in the conversion of electric energy and are likely to be used in sustainable and distributed energy generation. For these cells, perovskites composed by strontium doped lanthanum manganites (LSM) is the material that fits most of requirements for the application in SOFC's cathodes. In the intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) there is the possibility to build a cell with thin ceramic films supported in a metallic interconnector. However, for IT-SOFC's cathodes, LSM no longer has a good electrochemical performance due to the device's lower operating temperatures, being necessary the development of mixed conductors to increase the amount of reactive sites for the reduction of O<sub>2</sub>. In this context, the development of cathodes based on antimony doped strontium cobaltites (SCS) perovskites is being proposed for this application. This work was executed looking for the obtaining of LSM, a material for SOFC cathodes, and to evaluate its behavior against processing conditions; and for the obtaining of SCS, a material for IT-SOFC cathodes. LSM powders were obtained by combustion synthesis, varying the amount and type of fuel, and observing the resulting morphological aspect conferred by the selected parameters. For comparison, the obtaining of LSM powders was carried out via the sol-gel method. The combustion method was also used for the obtaining of SCS, watching for the calcination time. LSM powders were processed and powder with most promising characteristics was used in dispersions for dip coating of dense YSZ substrates. The LSM perovskite was obtained as a single phase powder after calcination without influence of the fuel excess, fuel type or synthesis method, in the final formation of the rhombohedral structure. Aggregates with distinct morphology, formed by nanocrystalline particles with average size around 30 nm, were observed when sucrose was used as fuel and also when mixed with urea in the precursor solution, which formed crystallites with average size near 20 nm. The use of sucrose also promoted the obtaining of the powder with the higher specific surface area (34,9 m<sup>2</sup>/g) which presented sintering

rates higher than the other powders. When not too rough, the YSZ substrates had more continuous films formed in its surface and also when the first depositions were made with the substrates slowly emerging from the bath. The use of a solution based on distilled water with higher amount of binder, promoted the obtaining of films as thin as 3  $\mu\text{m}$  and with a porous microstructure. Combustion synthesis also led to the obtaining of the SCS perovskite, however after 6 hours calcination the powder still presented secondary phases and longer calcination periods may be necessary for the obtaining of a single phase material. The high heat of the SCS synthesis reaction formed dense, yet nanocrystalline aggregates.

Keywords: LSM; SCS; perovskite; cathode; SOFC; IT-SOFC; combustion synthesis; dip coating.

## **PUBLICAÇÕES**

TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Síntese e caracterização de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1$ ) visando sua aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC). In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão/SP, Anais, p.1613, 2010.

TARRAGÓ, D.P.; BURRIEL, B.M.; MARTIN, E.C.; EGEA, J.R.J.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Sintering and electrical properties of strontium-doped lanthanum manganite. In: **5<sup>th</sup> International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells**, Campinas/SP, *Proceedings*, p.188, 2010.

FALCADE, T.; TARRAGÓ, D.P.; HALMENSCHLAGER, C.M.; SOUSA, V.C.; OLIVEIRA, C.T.; MALFATTI, C.F. Elaboration of yttria-stabilized zirconia films on porous substrates. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p.707, 2010.

TARRAGÓ, D.P.; HAESER, G.S.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Análise comparativa da síntese de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  via sol-gel e via reação por combustão. In: **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Porto de Galinhas/PE, Anais p.1934, 2011.

HALMENSCHLAGER, C.M.; ANDRADE, M.J.; TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F. Nanostructured Materials for Energy Applications. In: BERGMANN, C.P.; ANDRADE, M.J. (Eds.). **Nanostructured Materials for Engineering Applications**, Berlim, Springer-Verlag, ed.1, p.57, 2011.

TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Combustion synthesis of LSM powders from a precursor solution with mixed fuels. In: **8<sup>th</sup> International Latin-American Conference on Powder Technology**, Florianópolis/SC, Anais p.1846, 2011.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IX</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b> .....	<b>XI</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>XII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>XIX</b>
<b>SÍMBOLOS</b> .....	<b>XXI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
<b>3.1 A estrutura tipo perovskita</b> .....	<b>5</b>
<b>3.2 Células a combustível</b> .....	<b>7</b>
3.2.1 Histórico.....	7
3.2.2 Princípios de funcionamento e operação.....	9
3.2.3 Tipos de células.....	14
3.2.4 Células a combustível do tipo óxido sólido.....	17
<b>3.3 Cátodos para SOFC e IT-SOFC</b> .....	<b>23</b>
3.3.1 Perovskitas de LSM e SCS.....	25
3.3.2 Cátodos nanoestruturados.....	26
<b>3.4 Síntese e processamento de cátodos para SOFC e IT-SOFC</b> .....	<b>28</b>
3.4.1 Síntese por combustão de solução.....	30
3.4.2 Deposição de filmes finos por <i>dip coating</i> .....	32
	XII

<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 Síntese dos pós .....</b>	<b>36</b>
4.2.1 Síntese da LSM .....	37
4.2.2 Síntese da SCS .....	40
<b>4.3 Processamento dos pós .....</b>	<b>43</b>
4.3.1 Conformação e sinterização .....	43
4.3.2 Deposição dos filmes finos de LSM .....	44
<b>4.4 Caracterização dos materiais.....</b>	<b>46</b>
4.4.1 Difração de raios-x.....	46
4.4.2 Técnica de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller.....	47
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	47
4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	47
4.4.5 Microscopia de calefação .....	48
4.4.1 Densidade aparente e retração volumétrica.....	48
4.4.2 Perfilometria .....	49
4.4.1 Viscosidade aparente .....	49
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1 Caracterização das manganitas de lantânio .....</b>	<b>50</b>
5.1.1 Influência do excesso de combustível.....	50
5.1.2 Influência do tipo de combustível.....	54
5.1.3 Influência da mistura dos combustíveis .....	58
5.1.4 Comparativo com o método sol-gel.....	64
5.1.5 Sinterabilidade dos pós .....	69
<b>5.2 Caracterização dos corpos sinterizados .....</b>	<b>71</b>
5.2.1 Manganitas de lantânio .....	71
5.2.2 Substratos de YSZ .....	73

<b>5.3 Viscosidade aparente das dispersões .....</b>	<b>75</b>
<b>5.4 Microestrutura dos filmes de LSM.....</b>	<b>76</b>
<b>5.5 Caracterização da cobaltita de estrôncio .....</b>	<b>81</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>89</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Posição dos íons em uma estrutura perovskita cúbica ideal [6].....	5
Figura 2: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária [27]. .....	9
Figura 3: Queda de potencial de uma célula a combustível em operação [adaptado de 10,29]. .....	13
Figura 4: Esquema de uma SOFC operando com H <sub>2</sub> [35].....	18
Figura 5: Representação esquemática da obtenção do filme a partir do processo de <i>dip coating</i> [118].....	33
Figura 6: Rotas de síntese por combustão dos pós de LSM.....	38
Figura 7: Principais etapas da evolução da solução precursora até sua combustão para síntese dos pós de LSM. ....	39
Figura 8: Fluxograma da síntese de LSM via sol-gel. ....	40
Figura 9: Rotas de síntese por combustão dos pós de SCS.....	41
Figura 10: Comportamento da solução precursora até a reação de síntese da SCS, destacando suas quatro principais etapas. ....	42
Figura 11: Fluxograma da compactação e sinterização dos pós obtidos. ....	43
Figura 12: Procedimento de preparação das suspensões para <i>dip coating</i> e sua nomenclatura de acordo com a rota. ....	45
Figura 13: Aspecto dos pós obtidos no balão volumétrico de 1 litro, logo após as sínteses por reação de combustão.....	50
Figura 14: Padrões de DRX gerados pelas amostras LSM 2U e LSM 4U antes da calcinação. .	51
Figura 15: Padrões de DRX da LSM 2U e da LSM 4U após a calcinação a 750°C. ....	52
Figura 16: Micrografias de MEV dos pós LSM 2U e LSM 4U como obtidos.....	53
Figura 17: Micrografias de MET das amostras como obtidas de LSM 2U e LSM 4U.....	54
Figura 18: Padrões de DRX da amostra LSM 2S como obtido da síntese e após a calcinação a 750°C.....	55
Figura 19: Micrografias de MEV do pó LSM 2S como obtido da síntese e após a calcinação. .	56
Figura 20: Micrografias de MET do pó LSM 2S como obtido da síntese com sacarose. ....	57
Figura 21: Micrografias de MET do pó LSM 2S após a calcinação.....	58

Figura 22: Padrões de DRX do pó LSM 2U1S como obtido da síntese e após a calcinação a 750°C.....	59
Figura 23: Micrografias de MEV da amostra LSM 2U1S como obtida da síntese e após a calcinação.....	60
Figura 24: Micrografias de MET do pó LSM 2U1S antes a após a calcinação a 750°C e sua comparação com a LSM obtido com ureia (LSM 4U) e sacarose (LSM 2S) separadamente. ..	62
Figura 25: Micrografias de MET do pó LSM 2U1S após a calcinação.....	63
Figura 26: Micrografias de MET do pó LSM 2U1S antes e após a calcinação.....	64
Figura 27: Padrão de DRX do pó LSM SG, obtido por sol-gel.....	65
Figura 28: Micrografias de MEV do pó LSM SG, obtido via sol-gel.....	66
Figura 29: Micrografias de MET da amostra LSM SG, obtida por sol-gel.....	67
Figura 30: Curvas de distribuição do tamanho de partículas feita através das micrografias de MET.....	68
Figura 31: Curvas obtidas na microscopia de calefação da deformação dos pós LSM 2S e LSM 4U em função da temperatura.....	69
Figura 32: Imagens da seção transversal das amostras dos pós LSM 2S e LSM 4U em diferentes temperaturas durante o ensaio no microscópio de calefação.....	70
Figura 33: Variação da porosidade aparente das diferentes manganitas com o aumento da temperatura de sinterização.....	71
Figura 34: Retração volumétrica dos corpos sinterizados em diferentes temperaturas.....	73
Figura 35: Curva obtida no microscópio de calefação do pó comercial de YSZ.....	74
Figura 36: Rugosidade (Ra) dos substratos de YSZ, sem modificação da superfície (N) e com o lixamento em grana 600 ou 280.....	74
Figura 37: Imagens 3D da superfície dos substratos testados, obtidas por perfilometria.....	75
Figura 38: Micrografias de MEV dos filmes depositados com a solução A sobre os substratos de diferentes rugosidades: D1 lixado em grana 280 e D2 lixado em grana 600.....	77
Figura 39: Seção de fratura dos filmes depositados sobre os substratos lixados em grana 600 por <i>dip coating</i> com velocidades de retirada de 60, 80 e 100 mm/min para as amostras D3 (solução A) e D5 (solução B) e de 20, 40, 60 e 80 mm/min para as amostras D4 (solução A) e D6 (solução B).....	79

Figura 40: Micrografias de topo dos filmes depositados sobre os substratos lixados em grana 600 por <i>dip coating</i> com velocidades de retirada de 60, 80 e 100 mm/min para as amostras D3 (solução A) e D5 (solução B) e de 20, 40, 60 e 80 mm/min para as amostras D4 (solução A) e D6 (solução B). .....	80
Figura 41: Micrografia de MEV de topo das amostras D2 e D6. ....	81
Figura 42: Padrões de DRX dos pós de SCS como obtido, após calcinação por 3 horas e após calcinação por 6 horas. Os picos assinalados com (?) são de fases não identificadas. ....	82
Figura 43: Micrografias de MEV do pó SCS como obtido da síntese. ....	84
Figura 44: Micrografias de MET do pó SCS como obtido da síntese. ....	85
Figura 45: Distribuição do tamanho de partículas do pó SCS através das micrografias de MET. ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações das células a combustível [34]. .....	15
Tabela 2: Características dos principais tipos de células a combustível [adaptado de 11,26].	16
Tabela 3: Vantagens e desvantagens das diferentes células a combustível [adaptado de 10,11]. .....	16
Tabela 4: Componentes das SOFC, suas principais funções e materiais [adaptado de 36,37,38]. .....	19
Tabela 5: Principais configurações de montagem das SOFC [adaptado de 10,11,39,40]. .....	20
Tabela 6: Matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho. ....	35
Tabela 7: Nomenclatura dos pós sintetizados pelas diferentes rotas. ....	42
Tabela 8: Nomenclatura das amostras com relação ao substrato utilizado, tipo de solução, quantidade de banhos e velocidades de retirada dos mesmos. ....	46
Tabela 9: Estruturas atômicas resultantes dos pós como obtidos e após a calcinação. ....	65
Tabela 10: Tamanhos das partículas medidas por TEM e dos cristalitos através da equação de Scherrer. ....	68
Tabela 11: Resultados da perfilometria em termos de $R_y$ e $R_z$ dos substratos analisados. ...	75
Tabela 12: Viscosidade aparente das dispersões usadas no <i>dip coating</i> . ....	76
Tabela 13: Parâmetros de deposição e espessura dos filmes obtidos nas amostras que foram lixadas em grana 600. ....	78

## **ABREVIATURAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BSCF	Ferrita de bário dopada com estrôncio e cobalto
CFC	Cúbica de face centrada
DEFC	<i>Direct ethanol fuel cell</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i>
DRX	Difração de raios-x
EIC	Espectroscopia de impedância complexa
Eq.	Equação
GBCO	Cobaltita de bário gadolínio
GDC	Óxido de cério dopado com gálio
ICDD	<i>International centre for diffraction data</i>
IT-SOFC	<i>Intermediate temperature solid oxide fuel cell</i>
LNf	Niquelato de lantânio dopado com ferro
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	<i>Mixed ionic and electronic conductor</i>
NDSC	Cobaltita de bário neodímio dopada com estrôncio

OCV	<i>Open circuit voltage</i>
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i>
PTFE	Poli-tetra-fluor-etileno
PVB	Poli-vinil-butiral
PVP	Poli-vinil-pirrolidona
RF	Rádio freqüência
SCS	Cobaltita de estrôncio dopada com antimônio
SDC	Óxido de cério dopado com samário
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
SSC	Cobaltita de samário dopada com estrôncio
TPB	<i>Triple phase boundary</i>
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria

## SÍMBOLOS

$\Delta\bar{g}_f$	energia livre de Gibbs específica molar de formação
$\Delta\bar{h}_f$	entalpia específica molar de formação
$\phi_e$	composição estequiométrica elementar
$\eta_{\text{máx}}$	eficiência máxima
0D	zero dimensões
1D	uma dimensão
2D	duas dimensões
$A^{3+}B^{3+}O_3$	perovskita formada por cátions trivalentes
$Ba_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$	ferrita de bário dopada com estrôncio e ferro
$C_2H_6O_2$	etilenoglicol
$C_3H_8O$	álcool isopropílico (isopropanol)
$C^{4+}$	carbono tetravalente
$C_6H_8O_7$	ácido cítrico
$(C_6H_9NO)_n$	polivinilpirrolidona
$(C_8H_{14}O_2)_n$	polivinilbutiral
$C_{11}H_{22}O_{11}$	sacarose
$CeO_2$	óxido de cério
$CH_4$	metano
$CO$	monóxido de carbono
$CO_2$	gás carbônico
$CO_3^{2-}$	ânion carbonato
$Co_3O_4$	óxido de cobalto

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	nitrato de cobalto (hexa-hidratado)
$\text{CoO}(\text{OH})$	óxi-hidróxido de cobalto
E	potencial
$E^0$	potencial padrão
$e^-$	elétron
F	constante de Faraday
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$	cobaltita de bário gadolínio
$\text{H}^+$	cátion hidrogênio
$\text{H}_2$	gás hidrogênio
$\text{H}_2\text{O}$	água
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	manganita de lantânio dopada com 10% de estrôncio
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	ferrita de lantânio dopada com estrôncio e ferro
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	manganita de lantânio dopada com estrôncio
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	óxi-carbonato de lantânio
$\text{LaMnO}_3$	manganita de lantânio
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	niquelato de lantânio dopado com ferro
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	nittrato de lantânio (hexa-hidratado)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	zirconato de lantânio
ln	logaritmo natural
$\text{Mn}^{2+}$	cátion manganês bivalente
$\text{Mn}^{3+}$	cátion manganês trivalente
$\text{Mn}^{4+}$	cátion manganês tetravalente
$\text{MnCO}_3$	carbonato de manganês
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	nittrato de manganês (tetra-hidratado)

$N_2$	gás nitrogênio
NaOH	hidróxido de potássio
$NdBa_{1-x}Sr_xCoO_{5+\delta}$	cobaltita de bário neodímio dopada com estrôncio
$(NH_2)_2CO$	ureia
$NH_4NO_3$	nitrato de amônio
$O_2$	gás oxigênio
$O^{2-}$	ânion oxigênio bivalente
P	pressão parcial
R	constante universal dos gases
Ra	média aritmética dos afastamentos do perfil de rugosidade
Rms	rugosidade quadrática média
Ry	distância vertical entre o pico mais e o vale mais profundo
$Sb_2O_3$	tri-óxido de antimônio
$Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$	cobaltita de samário dopada com estrôncio
$Sr^{2+}$	cátion estrôncio bivalente
$SrCo_{0,9}Sb_{0,1}O_{3-\delta}$	cobaltita de estrôncio dopada com 10% de antimônio
$SrCo_{1-x}Sb_xO_{3-\delta}$	cobaltita de estrôncio dopada com antimônio
$SrCoO_3$	cobaltita de estrôncio
$SrCO_3$	carbonato de estrôncio
$Sr(NO_3)_2$	nitrato de estrôncio
$SrZrO_3$	zirconato de estrôncio
T	temperatura
$TiO_2$	óxido de titânio
z	número de elétrons

$Zr_2O_3-8\%Y_2O_3$

zircônia estabilizada com ítria

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio-ambiente tem base em diversos estudos científicos e na própria experiência humana, que sente gradativamente as mudanças climáticas, levando a discussões em nível mundial através de encontros e conferências, onde o tema de geração de energia é amplamente abordado. A demanda energética mundial cresce constantemente não apenas devido ao desenvolvimento industrial, como também pelo crescimento populacional. Dessa forma, a busca pela geração de energia limpa e eficiente tem sido cada vez mais importante, sendo a energia um dos principais fatores que devem ser considerados no desenvolvimento sustentável [1]. A energia que em sua produção e consumo, possui o mínimo de impactos negativos na saúde humana, no funcionamento dos ecossistemas e no meio-ambiente global como um todo é considerada energia sustentável [2]. Assim, em resposta à necessidade crítica de fontes de energia mais limpas, algumas soluções potenciais são a diminuição de emissões gasosas oriundas da queima de combustíveis fósseis e o desenvolvimento de novos dispositivos geradores que sejam mais eficientes.

Outro importante fator que motiva o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos é a modificação da matriz energética mundial que se baseia em grandes usinas de força gerando energia para vastas áreas utilizando milhares de quilômetros de linhas de transmissão para abastecer os grandes conglomerados humanos, que estão geralmente longes das usinas, o que torna o sistema vulnerável. A geração da energia próxima ou no próprio local de consumo, a geração distribuída, é uma alternativa viável que visa também diminuir as grandes perdas de energia que ocorrem quando é necessário percorrer longas distâncias [3]. No Brasil, a maior parte da energia elétrica é gerada a partir de usinas hidroelétricas, que representam 71,2% da produção nacional, enquanto 26,2% são de usinas termoelétricas e 1,8% de usinas nucleares, sendo o tipo mais representativo de geração de energia sustentável e distribuída, a eólica que fornece apenas 0,8% [4].

O desenvolvimento de materiais cerâmicos com estrutura perovskita e o estudo de suas propriedades são de grande interesse tecnológico devido à variedade de compostos que podem ser sintetizados nesta estrutura, ampliando sua área de atuação, destacando-se a área de energia. A combinação de diferentes

cátions nas perovskitas permite a manipulação de suas propriedades através de modificações na estequiometria, valência dos átomos e número de vacâncias [5,6]. A atividade catalítica e a condutividade eletrônica ou mista das perovskitas possibilita sua utilização em dispositivos geradores de energia como as células a combustível, pois também podem ser compatíveis química e fisicamente com os outros componentes da célula. Estas propriedades eletroquímicas podem ser bastante otimizadas em altas temperaturas o que torna importante sua estabilidade térmica [7,8].

As células a combustível são dispositivos em desenvolvimento de boa eficiência e baixa emissão de poluentes que, embora ainda não estejam amadurecidas comercialmente, possuem potencial para geração de energia limpa e sustentável. Dentre os diferentes tipos de células a combustível existentes, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) são as que possuem maior potencial para geração estacionária de energia distribuída, pois atingem alta eficiência na conversão de energia permitindo a construção de módulos com potência apreciável para abastecimento residencial e comercial [9].

As manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM) são materiais utilizados nos cátodos porosos das SOFC, pois possuem boas propriedades eletroquímicas e compatibilidade com os outros materiais da célula e, apesar de ser um material já bastante estudado e utilizado nas SOFC, sabe-se que os ajustes adequados e o controle da sua microestrutura podem melhorar seu desempenho [10,11]. Por outro lado, as células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC), que operam temperaturas mais baixas, são desenvolvimentos mais recentes e podem possuir um custo inferior às SOFC, facilitando sua utilização de forma massiva. No entanto, a LSM não é um material muito adequado para os cátodos das IT-SOFC, pois não possui boas propriedades em temperaturas de operação reduzidas. Assim, o desenvolvimento de materiais para cátodos com características eletroquímicas adequadas para utilização em temperaturas intermediárias e compatibilidade com os outros componentes é imprescindível. A cobaltita de estrôncio dopada com antimônio (SCS) surge como uma alternativa para cátodos de IT-SOFC por possuir condução mista e ser um catalisador mais eficiente nas temperaturas de operação das IT-SOFC [12].

O método de síntese utilizado para obtenção de materiais para cátodos de SOFC e IT-SOFC deve promover a formação de um material cerâmico monofásico e com características morfológicas adequadas para sua aplicação. A síntese por combustão de solução é um método interessante, pois é relativamente barato, simples e reprodutível e promove a obtenção de um pó poroso de alta pureza [13]. Embora a LSM já tenha sido sintetizado pela reação de combustão, pouca atenção é dada para a influência dos parâmetros da síntese nos aspectos morfológicos dos pós obtidos, assim verifica-se a necessidade de realizar estudos envolvendo não apenas a formação da fase, mas também com relação à estrutura dos aglomerados, agregados e partículas resultantes de síntese. Quanto aa SCS, cuja síntese por sol-gel é a única reportada [12,14], também constata-se a necessidade de estudos além da formação da fase, visto que seus aspectos morfológicos são muito pouco discutidos. Para processar os componentes das SOFC e das IT-SOFC, de modo a se obter células, ou componentes de células, constituídos por filmes finos para melhor desempenho e menor custo do dispositivo, o método de *dip coating* pode ser utilizado, pois não utiliza equipamentos onerosos e possui bons parâmetros de controle para a deposição de filmes finos densos ou porosos, podendo ser utilizado assim na montagem completa de uma SOFC ou apenas de um ou dois de seus componentes [15].

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter materiais cerâmicos com características morfológicas adequadas para sua utilização em cátodos de SOFC e IT-SOFC. As metas específicas para obtenção e processamento dos materiais são:

- Obter a LSM ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ ) pelo método de síntese por combustão, variando a concentração e o tipo de combustível;
- Sintetizar a LSM ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ ) pelo método de sol-gel, para comparar suas características com as manganitas obtidas por combustão;
- Caracterizar a sinterabilidade dos pós de LSM frente a condições de processamento;
- Utilizar o método de *dip coating* para depositar filmes finos de LSM sobre substratos cerâmicos densos;
- Obter a SCS ( $\text{SrCo}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ) pelo método de síntese por combustão.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A estrutura tipo perovskita

As perovskitas são óxidos cerâmicos onde a estrutura básica possui composição  $ABO_3$ . Derivada de uma estrutura cúbica simples, a perovskita é a estrutura na qual compostos onde os cátions A e B diferem consideravelmente em tamanho tendem a cristalizar. Os cátions maiores A formam uma rede cúbica de corpo centrado (CFC) com o oxigênio enquanto os cátions menores (B) ocupam sítios octaédricos no centro da célula unitária, como pode ser visto na Figura 1. Assim, os oxigênios ficam coordenados de forma diferente com os cátions, sendo que os cátions A possuem número de coordenação 12 enquanto os cátions B possuem número de coordenação 6. O interstício octaédrico formado pelos oxigênios expandidos pelos cátions A é maior do que os cátions B tornando-os instáveis, isto é, podem ser facilmente deslocados da posição central da estrutura, causando uma mudança na simetria do cristal, o que resulta em um dipolo elétrico permanente que se estende por toda a rede [16].

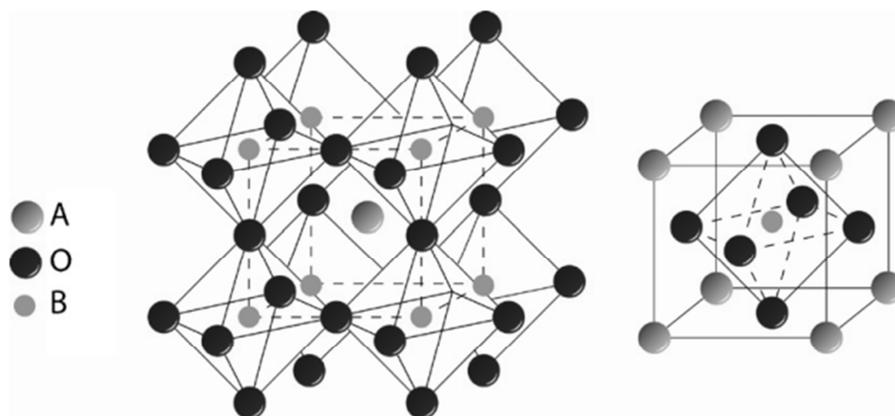


Figura 1: Posição dos íons em uma estrutura perovskita cúbica ideal [6].

A família das perovskitas apresenta-se extraordinariamente versátil em termos de propriedades, possibilitando sua aplicação em uma larga série de tecnologias. A diversidade de compostos que podem ser sintetizados nesta estrutura adquire suas propriedades, principalmente, através da diferente composição química

e das transições de fases que ocorrem devido à temperatura podendo também ser dopada em um ou ambos os sítios.

As estruturas de bandas de energia formada nas perovskitas dependem da posição dos íons A e B e também do oxigênio na célula unitária, o que varia pouco as sobreposições de bandas de um composto para outro e influencia mais o nível de Fermi. Mais determinante nos efeitos de sobreposição de bandas e, portanto, nas diversas propriedades das perovskitas, é o potencial de Madelung. A força eletrostática relacionada com esse potencial é oriunda das energias de ionização dos íons envolvidos nas ligações químicas. Isso significa que o caráter da ligação química entre o oxigênio e os cátions envolvidos tem influência direta sobre as sobreposições das bandas. Em suma, alterações no potencial de Madelung, através do diferente caráter iônico-covalente das ligações químicas devido à presença de diferentes átomos na estrutura, causam significativas modificações na sobreposição das bandas de energia do composto cristalizado que determinam uma série de diferentes propriedades que as perovskitas podem possuir [16,17,18]. Assim, a composição química da perovskita é o principal fator que define suas propriedades de estado sólido podendo conferir a esses materiais uma grande variedade de características como, por exemplo, piezoelétrica, capacitiva, fotorrefrativa, transdutora, transparência, fotoluminescente, catalítica, condutora eletrônica, condutora iônica, etc. As diversas perovskitas podem, então, ser aplicadas em muitos dispositivos como dielétricos para microondas, sensores de  $\text{NO}_x$ , resistores, ferromagnéticos, condutores mistos, supercondutores, catalisadores, entre outros [19].

A dopagem das perovskitas influencia diretamente suas propriedades eletroquímicas pela dopagem nos sítios A e B, permitindo um controle sobre a valência dos cátions e alterando o número de vacâncias. Assim, as perovskitas com propriedades catalíticas, dopadas em sua maioria e com boa estabilidade térmica, apresentam características atrativas para sua aplicação em altas temperaturas e atmosferas oxidantes ou redutoras disponibilizando uma série de materiais para componentes de dispositivos eletroquímicos de alta temperatura para a geração de energia como as células a combustível [5,7].

## 3.2 Células a combustível

### 3.2.1 Histórico

A primeira célula a combustível foi concebida pelo britânico Willian Grove em 1839, baseada na descoberta de seu princípio de funcionamento pelo alemão Christian Friedrich Schönbein e utilizando eletrodos de platina, uma solução de ácido sulfúrico e recipientes contendo hidrogênio e oxigênio. Baseada na reversibilidade termodinâmica da eletrólise da água foi apenas nas últimas décadas que ganhou destaque no cenário mundial devido ao seu potencial de geração de energia sustentável. Este fato deve-se não ao desconhecimento destes atributos ambientais, mas sim pelos diversos desafios técnicos encontrados no seu desenvolvimento, além da competição com os motores a combustão interna e turbinas a vapor, mais acessíveis na época [1,3,20].

Um dos experimentos mais importantes para compreensão dos mecanismos físico-químicos e fundamentos teóricos das células a combustível foi realizado em 1893 na Alemanha pelo letão Friedrich Wilhelm Ostwald, que conseguiu determinar empiricamente a relação entre os principais componentes da célula a combustível, isto é, eletrodos e eletrólito, o agente oxidante e redutor utilizados e os ânions e cátions que participam das reações eletroquímicas [1].

A primeira célula a combustível com potência apreciável para aplicação surgiu em 1896. Desenvolvida pelo norte-americano Willian W. Jacques trabalhava em temperaturas altas, acima de 400°C, onde o eletrólito era composto de NaOH fundido e o combustível era o ânodo de carbono. Sua célula, composta de 100 unidades tubulares, atingiu uma potência de 1,5 kW [21]. No entanto, sua eficiência eletroquímica era bastante baixa e os efeitos termoelétricos acabavam sendo mais predominantes na geração de corrente. Ainda em 1889, o alemão Ludwig Mond em parceria com o britânico Carl Langer, já haviam relatado a dificuldade de controlar problemas como vazamentos e inundação de eletrodos utilizando eletrólitos líquidos e no ano de 1900 o prussiano Walther Nernst desenvolvia os primeiros eletrólitos sólidos baseados em óxido de zircônio, constatando o significativo aumento das propriedades elétricas de óxidos mistos com a temperatura [11,20].

Na primeira metade do século XX, o suíço Emil Baur realizou uma série de experimentos incluindo a primeira célula a combustível de carbonato fundido e os primeiros estudos com eletrólitos sólidos para células de alta temperatura. Em 1937 e com a ajuda de seu colega H. Preis a primeira célula a combustível de óxido sólido foi desenvolvida na busca de eletrólitos mais gerenciáveis do que os eletrólitos fundidos [1,11].

A primeira célula a combustível utilizada na prática de fato surgiu dos estudos do britânico Thomas Francis Bacon. A célula era baseada em eletrólito alcalino de hidróxido de potássio e foi a primeira célula a converter diretamente hidrogênio e ar em energia elétrica. A partir de 1945, os Estados Unidos, Alemanha e União Soviética passaram a fazer grandes investimentos na pesquisa de células a combustível culminando na utilização de dispositivos baseados na célula de Bacon nas missões espaciais dos programas Gemini e Apollo, fornecendo energia para os sistemas elétricos das espaçonaves [1,20]. Também nas décadas de 1950 e 1960, surgiram células que utilizavam ácido fosfórico e carbonatos fundidos como eletrólitos, as células de óxido sólido de alta temperatura que operam a 1000°C e as células de membrana polimérica hidratada de baixa temperatura. Na década de 70 a busca era por eletrodos com maior área superficial e menor deterioração, aumentando o desempenho e tempo de vida dos dispositivos [20] e na década de 1980 os principais países investindo na tecnologia das células a combustível eram Estado Unidos, Canadá e Japão [1].

A partir do final dos anos 1970 o Brasil iniciou a pesquisa em células a combustível e os primeiros trabalhos científicos publicados internacionalmente por pesquisadores brasileiros surgiram a partir da metade da década seguinte juntamente com a instalação de unidades experimentais de geração de energia. Em 2001 uma unidade de geração estacionária foi importada e instalada no estado do Paraná, sendo a primeira célula a combustível comercial em operação na América Latina, com capacidade de 200 kW. Em 2009, na cidade de São Paulo e com uma célula importada, o primeiro ônibus movido por uma célula a combustível começou a circular e, conjuntamente, foi instalado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio [22,23].

Dentre as empresas que desenvolvem e comercializam células a combustível pode-se citar a norte-americana *NexTech Materials*, que trabalha com células de

óxido sólido suportadas no eletrólito e a alemã *Smart Fuel Cell Energy* que produz e comercializa células de baixa temperatura funcionando com metanol como combustível [24,25]. Uma série de outras empresas também desenvolve e comercializa células a combustível para uma série de aplicações, desde objetos eletrônicos portáteis até grande dispositivos de alta potência para geração estacionária. Porém, diversos obstáculos como custo, seleção de materiais e processos de montagem ainda inviabilizam sua utilização em grande escala [26].

### 3.2.2 Princípios de funcionamento e operação

As células a combustível são dispositivos para geração de energia elétrica que convertem energia química em trabalho elétrico e calor, sendo uma célula unitária constituída por três componentes: ânodo, cátodo e eletrólito. Para que as células a combustível sejam efetivamente utilizadas, deve-se fazer a interconexão entre as células a combustível unitárias, de modo a fornecer maior potência, por isso são necessários mais dois componentes: interconector para ligação elétrica e selante para manter o conjunto lacrado hermeticamente. Os eletrodos são permeados pelos gases, catalisando as reações eletroquímicas através da captação ou condução dos elétrons até os sítios das reações e o eletrólito, isolante elétrico, promove apenas a condução dos íons [27]. Na Figura 2 pode-se observar esquematicamente a operação de uma célula a combustível.

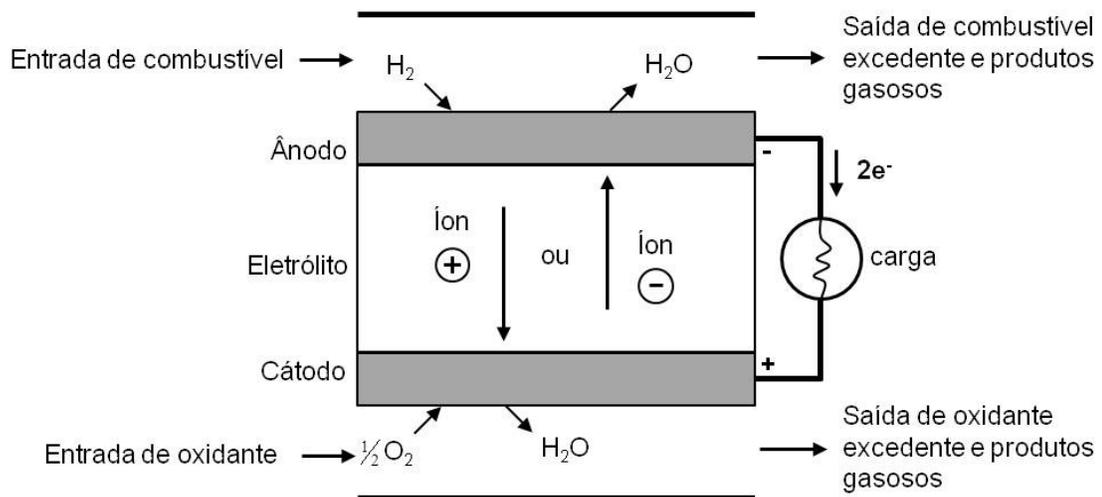


Figura 2: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária [27].

De um modo geral, pode-se dizer que as células a combustível funcionam similarmente a uma bateria, porém sua energia não fica armazenada nos seus componentes, não havendo assim a necessidade de recarga, mas de um abastecimento contínuo de um combustível (hidrogênio), no ânodo, e um oxidante (ar), no cátodo [1,28]. Isto é, o trabalho fornecido pelas reações químicas que ocorrem no cátodo e no ânodo não consomem os componentes da célula, que continua convertendo energia química em energia elétrica e calor enquanto for suprida com combustível [27].

As células a combustível fazem a conversão direta da energia, sem a necessidade de combustão como etapa intermediária, proporcionando uma eficiência consideravelmente maior do que os sistemas termomecânicos convencionais, principalmente por não estarem limitadas ao ciclo de Carnot. Sistemas que operam de acordo com o ciclo de Carnot têm sua máxima eficiência teórica dependente das temperaturas dos reagentes e produtos envolvidos, sendo que quanto maior a temperatura dos produtos e menor a dos reagentes, mais eficiente será o dispositivo [11]. Dessa forma, o sistema não converterá toda energia térmica fornecida em energia mecânica, nem mesmo sob condições ideais, pois parte do calor será perdido para o ambiente [28]. Em uma célula a combustível os reagentes e produtos estão na mesma temperatura e este caráter isotérmico promove um aumento na conversão de energia química em energia elétrica, pois não será consumida energia para aumentar a temperatura dos produtos. Sendo assim, o máximo trabalho útil que pode ser realizado por um dispositivo operando neste sistema é dado pela diferença da energia livre de Gibbs, entre os produtos e os reagentes, aumentando sua eficiência [11,29].

Se considerarmos termodinamicamente que todos os processos eletroquímicos nas células fossem reversíveis poderia se dizer que a máxima eficiência teórica de uma célula a combustível seria 100% e seu potencial poderia ser calculado de acordo com a Eq. 1. Esse potencial é denominado *open circuit voltage* (OCV), ou potencial de circuito aberto.

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{zF} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde  $\Delta\bar{g}_f$  é a energia livre de Gibbs específica molar de formação da água,  $F$  é a constante de Faraday e  $z$  é o número de elétrons que passam pelo circuito externo por molécula de água que, para células a combustível é 2. No entanto, a Eq.1 considera apenas uma forma de energia química, a energia livre de Gibbs de formação da água. Porém, nem mesmo a energia livre de Gibbs é constante, variando com a temperatura, pressão e a concentração e estado físico das espécies envolvidas. Em outras palavras, considerar que a eficiência de uma célula a combustível é apenas a razão entre a energia elétrica produzida e a variação da energia livre de Gibbs não é muito útil, pois sob todas as condições seu limite será sempre 100%. Como parte da energia das reações eletroquímicas é convertida em calor, uma comparação entre sua eficiência e a das tecnologias de produção de energia elétrica através da queima dos combustíveis pode ser feita considerando a energia que seria produzida pela queima dos reagentes, ou seja, a entalpia molar de formação da água,  $\Delta\bar{h}_f$ , se o combustível for  $H_2$ . Portanto, podemos definir a eficiência das células a combustível como a razão entre a energia elétrica produzida por mol de combustível e a entalpia de formação dos produtos. No entanto, a formação da água a partir do hidrogênio, pode possuir dois diferentes valores de  $\Delta\bar{h}_f$  dependendo do estado físico final das moléculas de água. Isto é, há mais energia perdida quando o resultado da reação é vapor de água, que corresponde a entalpia de vaporização da água. Assim, conforme a Eq. 2, sendo a máxima energia elétrica disponível a variação da energia livre de Gibbs há um limite máximo na eficiência teórica das células a combustível definida pela razão entre a variação da energia livre de Gibbs e a variação da entalpia de formação, que é o calor liberado irreversivelmente pelas reações químicas [10,11].

$$\eta_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

As células a combustível quando utilizadas em cogeração, que significa a geração de energia elétrica descentralizada conjuntamente com a geração de calor, podem ter sua eficiência aproximada do valor limite de eficiência máxima, especialmente as que operam em altas temperaturas [26,30]. O calor excedente das

células a combustível pode ser utilizado, por exemplo, para aquecimento de água e ambientes, vapores de baixa pressão, ou, se pressurizados os gases de entrada, pode até ser utilizado para geração híbrida com uma turbina a gás [31,32]. Além disso, pode possibilitar a reforma interna dos gases combustíveis, diminuindo os gastos na geração de H<sub>2</sub> [30]. Dessa forma, as células de altas temperaturas podem atingir uma eficiência acima de 80% [10].

O potencial reversível que existiria a uma dada temperatura e pressão de uma célula pode então ser calculado a partir da equação de Nernst (Eq. 3), a partir do potencial ( $E^0$ ) das reações nas condições padrão de temperatura e pressão (25°C e 1 atm, respectivamente), definido na Eq. 1 [29].

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (\text{Eq.3})$$

Sendo  $P$  as pressões parciais de operação dos reagentes,  $T$  é a temperatura,  $R$  é a constante universal dos gases e  $F$  é a constante de Faraday [33].

Na prática, as células a combustível apresentam potenciais de operação menores, às vezes muito menores, do que aqueles previstos na Eq. 3 devido a perdas irreversíveis, mostradas na Figura 3. As polarizações têm origem em diferentes fenômenos sendo as quedas de potencial observadas em baixas e altas densidades de corrente são associadas às polarizações por ativação e concentração, respectivamente. A queda por ativação é influenciada por fenômenos que ocorrem na superfície dos eletrodos e ou na interface eletrodo/eletrólito, enquanto a queda por concentração depende da troca gasosa nos eletrodos. A faixa de queda mais ampla, a queda ôhmica, envolve a resistência dos componentes e, em alguns casos, também a passagem de combustível através do eletrólito, fenômeno conhecido como *crossover* [10,29].

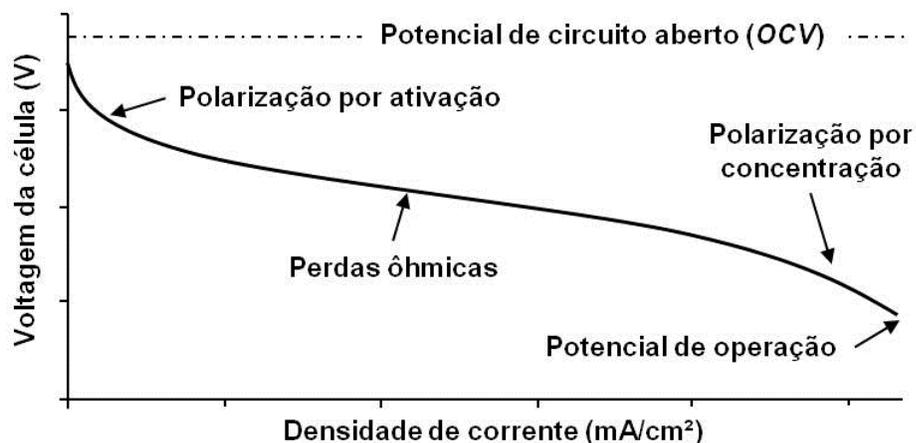


Figura 3: Queda de potencial de uma célula a combustível em operação [adaptado de 10,29].

A polarização por ativação está diretamente relacionada com as taxas em que ocorrem as reações eletroquímicas e é controlada pela cinética destas reações na superfície dos eletrodos, principalmente no cátodo, onde as reações são mais lentas. As perdas por polarização no ânodo se tornam mais expressivas quando outros combustíveis além do hidrogênio são utilizados, no caso de hidrogênio puro o potencial do ânodo é muito próximo ao teórico, e os processos que precisam ser ativados no cátodo controlam a reação global da célula. Outros processos como transferência dos elétrons através da dupla camada, dessorção dos produtos e natureza da superfície dos eletrodos também contribuem para este tipo de queda. O aumento da temperatura de operação da célula tende a diminuir os efeitos da polarização por ativação [10,11,29].

O *crossover* é um fenômeno mais presente nas células que operam em baixas temperaturas e afeta notoriamente o potencial de circuito aberto das mesmas. As espécies que atravessam o eletrólito no sentido inverso ao da reação global da célula cria uma corrente interna na célula que causa a queda no potencial [26,29].

As perdas ôhmicas ocorrem devido à resistência ao fluxo de elétrons, nos eletrodos, e ao fluxo de íons no eletrólito, ambos de acordo com a lei de Ohm. É influenciada pelo design e montagem das células e pode ser diminuída aumentando a condutividade dos componentes e diminuindo a distância entre os eletrodos pelo uso de um eletrólito mais fino [10,11,29].

A eficiência da troca gasosa dá origem à polarização por concentração. Conforme são consumidos os reagentes nos eletrodos ocorrem variações na concentração inicial dos gases, formando um gradiente de concentração que pode promover quedas bruscas no potencial de operação das células. Vários processos podem contribuir com estas perdas e um dos principais fatores é o fluxo gasoso lento nos poros dos eletrodos [10,11].

Nota-se então que há uma diferença na resposta elétrica de células funcionando em baixas e em altas temperaturas, sendo que para as primeiras, a polarizações podem ser mais expressivas, pois em temperaturas elevadas a maior atividade dos eletrodos favorece a cinética das reações químicas, melhora a condutividade dos componentes e favorece a troca gasosa [29]. Embora o potencial de circuito aberto das células de baixa temperatura seja maior, estas tendem a possuir um potencial de operação mais baixo que as células de alta temperatura devido ao fato destas últimas apresentarem perdas menores quando em operação. Dessa forma, buscar a diminuição das perdas ôhmicas e por polarização significa atuar, por exemplo, no design e montagem das células a combustível, na melhoria da microestrutura dos eletrodos, na busca de eletrólitos mais condutores e mesmo na estruturação das células utilizando filmes finos, pois são fatores que podem resultar em melhoras significativas no desempenho final das células a combustível [10].

Notoriamente com boa eficiência, as células a combustível operam silenciosamente e com baixíssima emissão de poluentes, podem ser confeccionadas em diferentes tamanhos apresentando a mesma eficiência além de serem conectadas para atingir maiores potências [1,11].

### **3.2.3 Tipos de células**

A natureza dos materiais que compõe as células a combustível determinam como as diferentes reações eletroquímicas podem ocorrer em cada tipo de célula, pois dependendo do íon transportado pelo eletrólito, os eletrodos devem catalisar uma reação química específica. As células são nomeadas de acordo com o material que constitui seu eletrólito e seu combustível, sendo que atualmente o sete tipos de células mais estudadas são [10,26]:

(1) AFC – Alkaline Fuel Cell

Célula a Combustível Alcalina

(2) PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell

Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

(3) PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

(4) DMFC – Direct Methanol Fuel Cell

Célula a Combustível de Metanol Direto

(5) DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell

Célula a Combustível de Etanol Direto

(6) MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell

Célula a Combustível de Carbonato Fundido

(7) SOFC – Solid Oxide Fuel Cell

Célula a Combustível de Óxido Sólido

As aplicações das células a combustível estão destacadas na Tabela 1.

Tabela 1: Aplicações das células a combustível [34].

<b>Célula</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>PEMFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<i>Aplicações</i>	Espaçonaves Aplicações militares	Unidades estacionárias com cogeração de calor	Veículos automotores Residencial Equipamentos portáteis	Unidades estacionárias Cogeração de calor	Unidades Estacionárias Cogeração Geração híbrida

As principais características dos diferentes tipos de células a combustível estão mostradas na Tabela 2 e na Tabela 3 estão as principais vantagens e desvantagens de cada célula. As células se diferenciam entre si principalmente pela

temperatura de operação, materiais utilizados nos seus componentes, a natureza do íon transportado pelo eletrólito e por sua tolerância a impurezas no combustível.

Tabela 2: Características dos principais tipos de células a combustível [adaptado de 11,26].

<b>Célula</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>PEMFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<i>Eletrólito</i>	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Membrana polimérica	Carbonato fundido	Cerâmicas densas
<i>Temperatura de operação</i>	50-120°C	180-210°C	60-100°C	630-650°C	600-1000°C
<i>Combustível</i>	H <sub>2</sub>	Gás natural ou H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , etanol e metanol	Gás natural	Gás natural ou H <sub>2</sub>
<i>Íon transp.</i>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<i>Eficiência</i>	35-55%	35-45%	35-45%	45-55%	55-60%
<i>Potência</i>	5kW	200kW	5-250kW	200kW-MW	2kW-MW

Tabela 3: Vantagens e desvantagens das diferentes células a combustível [adaptado de 10,11].

<b>Célula</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<i>AFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa temperatura de operação</li> <li>- Rápido acionamento</li> <li>- Alta eficiência</li> <li>- Sem problemas de corrosão</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- São intolerantes a CO e CO<sub>2</sub></li> <li>- Necessitam de reagentes com alta pureza</li> <li>- Eletrólito líquido: menos gerenciável</li> </ul>
<i>PAFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tolerante a até 30% de CO<sub>2</sub></li> <li>- Operam em cogeração</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intolerante a CO (&lt;2%)</li> <li>- Eletrólito líquido</li> <li>- Problemas com corrosão</li> </ul>

<i>PEMFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eletrólito sólido e baixa temperatura de operação: facilidade de montagem e manuseio</li> <li>- Tolerante a CO</li> <li>- Eletrólito não corrosivo</li> <li>- Possui bom desempenho com alta tensão e corrente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensíveis a impurezas</li> <li>- Baixa tolerância a CO (&lt;50 ppm) e enxofre</li> <li>- Precisam de unidade de umidificação dos gases reagentes</li> <li>- Utiliza catalisador nobre (platina) de alto custo</li> </ul>
<i>MCFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reforma interna de combustível</li> <li>- Operam em cogeração</li> <li>- Alta eficiência</li> <li>- Não utiliza catalisadores nobres</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eletrólito líquido</li> <li>- Intolerante a enxofre</li> <li>- Alta temperatura de operação</li> </ul>
<i>SOFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reforma interna de combustível</li> <li>- Operam em cogeração</li> <li>- Alta eficiência</li> <li>- Alta densidade de corrente</li> <li>- Eletrólito sólido</li> <li>- Utiliza catalisadores cerâmicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difícil seleção de materiais devido à alta temperatura de operação</li> <li>- Problemas com tensões térmicas limitam sua vida útil</li> </ul>

### 3.2.4 Células a combustível do tipo óxido sólido

Um esquema do funcionamento de uma célula SOFC operando com hidrogênio pode ser visto na Figura 4. Estas células consistem de dois eletrodos sólidos porosos permeados pelos gases que conduzem os elétrons e catalisam as reações químicas, separados por um eletrólito cerâmico denso e condutor de íons  $O^{2-}$ .

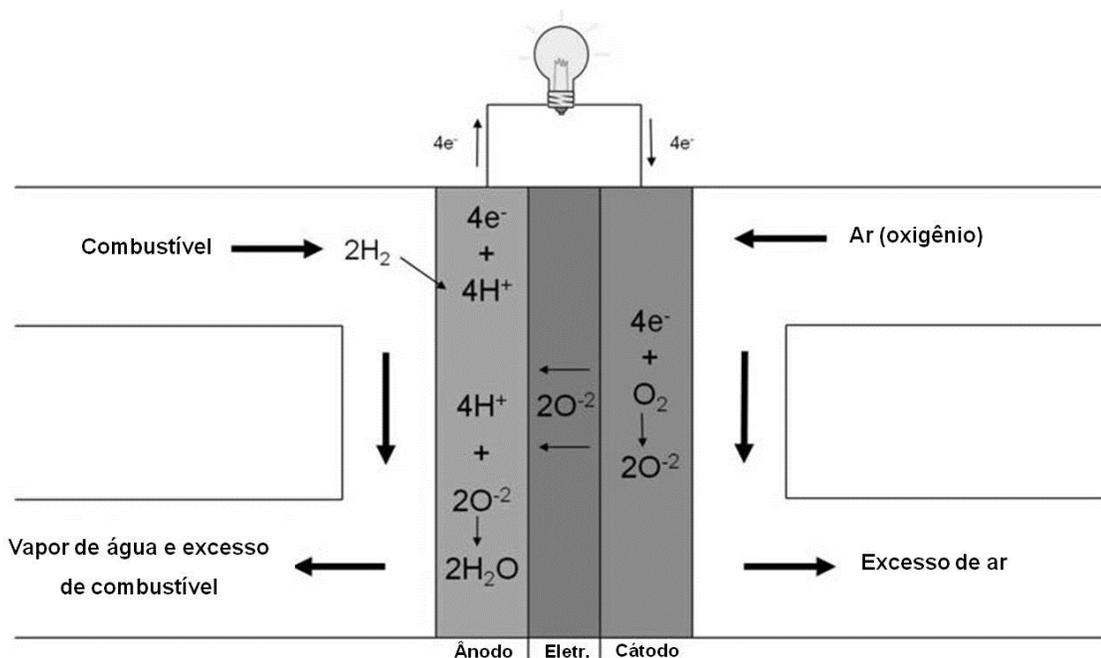
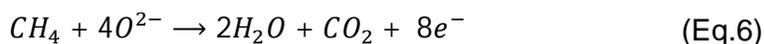
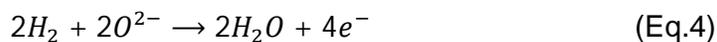
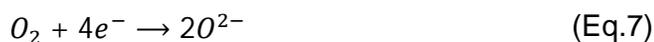


Figura 4: Esquema de uma SOFC operando com  $H_2$  [35].

As reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo (Eq. 4, Eq. 5 e Eq. 6) liberam elétrons para o circuito e variam de acordo com o combustível que pode ser hidrogênio puro, com impurezas de CO ou gás natural que pode ser reformado internamente na célula:



A reação catódica na Eq. 7 consiste na redução do oxigênio para que os íons sejam transportados até as reações anódicas [1].



Além de ser constituída apenas por componentes sólidos, as células SOFC operam em altas temperaturas, entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , o que é uma vantagem sob

diversos aspectos, pois aumenta a cinética das reações químicas, a eficiência da troca gasosa e melhoram a condutividade dos componentes, diminuindo todas as polarizações e ainda permitem reforma interna. Além disso, a saída de vapores em altas temperaturas facilita a cogeração elevando a eficiência destas células para cerca de 80% [9]. No entanto, das elevadas temperaturas também emerge uma séria restrição na seleção dos materiais que são geralmente de custo elevado. A intolerância ao enxofre, uma ignição lenta e o alto desgaste dos materiais com a ciclagem térmica são também desvantagens das SOFC [20,26].

Como as demais células, os componentes que compõe uma SOFC unitária são ânodo, eletrólito e cátodo, para ligação de várias células em série ou paralelo surgem os interconectores ou placas bipolares e um selante para manter o conjunto lacrado. As principais funções e materiais mais estudados para cada componente das SOFC estão destacados na Tabela 4. Além de exibirem boas propriedades nas temperaturas de operação, é necessário que os materiais escolhidos sejam compatíveis física e quimicamente entre si. Isto é, devem possuir coeficientes de dilatação térmica similares e não devem reagir entre si nem degradar formando fases indesejadas o que, dadas as altas temperaturas de operação das SOFC, restringe a escolha dos materiais que podem ser usados em cada componente [1, 36].

Tabela 4: Componentes das SOFC, suas principais funções e materiais [adaptado de 36,37,38].

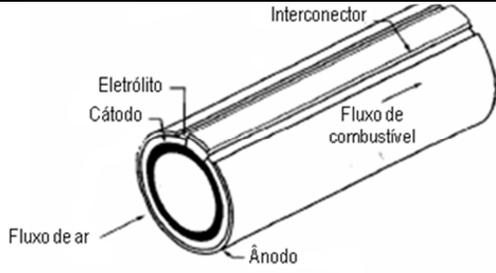
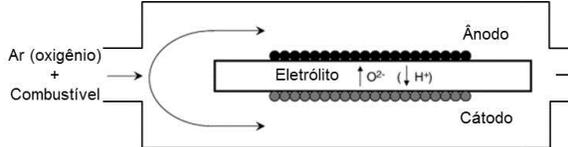
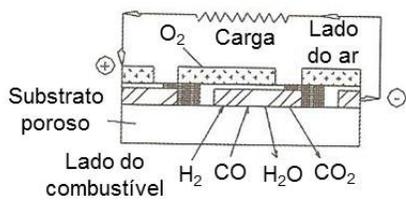
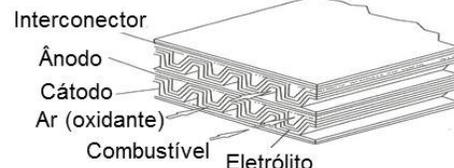
<b>Componente</b>	<b>Principais funções</b>	<b>Materiais usados</b>
<i>Ânodo</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Catalisar a oxidação do H<sub>2</sub></li> <li>- Conduzir elétrons até o circuito externo</li> <li>- Promover a formação de H<sub>2</sub>O através da condução dos íons O<sup>2-</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compósitos metal/cerâmica a base de níquel ou cobre com YSZ, GDC ou SDC</li> <li>- Algumas perovskitas</li> <li>- TiO<sub>2</sub>/YSZ ou CeO<sub>2</sub>/GDC</li> </ul>
<i>Cátodo</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conduzir elétrons até os sítios da reação</li> <li>- Catalisar a redução do O<sub>2</sub></li> <li>- Transportar íons O<sup>2-</sup> até o eletrólito</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Perovskitas a base de lantânio, estrôncio, gadolínio ou ítrio, dopadas com antimônio, ferro, cobalto ou cálcio</li> <li>- Misturas dessas perovskitas com o material do eletrólito</li> </ul>

<i>Eletrólito</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transportar íons <math>O^{2-}</math></li> <li>- Não conduzir elétrons</li> <li>- Não ser permeado por combustível</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- YSZ ou GDC</li> <li>- Perovskitas a base lantânio e gadolínio dopadas com estrôncio, magnésio, ferro ou cobalto</li> </ul>
<i>Interconector</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transferir de elétrons entre as células unitárias</li> <li>- Separar comburentes e combustível</li> <li>- Manter o fluxo de gases para os eletrodos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Perovskitas a base de cromo e lantânio ou ítrio podendo ser dopadas com ferro, cobalto, níquel, magnésio ou estrôncio</li> <li>- Aços inoxidáveis revestidos com perovskitas</li> </ul>
<i>Selante</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vedar globalmente as células</li> <li>- Impedir a mistura dos gases do ânodo e cátodo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vidros ou vitrocerâmicos contendo óxidos de lantânio, estrôncio, alumínio ou lítio, borossilicatos e silicatos alcalinos ou alcalinos terrosos</li> </ul>

As SOFC podem possuir algumas diferentes configurações de design e os estudos dessas configurações são motivados principalmente por melhorias na selagem dos compartimentos anódico e catódico, facilidade de manufatura e minimização das perdas ôhmicas [10]. As configurações mais produzidas e estudadas assim como algumas de suas características podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5: Principais configurações de montagem das SOFC [adaptado de 10,11,39,40].

<b>Configuração</b>	<b>Características</b>	<b>Desenho esquemático</b>
<i>Planar quadrada</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilita a construção da célula unitária</li> <li>- Requer alta área de selagem</li> </ul>	
<i>Planar radial</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trocador de calor integrado</li> <li>- Alimentação radial</li> <li>- Baixo gradiente de temperatura</li> </ul>	

<p><i>Tubular</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa densidade de corrente</li> <li>- Interconexão de células é facilitada</li> </ul>	
<p><i>Monocâmara</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilidade de fabricação</li> <li>- Tecnologia ainda bastante incipiente</li> </ul>	
<p><i>Segmentada</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Permite a compactação de muitas células</li> <li>- Maior potência para menor área</li> </ul>	
<p><i>Monolítica</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aumento da área eletródica</li> <li>- Dificuldade de fabricação</li> </ul>	

A escolha do componente que dá sustentação mecânica às células unitárias das SOFC influenciou de forma expressiva o progresso até o estágio atual de desenvolvimento destas células. As primeiras SOFC eram suportadas mecanicamente no eletrólito, isto é, a camada de óxido denso condutor de íons  $O_2$  deveria ser espessa o suficiente para suportar as camadas porosas dos eletrodos sobre ela. No entanto, foi constatado que a diminuição da espessura do eletrólito de cerca de  $200\ \mu\text{m}$  para menos de  $10\ \mu\text{m}$  poderia diminuir significativamente as perdas ôhmicas da célula quando em operação. Assim, as gerações seguintes das células de óxido sólido passaram a utilizar finas membranas cerâmicas como eletrólito e aumentar a espessura de um dos eletrodos, de aproximadamente  $50\ \mu\text{m}$  para  $200\ \mu\text{m}$ , para fazer o suporte mecânico do conjunto, sendo o ânodo mais comumente escolhido para este fim [10,11,27].

Com o suporte mecânico da célula sendo feito nos eletrodos e a diminuição das perdas ôhmicas pelo uso de um eletrólito mais fino, temperaturas inferiores a

800°C passaram a ser admitidas pelas SOFC, permitindo que um material metálico pudesse ser usado como interconector que, além de ser muito mais barato do que os óxidos normalmente utilizados, pode fazer o suporte mecânico para todo o resto da célula, possibilitando que todos seus componentes sejam filmes finos depositados um sobre o outro [15].

As células assim constituídas e que operam em temperaturas entre 500-800°C são chamadas de células a combustível de temperatura intermediária (IT-SOFC – *Intermediate temperature solid oxide fuel cell*) e as principais vantagens que surgem nestes dispositivos são menor densificação e menor fluência dos componentes, menos material utilizado e menores tensões térmicas são geradas, menos perda de calor e menos tempo para atingir a temperatura de funcionamento, além de ter seu custo total diminuído [10]. Através de modelamento numérico estima-se que 90% das reações eletroquímicas das SOFC ocorrem a menos de 10µm das interfaces eletrodo/eletrólito [41]. Dessa forma, uma IT-SOFC unitária pode possuir baixíssima espessura, diminuindo a queda ôhmica e o custo, por utilizar menos material, e ser conectada com outras células por interconectores metálicos que suportarão o conjunto, possibilitando a construção de dispositivos de alta potência [42].

Com a queda na temperatura de operação uma série de novos materiais e processos têm sido estudados para aplicação nas IT-SOFC, pois estas não necessariamente utilizam os mesmos materiais que as SOFC de altas temperaturas. Nesse sentido, buscam-se materiais nanoestruturados, eletrodos que possuam maior atividade eletroquímica, eletrólitos mais condutores e processos que não exijam altas temperaturas de sinterização [43].

O bom rendimento em operação das SOFC e IT-SOFC está, portanto, relacionado ao desempenho eletroquímico de cada componente e das interface formadas entre eles, estando assim, a durabilidade dos dispositivos relacionada com a estabilidade microestrutural dos eletrodos porosos, a resistência do filme eletrolítico a tensões térmicas e à compatibilidade e estabilidade química dos materiais. Estudos de monitoramento de potência e da microestrutura de células *post-mortem* com mais de 17.000 horas de operação acima de 800°C feitos por Liu *et al.* e Malzbender *et al.* indicam que a densificação na interface cátodo/eletrólito e o coalescimento de grãos no cátodo tem menor efeito na degradação das células do

que a difusão dos átomos no cátodo e no eletrólito. Reações químicas na interface, que podem ser induzidas por polarizações elevadas na célula, podem formar zirconatos ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{SrZrO}_3$ ) e o filme fino denso do eletrólito pode ser fragilizado pela difusão de manganês que se acumula no contorno de grão, ficando mais sensível a tensões térmicas [44, 45]. Assim, os desafios no desenvolvimento destes dispositivos envolvem a seleção dos materiais com boas propriedades e compatíveis entre si, e dos processos que favoreçam uma boa microestrutura e adesão das partes entre si.

### 3.3 Cátodos para SOFC e IT-SOFC

Em uma célula a combustível de óxido sólido o cátodo é a interface entre o ar (oxigênio) e o eletrólito, suas principais funções são conduzir os elétrons até os sítios das reações e catalisar a redução do oxigênio. Portanto, o material deve possuir propriedades específicas nas temperaturas de operação, como condutividade elétrica, microestrutura porosa (entre 30 e 40%) e estável, atividade catalítica e compatibilidade física e química com o eletrólito e o interconector [38]. A escolha do material do cátodo depende, inicialmente, do material do eletrólito, temperatura de operação e design da célula e do método que será usado para obtenção e preparação do componente [10].

Os sítios mais favoráveis para a redução do  $\text{O}_2$  são aqueles onde o fluxo de gás encontra os materiais do cátodo e do eletrólito em contato, esta zona é chamada contorno de fase tripla (TPB – *triple phase boundary*) e sua extensão, juntamente com a alta energia de ativação da redução do  $\text{O}_2$  no cátodo, são dois dos principais fatores que influenciam o desempenho global das SOFC [38,46]. A observação *in-situ* do comportamento das espécies no TPB sob polarização catódica foi reportada por Backhaus-Ricoult *et al.* [47]. Segundo o mecanismo descrito, a ativação eletroquímica do cátodo é relacionada com a extensão da área ativa para incorporação do oxigênio, que por sua vez depende dos íons que enriquecem localmente parte da superfície do eletrólito no TPB.

O cátodo terá um melhor desempenho quando sua microestrutura porosa favorecer o fluxo de gás em seu interior e, ainda mais importante, aumentar as zonas de reação pelo aumento da área de TPB [38,48]. Dessa forma, o método de

obtenção desses materiais deve ser ajustado de modo a favorecer não apenas a formação da fase desejada, mas também seus aspectos morfológicos, como aumento de área superficial específica e pós com nanoestruturas porosas [22].

O material mais comumente utilizado em cátodos de SOFC de altas temperaturas são as manganitas de lantânio dopadas com estrôncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  - LSM), pois possuem boas propriedades em altas temperaturas de operação e são compatíveis com eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) [49]. Para as IT-SOFC, a diminuição da temperatura de operação prejudica o desempenho da LSM, principalmente por reduzir a atividade catalítica do material. Assim, uma das alternativas para solucionar esse problema é misturar pós de YSZ com os de LSM durante seu processamento, formando um cátodo compósito ou ainda uma fina camada funcional compósita que será posteriormente recoberta com LSM puro [7,50]. Dessa forma, cátodos compósitos de LSM/YSZ possuem comportamento similar ao dos condutores mistos de elétrons e íons (MIEC – *Mixed ionic and electronic conductivity*) pelo aumento da área de TPB, melhorando seu desempenho e compensando as perdas cinéticas devido à baixa atividade catalítica da LSM em temperaturas inferiores à  $800^\circ\text{C}$  [51]. No entanto, o controle da microestrutura e uma boa adesão do eletrodo ao eletrólito são também fatores primordiais no desempenho dos cátodos, que pode ser aprimorado pela utilização de nanoestruturas [35,52,53,54].

Outra alternativa é, portanto, a utilização de um cátodo com condução mista (MIEC), que surge com grande potencial, pois os sítios das reações de redução do oxigênio não estão mais restritas ao TPB, mas sim ao longo de toda a superfície exposta do material, dependendo apenas da superfície de troca gasosa e da difusão no estado sólido [43,55,56]. Para este fim, alguns dos materiais estudados são as ferritas de lantânio ou bário dopadas com estrôncio e cobalto ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  – LSCF e  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  – BSCF, respectivamente), cobaltita de samário dopada com estrôncio ( $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  – SSC), cobaltita de bário gadolínio ( $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  – GBCO), cobaltita de estrôncio dopada com antimônio ( $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$  – SCS), níquelato de lantânio dopado com ferro ( $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  – LNF) e cobaltita de gálio neodímio ( $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{5+\delta}$  – NBSC). [12,57,58,59]. No entanto, estes materiais podem reagir com YSZ, mesmo em baixas temperaturas, formando fases indesejadas na interface eletrodo/eletrólito, aumentando a polarização e ainda

possuir um coeficiente de expansão térmica relativamente alta [60, 61]. Assim, se faz necessária a aplicação de uma camada de compatibilização na interface ou ainda a utilização de outros materiais no eletrólito, geralmente baseados em óxido de cério ou galatos de lantânio [43,62]. Além disso, a estabilidade térmica desses materiais ainda é pouco estudada e, embora apresentem boas propriedades eletroquímicas, seu potencial uso pode ser comprometido por sua degradação térmica e ainda, por sua elevada dilatação térmica.

### 3.3.1 Perovskitas de LSM e SCS

As perovskitas podem ser dopadas em ambos os sítios o que altera diversos fatores relevantes para sua aplicação como cátodos de SOFC, trazendo vantagens e também algumas limitações, além de causar distorções na estrutura mostrada na Figura 1. A estequiometria do oxigênio varia com a temperatura e a pressão parcial de  $O_2$ , porém a estrutura cristalina depende da temperatura e composição química [38,61].

O  $LaMnO_3$  é um semicondutor intrínseco do tipo p, com estequiometria  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , onde a presença de vacâncias catiônicas, principalmente nos sítios A, provoca a não-estequiometria do oxigênio que, ocupando estas vacâncias, deixa a manganita de lantânio com excesso de oxigênio em sua estrutura provocando o aparecimento de espécies  $Mn^{4+}$ . A razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  pode ser aumentada com a dopagem tanto nos sítios A quanto nos sítios B, aumentando a quantidade de buracos e, logo, a condutividade elétrica. No entanto, a dopagem nos sítios A com cátions bivalentes como o  $Sr^{2+}$  é mais comum, pois além de melhorar a condutividade, também estabiliza a manganita frente à YSZ em quantidades até 15%, segundo cálculos termodinâmicos [63]. A quantidade de  $Sr^{2+}$  na estrutura da LSM também influencia outras propriedades: em excesso, o estrôncio piora as propriedades mecânicas da LSM e se administrado em quantidades menores, melhora a sinterabilidade do pó. Portanto, a fração de dopante na manganita deve ser cuidadosamente selecionada [64].

Embora a dopagem dos sítios B seja atrativa do ponto de vista de condutividade iônica, há um aumento muito elevado no coeficiente de dilatação térmica, o que ocorre de forma menos expressiva dopando os sítios A. Além disso, a

dopagem com estrôncio pode causar transições da estrutura ortorrômbica para romboédrica e, em maiores concentrações, para tetragonal ou cúbica [38,16,65,66,67]. O baixo coeficiente de difusão dos íons oxigênio na LSM é o fator que restringe a quantidade de sítios ativos à zona de TPB para reação de redução do  $O_2$ , tendo em vista que as vacâncias ocupadas por íons oxigênio que não estão em contato com o eletrólito difundem muito lentamente, enquanto aqueles oxigênios que reduzem nas vacâncias em contato com o eletrólito são rapidamente transportados por ele [68].

O  $SrCoO_3$  é um material comumente utilizado em membranas para separação de oxigênio, devido a sua estrutura possuir boa permeabilidade de oxigênio e condutividade elétrica. Este fato decorre de que os oxigênios não só podem ocupar as vacâncias catiônicas, como nas manganitas de lantânio, mas também possuem boa difusão no material, sendo, portanto, um condutor misto (MIEC). Em sua fase cúbica apresenta altos níveis de condução iônica e eletrônica, no entanto em temperaturas mais elevadas a estrutura torna-se hexagonal. A dopagem de 10% dos sítios B com antimônio ( $SrCo_{1-x}Sb_xO_{3-\delta}$ ) promove a estabilização da fase tetragonal, melhorando as propriedades eletroquímicas do composto em comparação a sua fase hexagonal [14,69,70]. A adição de antimônio na cobaltita de estrôncio também melhora sua estabilidade térmica, evitando transições de fase, mas pode diminuir sua condutividade elétrica em quantidades excessivas, prejudicando pouco, porém, seu desempenho global devido à sua boa atividade catalítica e extensa área ativa [12,71].

### **3.3.2 Cátodos nanoestruturados**

Os materiais nanoestruturados podem possuir propriedades superiores ou distintas quando comparados a um material convencional devido à contribuição de dois fatores, o fenômeno de superfícies (extrínseco) e o efeito de confinamento quântico (intrínseco). Na primeira contribuição, a interação assimétrica dos átomos que estão na superfície da partícula confere a esses átomos propriedades distintas, o que, no entanto, não altera as propriedades de um material convencional. Porém, em uma nanopartícula, quando maior parte de seus átomos está localizada na sua superfície, isto é, átomos que não possuem todas as suas ligações químicas

previstas efetuadas de fato, a energia sobressalente destas espécies distorce a rede cristalina acomodando, de certa forma, essa energia e originando o fenômeno de superfície. Quando um material possui pelo menos uma dimensão reduzida à escala nanométrica, os vetores de onda quantizados que o sistema exiba níveis de energia discretos. Dependendo de quantas dimensões do material forem nanométricas o sistema possui diferentes níveis de confinamento, podendo ser 2D, 1D e até mesmo 0D, no caso de um ponto quântico. O confinamento quântico descreve então novos estados de energia para elétrons e buracos na estrutura quando, pelo menos uma de suas dimensões, possuir tamanho similar ao comprimento de onda dos elétrons no nível de Fermi [72, 73, 74].

A utilização de materiais nanoestruturados pode melhorar o desempenho das SOFC e IT-SOFC quando aplicados como cátodo destes dispositivos. A taxa de catálise do  $O_2$  pode ser otimizada pela criação de mais sítios ativos, como resultado de um aumento considerável na área superficial do catalisador [75]. Pós nanocristalinos com alta superficial específica apresentam melhor sinterabilidade, podendo ser processados em temperaturas menores, o que é bastante importante para evitar que os materiais da célula reajam entre si durante o processamento, ou mesmo para inibir a reação entre os materiais catódico e eletrolítico no processamento de cátodos compósitos [76].

Como o material do cátodo precisa ser poroso e permeável ao fluxo de gás, a presença de poros não só é aceita, como também desejada e se os poros introduzidos no material forem de dimensões nanométricas uma vantagem adicional pode surgir, além de aumento da área superficial específica e da melhora no fluxo gasoso. Em quantidades significativas, estes nanoporos abertos podem prevenir o crescimento de grão do material, com um efeito similar aos poros que inibem o coalescimento de grãos em cerâmicas com tamanhos de grão ordinários [77]. A formação de uma estrutura mesoporosa (poros nanométricos) influencia a energia de ativação para a redução do oxigênio e pode ser obtida a partir de processamento em baixa temperatura através da utilização de pós de partida com alta área superficial específica. A incorporação de metais nobres em filmes catódicos condutores mistos, em sinergia com a estrutura mesoporosa, pode melhorar o desempenho do cátodo em temperaturas próximas a  $500^\circ\text{C}$ . [78, 79].

Uma boa parte das técnicas para obtenção de filmes finos cerâmicos a partir de pós é feita partindo-se de uma suspensão dos sólidos em um veículo líquido e viscoso. O fato de a porosidade final do cátodo precisar ser de aproximadamente 30% minimiza um dos principais problemas da utilização de nanosuspensões no processamento, que é a dificuldade de se obter deposições de alta densidade. Assim, pode-se trabalhar com suspensões de baixa viscosidade e com maior conteúdo de sólidos, possibilitando um ajuste mais preciso das soluções para formar peças verdes homogêneas de alta qualidade [80].

### **3.4 Síntese e processamento de cátodos para SOFC e IT-SOFC**

Diversos métodos têm sido empregados para a síntese de perovskitas com propriedades atrativas para seu uso em cátodos de células a combustível de óxido sólido. As diferentes rotas de síntese influenciam no desempenho final do cátodo, pois modificam várias características do material como a completa cristalização e estabilização da fase, a quantidade de sítios ativos e a área superficial específica, por exemplo. A correta manipulação de um mesmo método também pode ter diversas influências no desempenho global dos cátodos, modificando a morfologia e formação das fases no material obtido [35,81,82].

De um modo geral, o método de síntese escolhido para obtenção de pós de perovskitas para esta aplicação deve promover a dopagem efetiva do material, conferir características porosas ao agregados e produzir partículas finas e homogêneas, com alta área superficial [8,83].

O método de mistura de óxidos foi primeiramente empregado para obtenção de perovskitas LSM, onde a simples mistura dos óxidos de lantânio, manganês e estrôncio era realizada, formava a fase pela sinterização reativa dos pós precursores. Apesar da possibilidade de se obter a perovskita desejada por este método, o material tende a apresentar heterogeneidade composicional, baixo controle na distribuição das partículas, baixa área superficial, além de dificuldades na sinterização do pó. Isto é, as características eletroquímicas e, principalmente, morfológicas da LSM eram significativamente inferiores aos métodos mais avançados desenvolvidos posteriormente e para superar estas desvantagens,

alguns métodos químicos passaram a ser explorados para a preparação destes óxidos [43,46,81].

Os trabalhos técnicos envolvendo a síntese de LSM passaram a adotar as técnicas de síntese hidrotermal, co-precipitação e as duas mais comumente utilizadas técnicas, sol-gel e reação de combustão, sendo que destes, destaca-se a síntese por combustão de solução por ser considerado um método simples, relativamente barato e com boa reprodutibilidade [81,83,84,85,86,87,88,89]. A cobaltita de estrôncio também pode ser sintetizada pelos métodos citados, no entanto, quando se trata deste material dopado com antimônio (SCS), mais específico para a aplicação em células a combustível, apenas sua síntese por sol-gel foi reportada [12,14,69,82].

Para a caracterização eletroquímica das SOFC e IT-SOFC a técnica mais comumente empregada é a de espectroscopia de impedância complexa (EIC), pois permite interpretar e relacionar o transporte de massa, a cinética e a resistência ôhmica das células com os fenômenos eletroquímicos que ocorrem em cada componente e interface da amostra testada [11]. Este método é, portanto, largamente empregado na caracterização de células unitárias, interconectadas, das interfaces interconector/eletrodo/eletrólito e até mesmo de algumas propriedades e influência de aspectos morfológicos dos componentes das células a combustível [53,54,90,91,92,93,94]. Assim, o estudo dos materiais catódicos e sua interface com o eletrólito é feito com a utilização de uma célula simétrica (cátodo/eletrólito/cátodo), que é preferencialmente empregada com relação a uma meia célula (cátodo/eletrólito), pois é possível que a utilização de outro material no contra eletrodo influencie os resultados da interface a ser estudada. Nesse sentido, diversos métodos são empregados para depositar cátodos porosos sobre substratos densos ou eletrólitos densos sobre substratos porosos, para seu estudo por EIC, como por exemplo, *RF sputtering*, *spray* ultrassônico, *screen printing*, *spray-up*, *dip coating*, *spray-pyrolysis*, *spin coating*, *tape-casting*, extrusão, eletroforese, entre outros [52,75,95,96,97,98,99,100,101]. A técnica de *dip coating* é comumente usada no processamento de materiais cerâmicos avançados [102,103] e se apresenta interessante para estudo de cátodos de SOFC e IT-SOFC, pois além de ser pouco onerosa, permite que uma célula simétrica seja construída em apenas uma etapa, garantindo, de certo modo, que ambos os eletrodos sejam idênticos. É também

largamente empregada na fabricação dos cátodos e também de outros componentes da célula [88,96,104].

### **3.4.1 Síntese por combustão de solução**

Uma grande quantidade de óxidos, carbetos e nitretos com aplicações tecnológicas podem ser sintetizados pela reação de combustão e com uma gama de propriedades bastante abrangente como ópticas, magnéticas, elétricas, luminescentes, dielétricas e catalíticas, devido ao bom controle de composição e a obtenção de estruturas mais complexas como as perovskitas. Além disso, é considerado um método emergente com viabilidade econômica e relativamente simples por envolver poucas etapas [13,105,106].

O método de síntese de pós por combustão de solução consiste promover uma reação exotérmica através do aquecimento de uma solução precursora, contendo sais dos íons correspondentes ao óxido final desejado e um composto orgânico (combustível), formando um gel através da evaporação de água, até que seja atingido o ponto de ignição, iniciando uma reação auto-sustentável onde o calor da reação é utilizado para sintetizar um material cerâmico. O método baseia-se nos conceitos utilizados na química de propulsores e explosivos e utiliza, preferencialmente, sais precursores a base de nitratos, pois estes fundem em baixas temperaturas possibilitando uma mistura homogênea a nível molecular abaixo do ponto de decomposição do combustível [13,105,107].

Após a auto-ignição da reação de combustão, durante a propagação da chama, dois eventos principais ocorrem: calor é gerado da combustão; gases (incluindo  $N_2$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ ) evoluem da reação. O calor de combustão (ou temperatura de chama) ajuda na cristalização e formação da fase, no entanto uma temperatura de chama muito alta pode afetar de maneira indesejada as características do pó, como aumento no tamanho de cristalito, formação de aglomerados mais duros, reduzindo a área superficial específica e sinterabilidade. A evolução de produtos gasosos dissipa o calor da combustão e limita o aumento de temperatura evitando que haja sinterização local de algumas partículas primárias. Assim, a temperatura de chama e a evolução de gases da síntese governam as

características finais do pó obtido, sendo que estas, por sua vez, são influenciadas pela natureza e quantidade do combustível [108].

O combustível escolhido para a realização de uma síntese, que fornece o carbono e o hidrogênio que irão formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e liberar calor, deve impedir a precipitação de espécies através da complexação dos íons metálicos o que aumenta sua solubilidade e ajuda a manter a homogeneidade da solução evitando a precipitação seletiva. Com a evaporação da água a viscosidade da solução contendo os complexos aumenta significativamente até o início da reação. Como o raio iônico dos metais influencia a formação dos complexos, alguns combustíveis podem ser mais adequados para obtenção de determinadas fases [13,43].

A quantidade de combustível e a temperatura devem estar dentro do limite de flamabilidade para que ocorra a auto-ignição da reação, abaixo do limite inferior o teor de combustível é muito baixo, não havendo calor suficiente para a reação, e acima do limite superior o excesso de gases formados que evoluem da solução absorvem calor demais reduzindo a temperatura e impedindo o início da combustão [109]. Uma vez iniciada, a reação atinge altas temperaturas nucleando e cristalizando os óxidos em curto período de tempo, com a liberação de gases que evitam a formação de grandes agregados de partículas e possibilitando a obtenção de materiais nanocristalinos. No entanto, comumente o pó obtido da síntese passa por uma etapa de calcinação com a finalidade de eliminar resquícios de materiais orgânicos, fases secundárias ou cristalizar o pó, que pode ser obtido amorfo. Grande parte dos materiais obtidos por combustão precisam ser calcinados, o que é um parâmetro a se controlar para a obtenção de um produto final em escala nanométrica, pois pode ser necessária a utilização de altas temperaturas de calcinação [43,86,110,111].

A síntese de produtos nanocristalinos pode ser efetuada por este método e é influenciada por vários fatores. Antes da reação, todos os reagentes devem estar uniformemente misturados na solução a nível atômico ou molecular, assim o processo de nucleação pode ocorrer através do rearranjo e da difusão a curta distância dos átomos ou moléculas vizinhas durante a reação. Os nanocristais inicialmente formados mantêm seu tamanho após a combustão, pois o grande volume de gases que evoluem da solução durante a reação limita o contato entre as partículas e também a alta taxa de propagação da solução não permite que haja

tempo ou energia para uma difusão e migração de átomos ou moléculas a longa distância. Em muitos casos, após a síntese, uma calcinação em alta temperatura pode ser necessária para eliminar orgânicos e obter pós monofásicos de alta pureza, que deve ser bem controlada, pois pode causar o crescimento dos nanocristais [43,105].

A obtenção de perovskitas para utilização em SOFC e IT-SOFC pela reação de combustão tem sido adotada por diversos autores, pois através do controle dos parâmetros da síntese pode-se promover uma dopagem homogênea do material e obter pós nanocristalinos, podendo também influenciar aspectos morfológicos dos agregados, o que pode ser muito favorável no desenvolvimento de pós com alta área de superfície catalítica. Na síntese por combustão da LSM, os combustíveis mais comumente utilizados são ureia, glicina e sacarose e normalmente em excesso na solução precursora, para promover uma queima mais completa dos reagentes e a obtenção de um pó monofásico. [83,86,111,112,113,114,115,116].

### **3.4.2 Deposição de filmes finos por *dip coating***

Conforme descrito anteriormente, a caracterização eletroquímica da interface cátodo/eletrolito pode ser feita através da técnica de EIC aplicada preferencialmente em uma célula simétrica, que é fabricada através do depósito de uma filme fino sobre um substrato, por exemplo, do material catódico sobre um substrato eletrolítico.

A técnica de *dip coating* consiste na imersão vertical de um substrato a ser revestido em um sistema líquido, permanecendo imerso por um tempo determinado e sendo retirado ou puxado com uma velocidade constante bem definida. O processo pode ser contínuo ou em bateladas dependendo da geometria das peças. O equipamento deve movimentar o substrato suavemente para que seja obtido um revestimento com espessura específica e uniforme. O substrato revestido arrasta líquido durante sua retirada e o movimento fluidodinâmico carrega parte do líquido até que ocorra a divisão da frente de fluxo, onde a camada interna tem um movimento ascendente e a camada externa apresenta um movimento descendente, retornando ao banho [117].

Na Figura 5 está representada esquematicamente a deposição e formação de um revestimento pela técnica de *dip coating*. A suspensão se adsorve na superfície do substrato e devido ao escoamento gravitacional acompanhado por uma intensa evaporação do solvente o filme se forma sobre o substrato. A viscosidade do banho influencia diretamente seu arraste e posteriormente o escoamento gravitacional, e a evaporação do solvente promove a agregação, gelificação e concentração da solução. Finalmente, o filme colapsa e forma um revestimento no formato da superfície do substrato [118]. Assim, as características microestruturais e a espessura do filme obtido são influenciadas pelas velocidades envolvidas no processo, qualidade da dispersão e a viscosidade da solução, evaporação do solvente e aderência ao substrato.

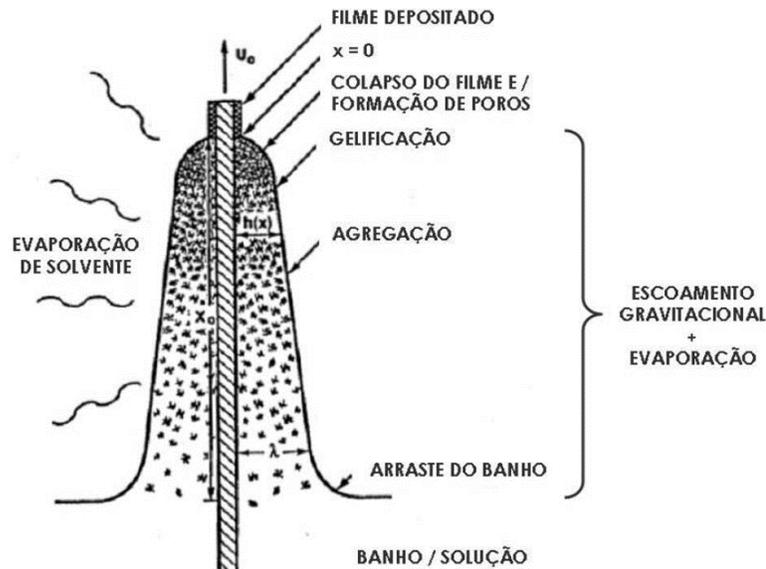


Figura 5: Representação esquemática da obtenção do filme a partir do processo de *dip coating* [118].

Na fabricação de SOFC, a técnica de *dip coating* passou pelos primeiros testes nos anos 1980, em células de configuração monolítica e já na época despertou interesse pela possibilidade de montar a célula em camadas de filmes finos [21]. Atualmente, o *dip coating* é utilizado também para fabricação de SOFC e IT-SOFC com configurações tubulares e, mais recentemente, planares, sendo considerado um método com boa reprodutibilidade, de baixo custo e que oferece um bom controle na formação dos filmes [11,37,119,120].

Praticamente todos os componentes das células de óxido sólido podem ser processados por *dip coating* obtendo-se filmes densos ou porosos e contínuos, com

poucos micrometros de espessura até filmes espessos, com centenas de micrometros de espessura [49,104,121].

Perovskitas como a manganita de lantânio já foram depositadas por esta técnica sob diferentes substratos como cerâmicas densas, ligas de alumínio, ligas de ferro-cromo e ferro-níquel, mostrando melhor aderência quando os filmes foram formados em superfícies cerâmicas [15,96,122]. Cátodos condutores mistos para IT-SOFC também já foram testados pela técnica mostrando bons resultados eletroquímicos e baixa resistência na interface com o eletrólito [121,123].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental do trabalho foi dividida em quatro etapas. A primeira consistiu na síntese dos pós de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) pelo método de síntese por combustão, variando o tipo e a concentração do combustível, e a síntese pelo mesmo método da cobaltita de estrôncio dopada com antimônio (SCS), variando o tempo de calcinação. Paralelamente, a LSM também foi obtido pelo método sol-gel. A segunda etapa envolveu a caracterização dos pós obtidos.

Na terceira etapa, os pós de manganita foram processados por compactação e sinterizados em diferentes temperaturas. O pó de LSM que apresentou características mais promissoras foi utilizado em dispersões para *dip coating* de substratos de zircônio estabilizada com 8% de ítria (YSZ). Na última, etapa foram caracterizados os corpos sinterizados e os filmes finos depositados.

### 4.1 Materiais

Os reagentes e componentes empregados neste trabalho estão listadas na Tabela 6, junto com sua pureza e fornecedor, e consistem em nitratos e orgânicos para preparação das soluções precursoras das sínteses, o material para a fabricação dos substratos cerâmicos e polímeros ligantes para ajuste da viscosidade das dispersões.

Tabela 6: Matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

Produto	Pureza (%)	Massa molar (g/mol)	Fórmula	Fornecedor
Ácido cítrico	99,5	192,12	$C_6H_8O_7$	Vetec
Álcool isopropílico	99,5	60,10	$C_3H_8O$	Labsynth
Etilenoglicol	99,0	62,07	$C_2H_6O_2$	Labsynth
Nitrato de amônio	99,0	80,04	$NH_4NO_3$	Fmaia
Nitrato de cobalto	98,0	291,03	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Vetec
Nitrato de estrôncio	99,0	211,63	$Sr(NO_3)_2$	Vetec
Nitrato de lantânio	99,0	433,01	$La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Vetec

<i>Nitrato do manganês</i>	99,0	179,01	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4 H <sub>2</sub> O	Vetec
<i>Óxido de antimônio</i>	99,5	291,52	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vetec
<i>Polivinilbutiral</i>	80,0	55.000	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Sigma
<i>Polivinilpirrolidona</i>	87,0	40.000	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	Vetec
<i>Sacarose</i>	99,3	342,30	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Vetec
<i>Ureia</i>	99,75	60,06	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Vetec
<i>YSZ</i>	99,9	349,03	Zr <sub>2</sub> O-8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich

## 4.2 Síntese dos pós

A preparação da solução precursora foi feita utilizando as valências totais de oxidação e redução das espécies envolvidas, que são consideradas para determinar o coeficiente do balanço estequiométrico. Através do método proposto por Jain *et al.* [124] determina-se a composição estequiométrica da solução, que corresponde à energia máxima liberada pela reação. Para o cálculo, se consideram os átomos de nitrogênio neutros, os carbonos e hidrogênio elementos redutores de valência C<sup>4+</sup> e H<sup>+</sup> e o oxigênio elemento oxidante de valência O<sup>2-</sup>, tornando assim os íons metálicos dos nitratos elementos redutores. O balanço termodinâmico é assim obtido considerando uma mistura estequiométrica quando a soma das suas valências for igual a zero, conforme mostra a Eq.8, onde  $\phi_e$  representa a composição estequiométrica elementar.

$$\phi_e = \frac{\sum(\text{coef. do elemento oxidante}) \times (\text{valência})}{\sum(\text{coef. do elemento redutor}) \times (\text{valência})} = 1 \quad (\text{Eq.8})$$

Assim, partindo da composição a ser obtida, é calculada a quantidade molar de combustível a ser adicionada na solução de nitratos. Soluções precursoras contendo excesso ou escassas de combustível também podem ser preparadas com base na quantidade estequiométrica definida na Eq 8, e são testadas com o intuito de se obter um material monofásico [83,86].

#### 4.2.1 Síntese da LSM

A síntese por combustão foi utilizada com parâmetros ajustados para obtenção da perovskita de manganita de lantânio dopada com 10% de estrôncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 - x=0,10$ ). A quantidade de estrôncio adicionado à perovskita, menor do que a normalmente utilizada, foi selecionada atentando mais ao controle do coeficiente de dilatação térmica e à compatibilidade química com eletrólitos de YSZ, do que à condutividade elétrica, visto que esta propriedade não é um fator limitante na reação global célula [49,63,64,83,95].

Pós monofásicos de LSM foram obtidos por combustão com excesso de 200% de combustível por Conceição *et al.*, utilizando ureia e por Prabhakaran *et al.*, utilizando sacarose [83,86]. Logo, partindo das soluções precursoras de composição estabelecida, foram sintetizadas amostras com 200% de excesso de combustível e foi analisado o efeito do aumento da quantidade de ureia para 400% e da mistura dos combustíveis ureia e sacarose na mesma síntese.

O fluxograma da Figura 6 descreve as rotas de síntese por combustão para a obtenção dos pós de LSM. Na preparação da solução precursora da LSM, foi adicionada à solução contendo os nitratos dissolvidos, uma quantidade de combustível proporcional à estequiométrica para cada síntese, sob agitação magnética constante em um becker. Após a dissolução completa de todas as espécies, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 litro com boca larga e colocada em uma manta térmica, onde iniciou o aquecimento até 120°C. Após a evaporação de certa quantidade de água os íons da solução foram complexados e um gel viscoso foi formado. Com o aumento da temperatura para 320°C a mistura entrou em ignição e uma chama propagou-se, entrando em combustão a solução.

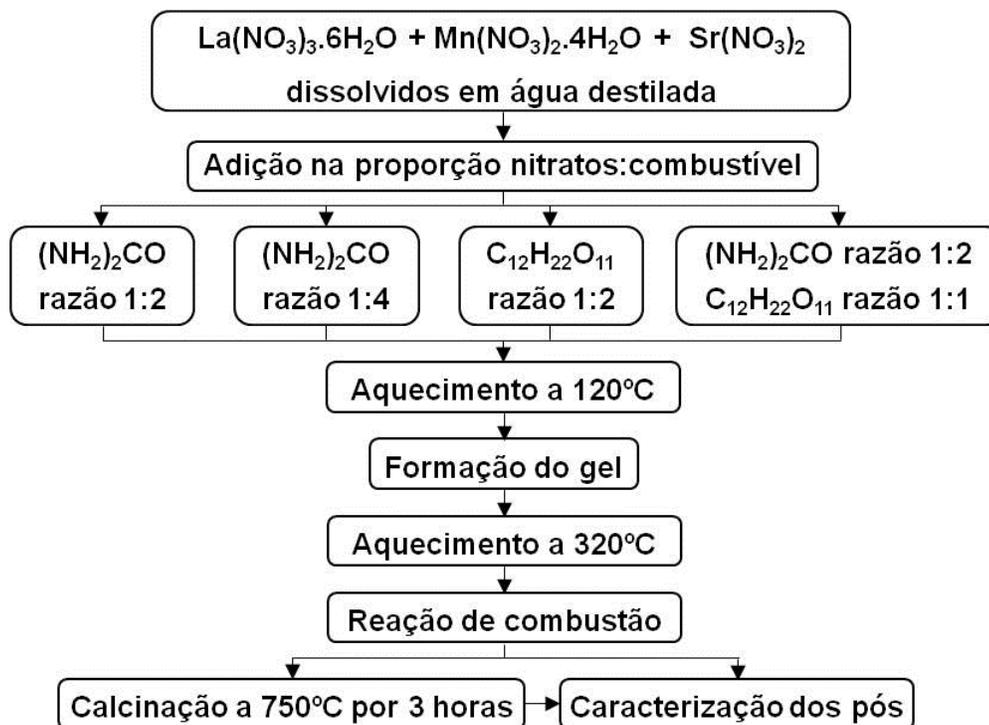


Figura 6: Rotas de síntese por combustão dos pós de LSM.

As principais etapas, que foram similares para todas as rotas, da realização da síntese por combustão da LSM, descritas a seguir, são mostradas na Figura 7. Com a evaporação da água, a solução inicialmente cristalina (etapa 1), vai tornando-se mais viscosa com a formação de íons complexos (etapa 2). Após a formação de um gel, a solução é aquecida a 320°C, formando bolhas de gases volumosas que evoluem do gel de alta viscosidade (etapa 3). Ocorre a ignição da reação, formando uma frente de chama que se propaga por toda a solução (etapa 4).

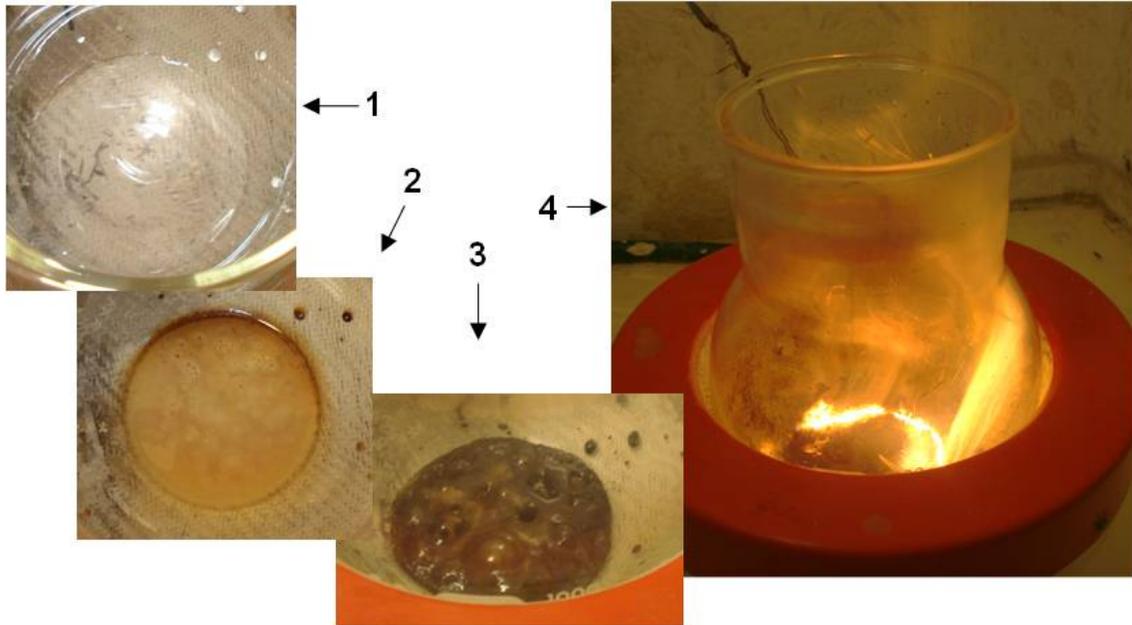


Figura 7: Principais etapas da evolução da solução precursora até sua combustão para síntese dos pós de LSM.

Após a realização das sínteses as amostras foram peneiradas em malha #325 e uma parte dos pós foi separada antes da calcinação para averiguar a influência do tratamento térmico sobre a formação das fases e na morfologia das amostras.

Para fins comparativos, o pó de LSM também foi sintetizado pelo método de sol-gel, seguindo a rota proposta por Gaudon *et al.*, descrita na Figura 8 [88]. O etilenoglicol foi usado como agente de polimerização e o ácido cítrico como complexante, numa proporção de 1 ml do primeiro para cada 4 g do segundo, misturando a solução resultante com uma solução de nitratos (0,25 mol/l de Mn), em uma proporção de 3:1. A polimerização ocorreu sob agitação constante a 110°C, formando uma solução viscosa de coloração marrom. O gel resultante foi calcinado a 800°C.

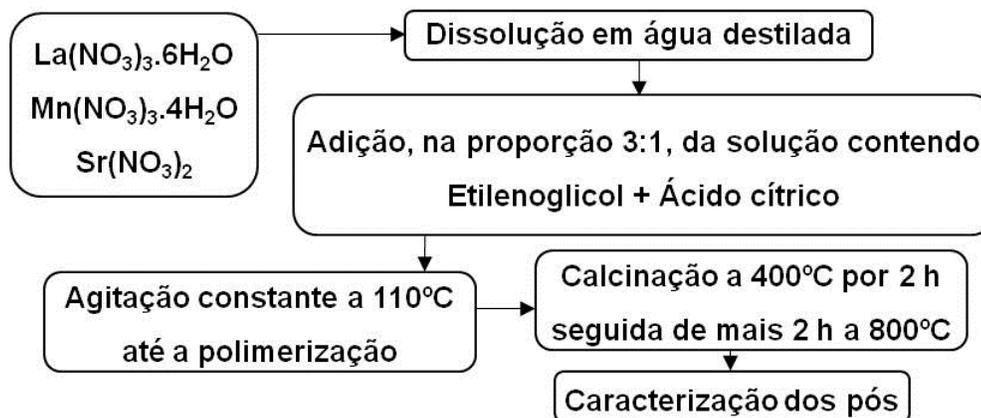


Figura 8: Fluxograma da síntese de LSM via sol-gel.

#### 4.2.2 Síntese da SCS

O método de síntese por combustão foi empregado para a obtenção da perovskita de cobaltita de estrôncio dopada com 10% de antimônio ( $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$  –  $x=0,10$ ), baseando-se, de certo modo, nas sínteses pela rota citrato-nitrato, realizadas por Lin *et al.* e Aguadero *et al.*, pois não se encontrou autores que utilizassem a síntese por combustão para obtenção deste material [12,14].

Em tentativas prévias de sintetizar a SCS por combustão a ureia foi usada como combustível em 200% de excesso na solução precursora e o pó fora calcinado a 1000°C por 3 horas. No entanto, a perovskita cúbica desejada não foi formada, remanescendo no pó fases resultantes de uma queima incompleta como o carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) e o oxi-hidróxido de cobalto ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ) [125]. Assim, optou-se por testar a adição de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) na solução precursora, que age como um auxiliar de combustão devido à sua decomposição altamente exotérmica e que gera apenas produtos gasosos que não alteram a proporção dos outros elementos [126].

A solução precursora foi então preparada com 200% de excesso de ureia e 100% na quantidade de nitrato de amônio, com relação aos nitratos de cobalto e estrôncio. Conforme ilustra o fluxograma da Figura 9, as espécies foram dissolvidas em água destilada sob agitação magnética, exceto o óxido de antimônio que permaneceu precipitado na solução para reagir apenas com o excesso da energia exotérmica da síntese. A solução foi transferida para a manta um balão de 1 litro com boca larga e colocado em uma manta de aquecimento a 120°C. A mudança de

cor da solução indica a complexação dos íons, que aumentam sua viscosidade, até o início do aquecimento para 320°C. Nessa temperatura, ocorre a ignição da reação e uma chama propaga-se por toda a solução.

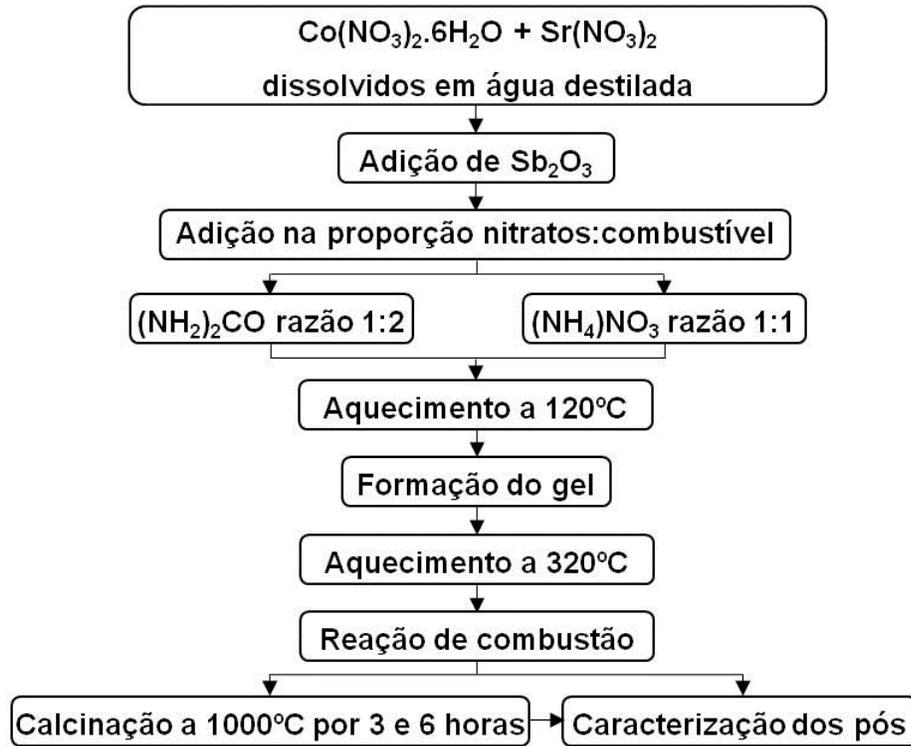


Figura 9: Rotas de síntese por combustão dos pós de SCS.

Na Figura 10, pode-se visualizar as 4 etapas da síntese da SCS. Uma solução de coloração rosa e, devido ao  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  precipitado, opaca (etapa 1) perde água sob aquecimento a 120°C, até a formação de um gel de coloração violeta (etapa 2), com a temperatura aumentada para 320°C muitos gases evoluem da solução (etapa 3), que, em certo ponto, entra em combustão (etapa 4).

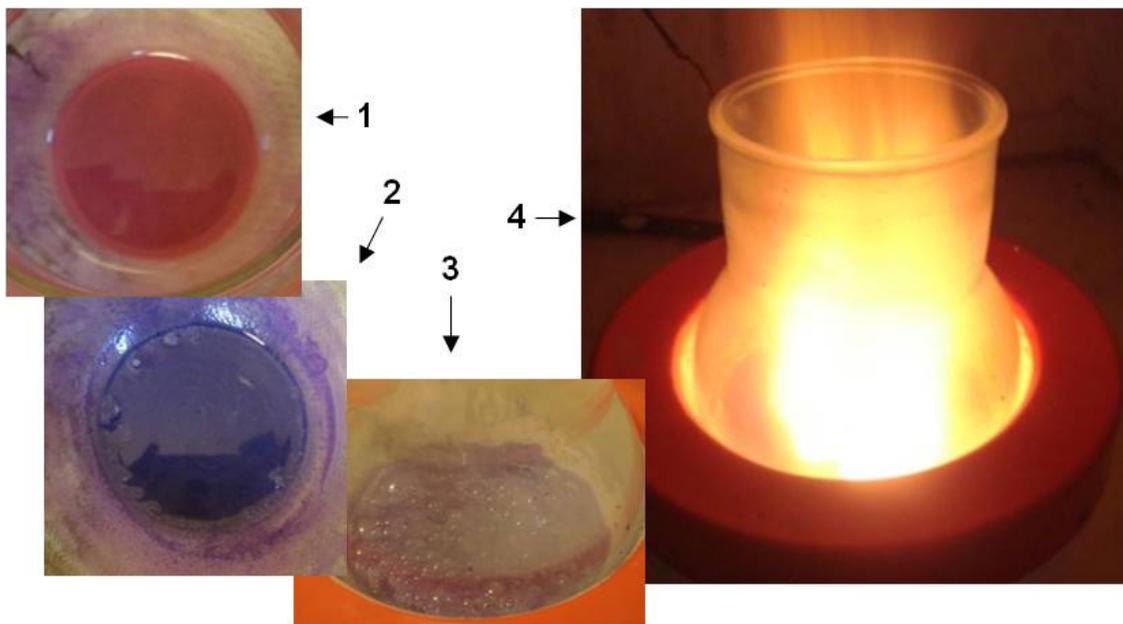


Figura 10: Comportamento da solução precursora até a reação de síntese da SCS, destacando suas quatro principais etapas.

Os pós resultantes foram nomeados de acordo com as seis diferentes rotas de síntese descritas e sua nomenclatura pode ser vista na Tabela 7. Na síntese das manganitas, primeiro foi testado o excesso de combustível, em seguida a mistura dos combustíveis e o método sol-gel e, após, foi executada a síntese da SCS.

Tabela 7: Nomenclatura dos pós sintetizados pelas diferentes rotas.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Material</b>	<b>Rota de síntese</b>
<i>LSM 2U</i>	Manganita de lantânio dopada com estrôncio	Combustão com 1:2 de ureia
<i>LSM 4U</i>	Manganita de lantânio dopada com estrôncio	Combustão com 1:4 de ureia
<i>LSM 2S</i>	Manganita de lantânio dopada com estrôncio	Combustão com 1:2 de sacarose
<i>LSM 2U1S</i>	Manganita de lantânio dopada com estrôncio	Combustão com 1:2 de ureia e 1:1 de sacarose
<i>LSM SG</i>	Manganita de lantânio dopada com estrôncio	Sol-gel
<i>SCS</i>	Cobaltita de estrôncio dopada com antimônio	Combustão com 1:2 de ureia e 1:1 de nitrato de amônio

### 4.3 Processamento dos pós

Todos os pós sintetizados foram compactados e sinterizados em diferentes temperaturas para avaliação da sua densificação com o aumento da temperatura de sinterização. Paralelamente, foram processados pós comerciais de YSZ para fabricação de substratos cerâmicos, sendo que o pó de manganita de lantânio que apresentou as melhores características morfológicas foi utilizado em dispersões para *dip coating*, para obtenção de filmes finos sobre estes substratos.

#### 4.3.1 Conformação e sinterização

##### 4.3.1.1 Processamento dos pós de LSM obtidos

Os pós das manganitas de lantânio foram compactados sem aditivos em uma prensa manual sob uma tensão uniaxial de 125 MPa, sendo utilizado para a confecção de cada corpo-de-prova 200 mg de pó calcinado e peneirado em mesh #325, em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro. Após a conformação, os pós foram sinterizados em temperaturas definidas com base na microscopia de calefação. O fluxograma da Figura 11 descreve as rotas utilizadas para a sinterização, sendo que a taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o patamar de 1 hora, sendo estes parâmetros utilizados em todos os processos.

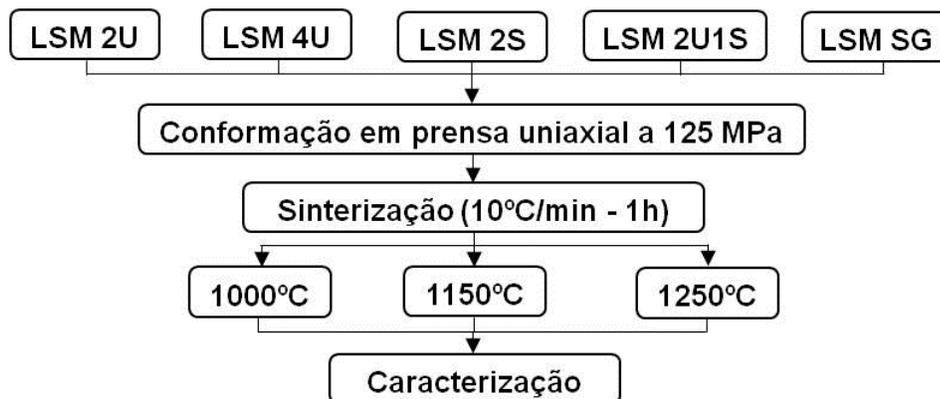


Figura 11: Fluxograma da compactação e sinterização dos pós obtidos.

#### 4.3.1.2 Processamento dos substratos de YSZ

Os substratos de zircônia estabilizada com 8% de ítria (YSZ) foram obtidos através da compactação de um pó comercial de tamanho médio de partículas de 0,2 µm. O pó foi misturado, em meio alcoólico com uma solução com 10% em massa de um polivinilbutiral (PVB), Butvar® B-98, dissolvido em isopropanol na proporção de 3% em massa com relação à quantidade de pó. A solução contendo o pó foi misturada em um moinho de bolas, com bolas de zircônia, por duas horas. Após, a solução foi seca por 24h a 70°C e os pós foram compactados uniaxialmente a 175 MPa, em uma matriz cilíndrica de 12 mm, na forma de um disco. Para aumento da rugosidade os corpos a verde foram lixados manualmente em movimento circular horário com lixas d'água em uma das duas diferentes granas testadas (280 ou 600). Buscando uma alta densificação dos substratos de YSZ, os mesmos foram sinterizados a 1450°C por 90 minutos, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### 4.3.2 Deposição dos filmes finos de LSM

Devido à falta de informação na literatura dos parâmetros deposição, como velocidade de retirada e viscosidade das soluções, dos filmes formados por *dip coating* de dispersões de pós cerâmicos, a realização destes ensaios possuiu um caráter preliminar, fornecendo informações para testes mais acurados desta técnica.

As dispersões foram feitas utilizando como solvente água destilada ou isopropanol e polivinilpirrolidona (PVP), com massa molar de 40.000 g/mol, para controle da viscosidade das soluções, conferindo-as o aspecto de uma suspensão escura. As soluções de PVP foram feitas dissolvendo-se o polímero na proporção de 200 g/l em isopropanol e em 400 g/l de água destilada. Na Figura 12 está descrito o procedimento de preparação das suspensões para confecção dos filmes finos, assim como sua nomenclatura de acordo com os parâmetros usados. A quantia de 1 g de pó da LSM 2S foi disperso com agitação ultrassônica em isopropanol, para a solução A, e em água destilada, para a solução B. As soluções contendo PVP dissolvido foram adicionadas às dispersões prévias, sob agitação magnética e obedecendo à natureza do solvente. Após agitação ultrassônica as soluções A e B

seguiram para serem depositadas sobre os substratos de YSZ. As composições foram ajustadas para possuir o mesmo volume, conter a mesma quantidade de sólidos e mesma viscosidade, mudando apenas a natureza do solvente e a quantidade de PVP. Assim, para a solução A o solvente é o álcool isopropílico com uma quantidade de PVP de 0,4 g para 1 g de pó LSM 2S, enquanto para a solução B o solvente é água destilada e a quantidade de PVP é de 1,2 g por 1 g de pó LSM 2S.

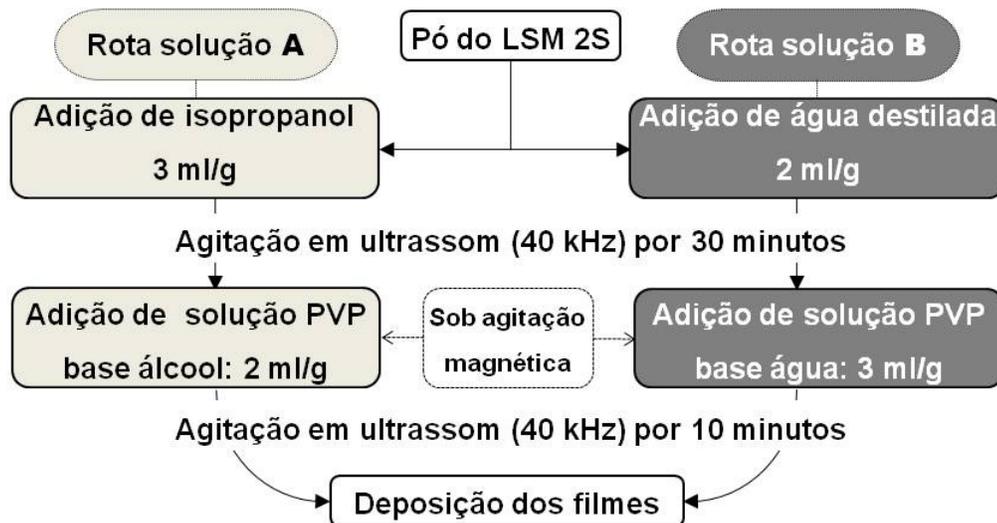


Figura 12: Procedimento de preparação das suspensões para *dip coating* e sua nomenclatura de acordo com a rota.

Buscando a deposição das soluções A e B apenas sobre as faces dos substratos, suas bordas foram mascaradas com uma fita de politetrafluoretileno (PTFE), que, após a secagem da suspensão, foi retirada para a sinterização dos filmes, que ocorreu a 1250°C por uma hora, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Um elevador de discos Marconi MA765 foi o equipamento usado para fazer as imersões sendo que, para todas as amostras, a velocidade de entrada do substrato na solução foi de 420 mm/min e o tempo de imersão do primeiro banho foi de 60 segundos e dos seguintes, 20 segundos. Entre os banhos, as amostras passaram por secagem de 10 minutos em estufa à 65°C, para as deposições da solução A, e a 100°C para as deposições da solução B.

Os primeiros testes realizados no *dip coating* foram feitos utilizando a solução A (base álcool) recobrendo os substratos lixados nas diferentes granas (280 e 600), para averiguar a influência da rugosidade do substrato sobre a microestrutura do

filme formado. Estas amostras foram recobertas com 5 imersões, iniciando com baixa velocidade de retirada (5 mm/min) e aumentando gradualmente (10 e 20 mm/min) até o os duas imersões finais de mesma velocidade de retirada (40 mm/min). A análise dos primeiros filmes determinou os parâmetros dos testes seguintes, onde quatro substratos foram lixados em grana 600, sendo que dois foram recobertos com a solução A e dois com a solução B, utilizando velocidades sucessivas de retirada do banho de 60, 80 e 100 mm/min e de 20, 40, 60 e 80 mm/min. Na Tabela 8 estão mostradas as nomenclaturas das amostras recobertas por *dip coating*, de acordo com o lixamento dos substratos, a solução utilizada, as velocidades de retirada do banho e quantidade dos mesmos.

Tabela 8: Nomenclatura das amostras com relação ao substrato utilizado, tipo de solução, quantidade de banhos e velocidades de retirada dos mesmos.

<b>Amostra</b>	<b>Grana da lixa (substrato)</b>	<b>Solução</b>	<b>Velocidades de retirada (mm/min)</b>
<i>D1</i>	280	A	5 / 10 / 20 / 40 / 40
<i>D2</i>	600	A	5 / 10 / 20 / 40 / 40
<i>D3</i>	600	A	60 / 80 / 100
<i>D4</i>	600	A	20 / 40 / 60 / 80
<i>D5</i>	600	B	60 / 80 / 100
<i>D6</i>	600	B	20 / 40 / 60 / 80

#### 4.4 Caracterização dos materiais

##### 4.4.1 Difração de raios-x

A análise por difração de raios-x (DRX) foi executada em um equipamento Philips e a análise dos difratogramas foi realizada com a ferramenta X'pert Highscore, sobre a base de dados da *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), exceto para a SCS, cujo padrão gerado foi comparado com o refinamento Rietveld feito por Aguadero *et al.* [12]. As varreduras para análise das fases obedeceram o passo de 0,05° com 2 segundos de captação. Para a medida do tamanho médio dos cristalitos, feito através da equação de Scherrer com o auxílio

do *software* Winfit, foi varrido um pico específico de cada amostra com o passo de 0,01° e o tempo de 10 segundos de captação. Para o ajuste dos picos no programa foi utilizado um padrão de Si.

#### **4.4.2 Técnica de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller**

Para a determinação da área superficial específica dos pós foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), a partir das isotermas de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos. O equipamento utilizado foi um Quantachrome Nova 1000. Os pós foram agitados em ultrassom com frequência de 40 kHz, em álcool isopropílico, durante 10 minutos e posteriormente, secos a 100°C por 40 minutos. Após transferidos para o porta amostras, foram preparadas em uma manta térmica por 3 horas a 200°C, sendo então realizado o ensaio com o gás N<sub>2</sub>.

#### **4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia dos pós foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-6060. Os pós foram dispersos com álcool isopropílico em ultrassom (40 kHz) por 5 minutos, com uma pipeta de 1 ml algumas gotas da dispersão foram depositadas no porta amostra metálico polido. As amostras, secas a temperatura ambiente, receberam um recobrimento de ouro e foram então analisadas.

A técnica de MEV também foi utilizada para avaliar a microestrutura dos filmes de LSM depositados sobre YSZ. Após a sinterização dos filmes, as amostras foram fraturadas para análise da seção transversal e medida da espessura do filme formado. Micrografias de topo das amostras foram usadas para observar a continuidade e homogeneidade dos filmes ao longo da superfície dos substratos.

#### **4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão**

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para avaliar o tamanho e morfologia das partículas e dos agregados. Para esta análise,

utilizou-se um microscópio Jeol JEM-1200 EX II, com capacidade de operação de 120 keV. Foram feitas dispersões dos pós em álcool isopropílico com agitação ultrassônica (40 kHz) por 20 minutos e com uma pipeta de 1 ml, a solução foi depositada sobre um porta amostra de cobre-carbono de #200 mesh. Através da contagem do tamanho das partículas foi feita uma curva de distribuição de tamanho de partículas para cada amostras, traçando uma linha de tendência polinomial de índice 6 sobre os pontos de distribuição dispersos. A amostragem foi inferior a 360 contagens para todas as amostras.

#### **4.4.5 Microscopia de calefação**

A microscopia de calefação (ou de alta temperatura), às vezes empregada como dilatometria óptica, permite, através de uma câmera acoplada a um forno tubular e um programa de análise de imagens, acompanhar a deformação em função da temperatura de um corpo de prova monolítico ou na forma de pó. Durante a medida, se registra a variação na área da seção da amostra e assim a mudança nos ângulos da seção, determinando sua deformação com a temperatura, o que permite inferir sobre a sinterabilidade do pó. Neste estudo, os pós calcinados foram acomodados em uma matriz retangular sendo analisada a deformação na seção da amostra. Os ensaios foram realizados em um equipamento da Hess Instruments, de temperatura ambiente a 1300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os pós analisados foram a LSM 2S e LSM 4U. Esta técnica também foi utilizada para determinar a temperatura de sinterização dos substratos de YSZ, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1500°C.

#### **4.4.1 Densidade aparente e retração volumétrica**

As amostras de LSM sinterizadas em diferentes temperaturas e de YSZ sinterizada a 1450°C, tiveram sua porosidade aparente determinada pelo método de Arquimedes, utilizando a massa da amostra seca, e após imersas 24h em água, sua massa imersa em água e sua massa úmida, de acordo com a norma ABNT 6220:2011. Foi utilizada uma balança semi-analítica, com precisão de 3 casas, da Bel Equipamentos modelo UMark 1000 classe II.

A retração das amostras de LSM foi medida considerando o volume geométrico do corpo verde com relação ao volume geométrico após a sinterização. Para as medidas, foi utilizado um paquímetro digital Multitoyo Digimatic, com precisão de 0,01 mm.

#### **4.4.2 Perfilometria**

Os substratos de YSZ foram analisados em um perfilômetro para observação do aspecto da superfície e sua rugosidade antes do *dip coating*, visto que este é um fator importante para o bom ancoramento dos filmes [127]. Foram analisadas as amostras lixadas a verde e uma amostra sinterizada que não passou por nenhum processo após a prensagem (amostra N). Em cada amostra, três áreas diferentes foram analisadas, sendo uma próxima à borda, uma num ponto médio entre a borda e o centro da amostra e uma no centro da amostra. Cada área medida possui 0,25 mm<sup>2</sup> de extensão. Esta caracterização permitiu quantificar a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média dentro do percurso de medição ( $R_a$ ), a rugosidade quadrática média ( $R_{ms}$ ) e a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação ( $R_y$ ), que foram expressos através da média entre as três medidas realizadas em cada amostra.

#### **4.4.1 Viscosidade aparente**

As viscosidades aparentes das soluções A e B foram medidas em um equipamento Brookfield DV-II utilizando um prato CP 40 e uma rotação de 100 rpm. Os ensaios transcorreram a uma temperatura de 27°C. Para executar as medidas de viscosidade das soluções A e B foi seguido o mesmo procedimento descrito na Figura 12, sendo que após a segunda agitação ultrassônica, as suspensões foram testadas no viscosímetro ao invés de seguirem para serem depositadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das manganitas de lantânio

Após o término da síntese o produto resultante consiste em um pó de coloração escura, bastante aglomerado e com aspecto esponjoso. Em alguns casos, como da LSM 2U1S, sintetizado com os combustíveis misturados, os aglomerados atingem um volume relativamente alto, quando comparados, por exemplo, com a LSM 2U, sintetizado com 200% de ureia, conforme observados na Figura 13. As características dos pós obtidos serão abordadas em termos da influência do tipo e quantidade de combustível na formação da fase desejada, comparando os aspectos morfológicos das partículas e agregados entre si e com o pó obtido por sol-gel. Essas características serão relacionadas com a sinterabilidade de cada pó. A microestrutura dos filmes e sua espessura serão discutidas em função da rugosidade dos substratos e da viscosidade das soluções.



Figura 13: Aspecto dos pós obtidos no balão volumétrico de 1 litro, logo após as sínteses por reação de combustão.

#### 5.1.1 Influência do excesso de combustível

Os padrões de DRX gerados pelos pós LSM 2U, sintetizado com 200% de ureia, e LSM 4U sintetizado com 400% de excesso de ureia, como obtidos antes da calcinação, são mostrados na Figura 14. Nestas amostras, formou-se diretamente da síntese um material monofásico, a perovskita LSM ortorrômbica. Os padrões

identificados foram o ICDD 01-088-0059 e 01-088-0060 para a LSM 2U e a LSM 4U, respectivamente.

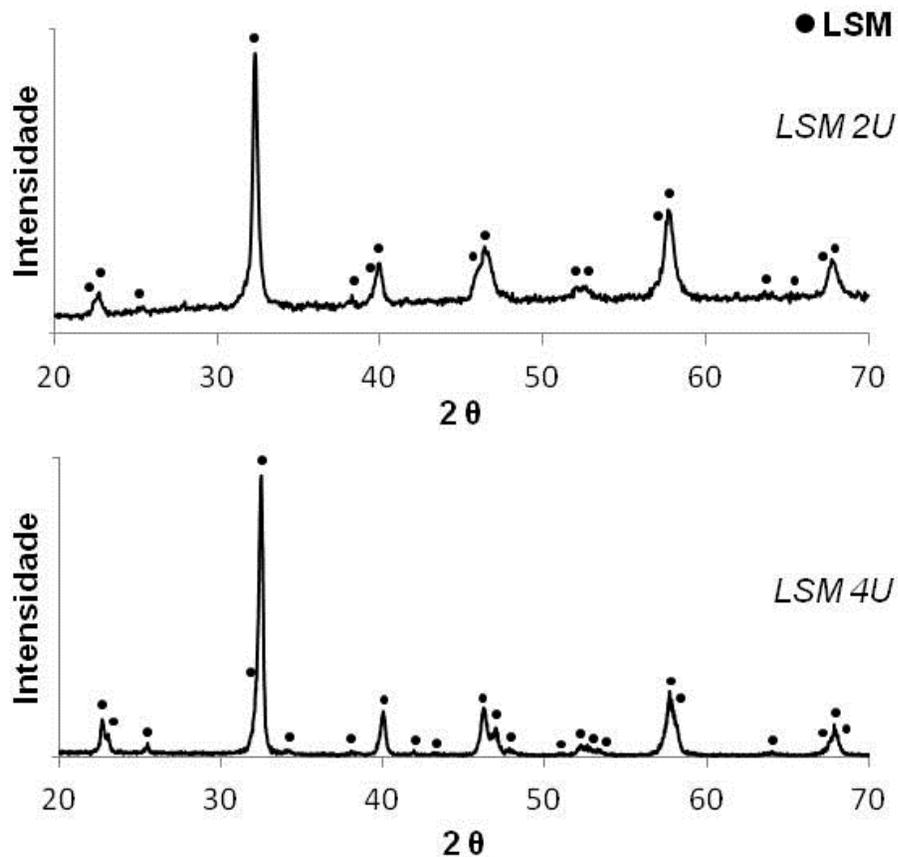


Figura 14: Padrões de DRX gerados pelas amostras LSM 2U e LSM 4U antes da calcinação.

O aumento no excesso de combustível na amostra LSM 4U levou a um padrão de DRX com picos mais definidos e intensos. Sabe-se que a entalpia da reação depende da quantidade de combustível e um maior calor na reação pode ser alcançado com aumento na fração do mesmo na solução precursora, o que pode tornar a combustão mais completa levando à obtenção de materiais mais cristalinos [83,128].

A calcinação dos pós promoveu a transição da fase ortorrômbica para a fase a romboédrica, conforme mostram os difratogramas de DRX da Figura 15. Nestes difratogramas, o padrão mais similar a LSM 2U e a LSM 4U foi o ICDD 01-089-0648.

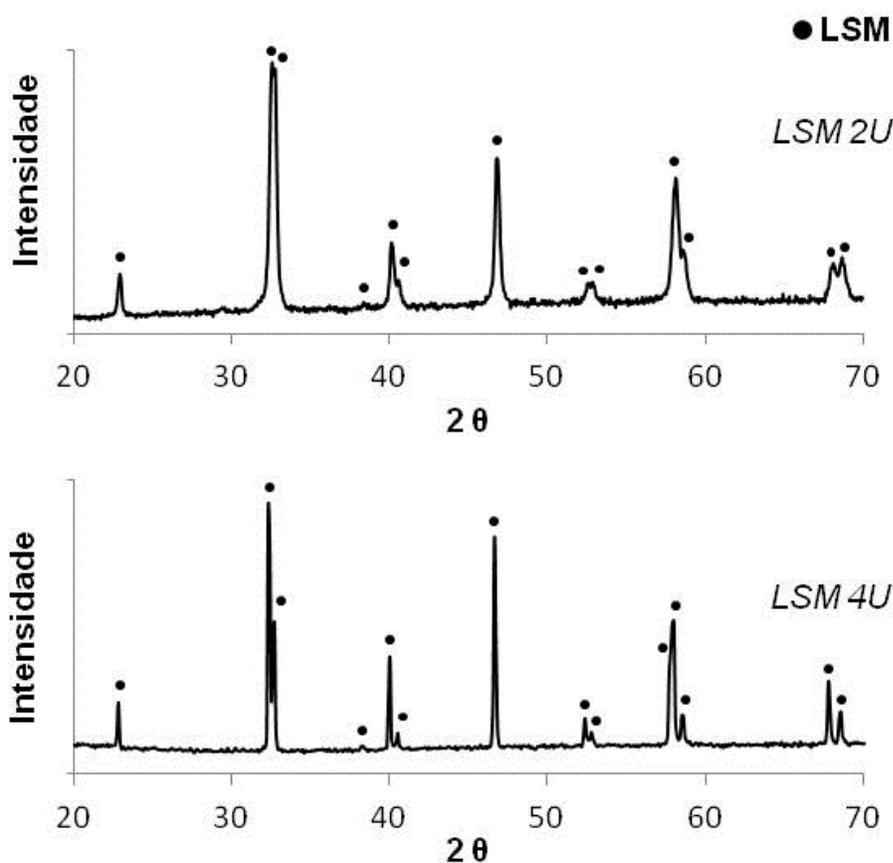


Figura 15: Padrões de DRX da LSM 2U e da LSM 4U após a calcinação a 750°C.

Nas manganitas de lantânio a estrutura ortorrômbica é alcançada com tratamentos térmicos em alta temperatura (~1400°C), enquanto se tratadas em temperaturas mais brandas (~900°C) a estrutura romboédrica é estabilizada [66]. Deste modo, é possível que a alta temperatura da síntese tenha estabilizado a estrutura ortorrômbica da LSM enquanto a calcinação a 750°C estabilizou a estrutura romboédrica.

A área superficial específica da LSM 2U calcinado foi de 6,0 m<sup>2</sup>/g, consistente com o reportado por Conceição *et al* [83]. O aumento de combustível na amostra LSM 4U teve pouca influência na sua área superficial específica que foi de 8,7 m<sup>2</sup>/g.

As micrografias de MEV das amostras LSM 2U e LSM 4U podem ser vistas na Figura 16, onde observa-se o aspecto esponjoso dos aglomerados. Na LSM 4U, os poros (ou vazios) nos aglomerados aparentam ser mais finos e dispersos do que na amostra LSM 2U, o que pode ser devido à maior evolução de gases síntese da

LSM 4U, uma vez que o aumento do teor de combustível na solução precursora aumenta o volume gases na síntese.

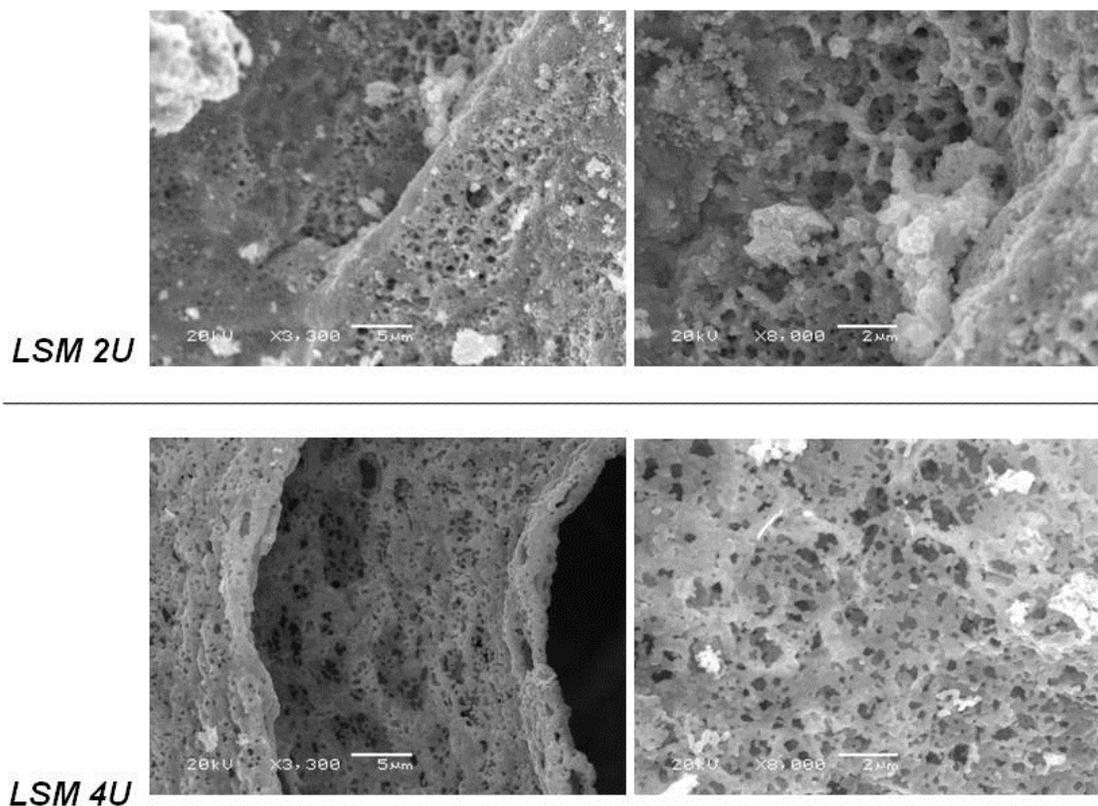


Figura 16: Micrografias de MEV dos pós LSM 2U e LSM 4U como obtidos.

Nos pós das amostras LSM 2U e LSM 4U, observados por MET na Figura 17, nota-se a presença de pescoços (destacados na imagem) indicando que a energia liberada na reação foi suficiente para iniciar o processo de sinterização. Este fenômeno foi mais evidente quando maior teor de combustível foi utilizado, sendo que as partículas observadas também parecem ter crescido mais para a amostra LSM 4U. A maior saída de gases nesta amostra introduziu, com certa expressão, alguns poros nanométricos nas partículas e em seus contornos.

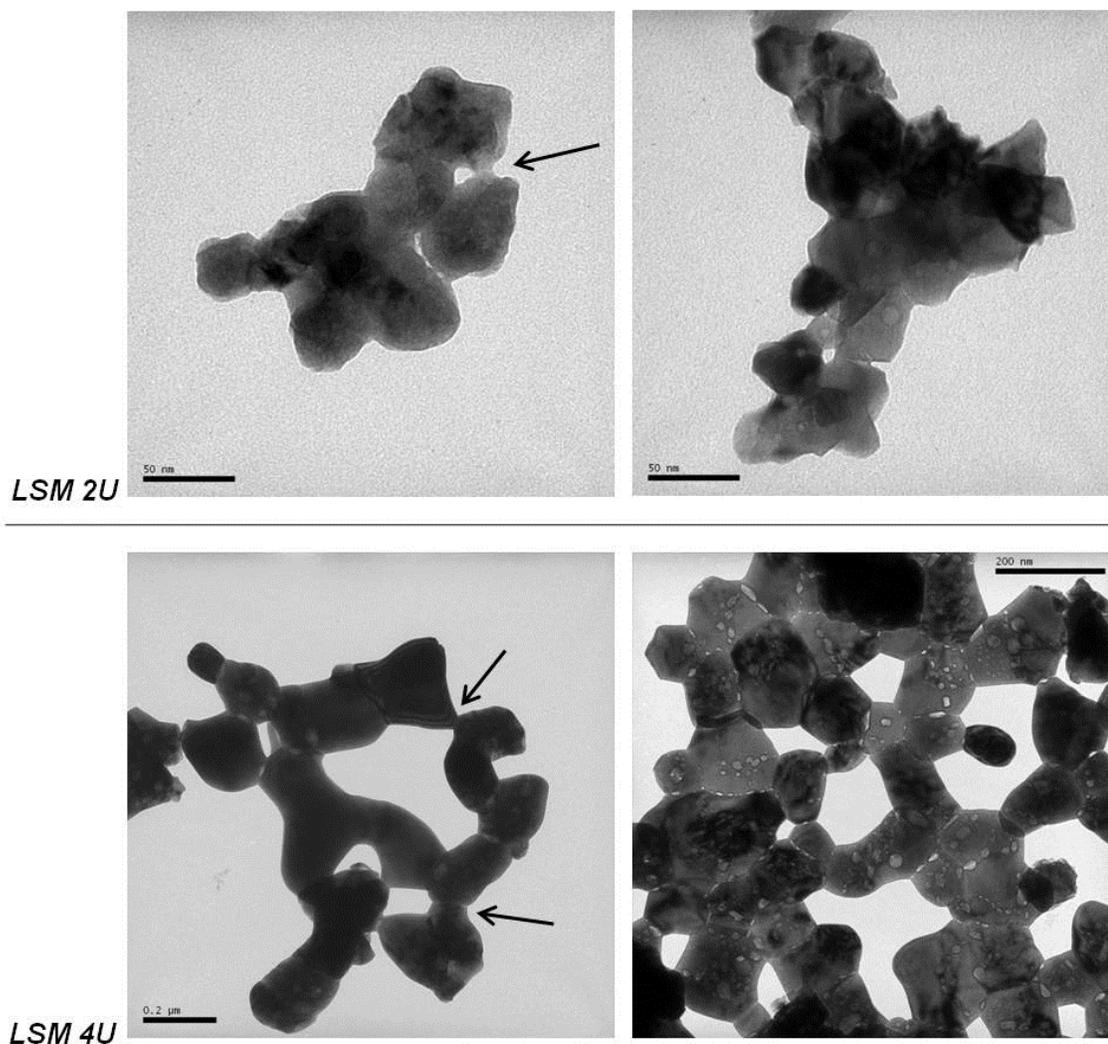


Figura 17: Micrografias de MET das amostras como obtidas de LSM 2U e LSM 4U.

### 5.1.2 Influência do tipo de combustível

A formação da perovskita de LSM ocorre de maneira distinta utilizando sacarose como combustível, no lugar da ureia. Os padrões de DRX da amostra LSM 2S após a síntese e após calcinação, obtida com 200% de excesso de combustível, é mostrado na Figura 18.

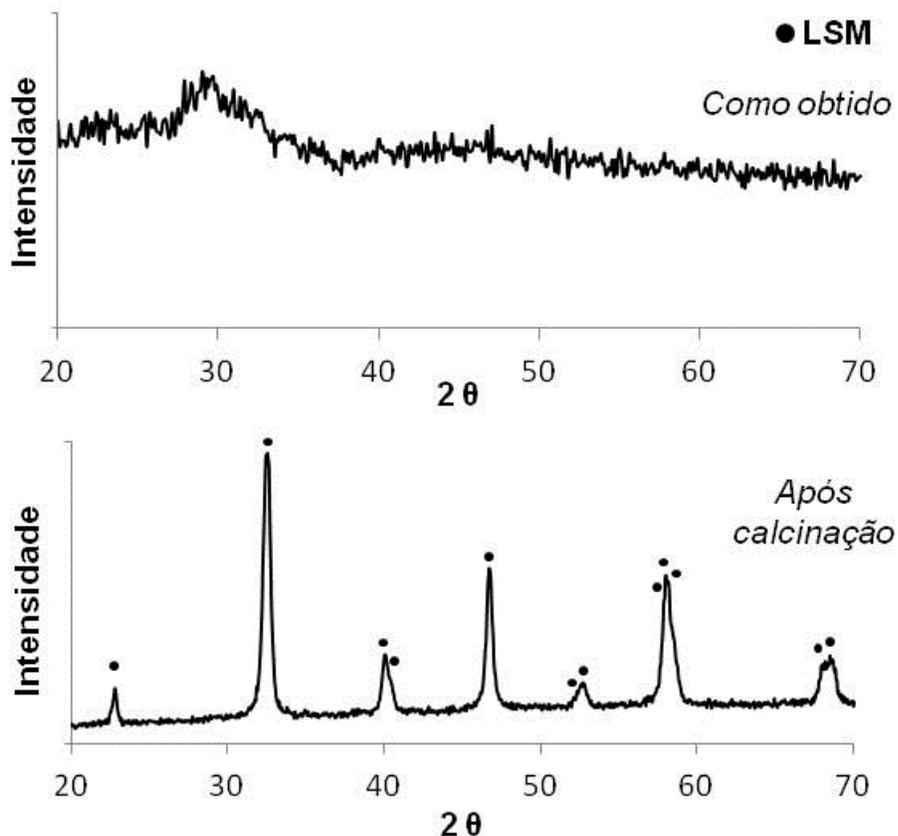


Figura 18: Padrões de DRX da amostra LSM 2S como obtido da síntese e após a calcinação a 750°C.

A reação com sacarose não promoveu a formação da perovskita diretamente da síntese e o padrão obtido é de um pó sem a presença de fases cristalinas. A calcinação a 750°C levou à formação da perovskita romboédrica bem cristalizada da LSM (ICDD 01-089-0648). É provável que a temperatura alcançada pela síntese, nesse caso, tenha atingido valores menores do que quando a ureia foi utilizada, não havendo calor suficiente para a formação da fase. Através de uma rota ligeiramente distinta da síntese realizada para a amostra LSM 2S, Prabhakaran *et al.* obteve a perovskita da LSM cristalizada direto da reação, utilizando a mesma composição da solução precursora e realizando a combustão com ignição externa do gel seco em um recipiente de aço inoxidável [86]. Assim, é possível que o recipiente da síntese tenha influência na distribuição do calor gerado favorecendo, de certo modo, o uso dessa energia liberada para a cristalização da fase durante a reação.

A área superficial específica do pó como obtido foi de 45,0 m<sup>2</sup>/g e o tratamento térmico reduziu este valor para 34,9 m<sup>2</sup>/g. Mesmo com a calcinação, a

área superficial específica da LSM 2S, obtido com sacarose, é significativamente maior do que a LSM obtido com ureia, para ambas as composições testadas com esse combustível.

O aspecto dos aglomerados observados nas micrografias de MEV da LSM 2S como obtido e após calcinação são mostrados na Figura 19. Os aglomerados formados possuem característica esponjosa com grande quantidade de vazios e poros bastante esparsos. Com relação aos pós obtidos com ureia, a sacarose proporcionou a formação de aglomerados macios com morfologia diferenciada, mais aberta e com mais espaço livre na microestrutura. A calcinação não modificou significativamente a estrutura dos aglomerados.

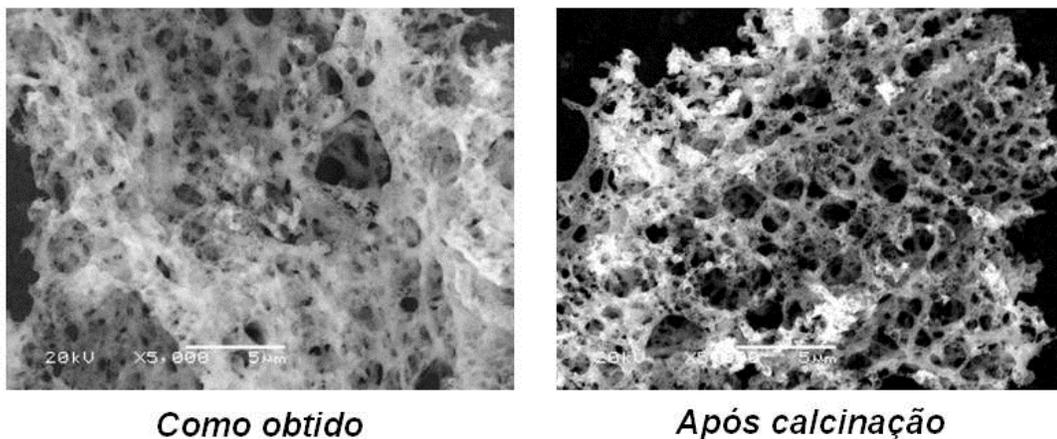


Figura 19: Micrografias de MEV do pó LSM 2S como obtido da síntese e após a calcinação.

A amostra LSM 2S, obtida amorfa, foi observada no MET antes de ser calcinada e pode ser vista na Figura 20. A estrutura do pó amorfo é bastante diferenciada dos pós obtidos com ureia, com uma morfologia similar a bolhas de diversos tamanhos e constituídas por finas membranas.

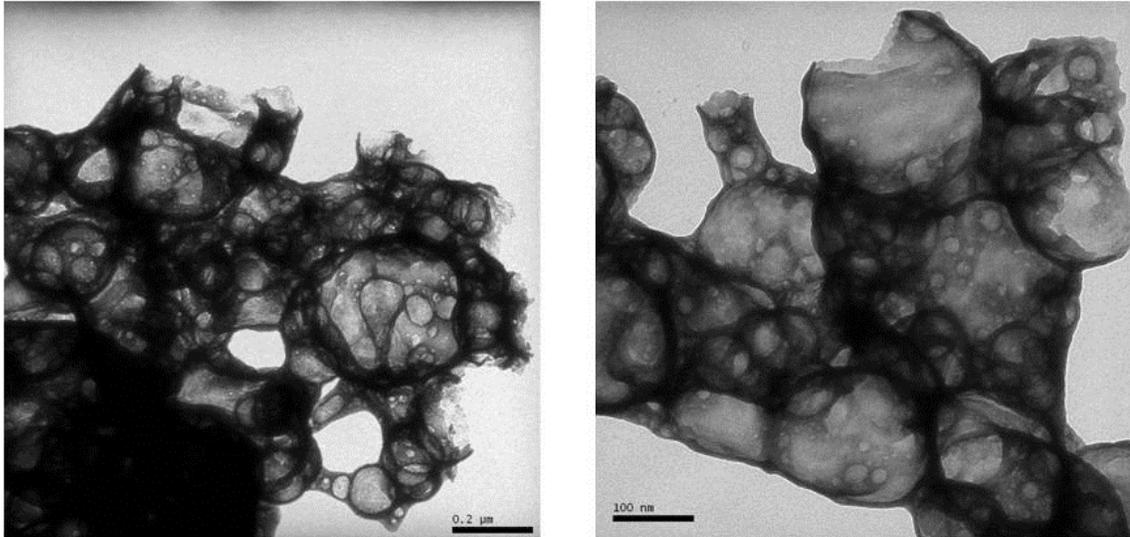


Figura 20: Micrografias de MET do pó LSM 2S como obtido da síntese com sacarose.

É possível que a sacarose tenha tornado a solução precursora mais viscosa, retendo gases e causando a expansão do gel que, durante a combustão, delineou a formação da estrutura característica observada. Além disso, os gases retidos podem ter retirado calor da reação e diminuído a energia disponível, dando origem a um pó amorfo; o que pode ter sido ocasionado também pelo uso de um combustível de diferente natureza química. Através das imagens de MEV e MET, compreende-se o aumento na área superficial específica da amostra LSM 2S, obtida com sacarose, em relação às amostras LSM 2U e LSM 4U, obtidas com ureia, que está diretamente relacionada com a morfologia observada.

A calcinação do pó LSM 2S promoveu a cristalização da perovskita através de um processo tal como uma coalescência das estruturas observadas no MET antes do tratamento térmico, ocasionando a diminuição na área superficial específica que, no entanto, manteve-se alta. Vistas nas micrografias de MET na Figura 21, as partículas do pó LSM 2S calcinado são finas e pouco agregadas, quando comparada com os pós obtidos com ureia, e pode-se notar que os agregados são formados nos contornos das estruturas prévias.

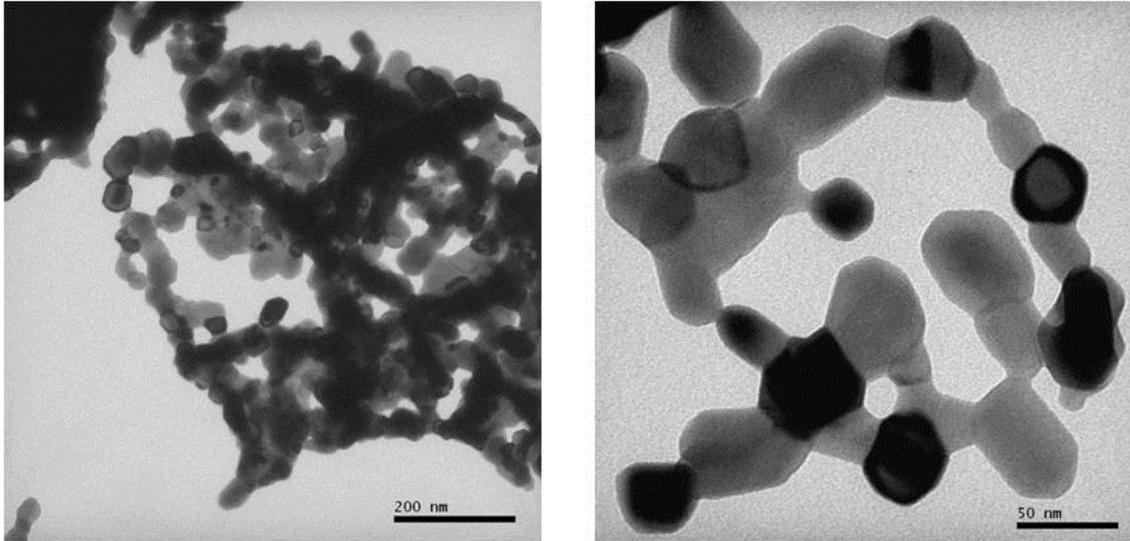


Figura 21: Micrografias de MET do pó LSM 2S após a calcinação.

### 5.1.3 Influência da mistura dos combustíveis

A utilização de uma solução precursora contendo 200% de ureia e 100% de sacarose, com relação à quantidade estequiométrica dos sais metálicos, resultou na obtenção da perovskita ortorrômbica da LSM (ICDD 01-088-0061), no entanto picos de outras fases também foram identificados, conforme mostra o padrão de DRX da amostra LSM 2U1S como obtido, mostrado na Figura 22. Na mesma imagem está mostrado o padrão de DRX gerado pela amostra LSM 2U1S após a calcinação.

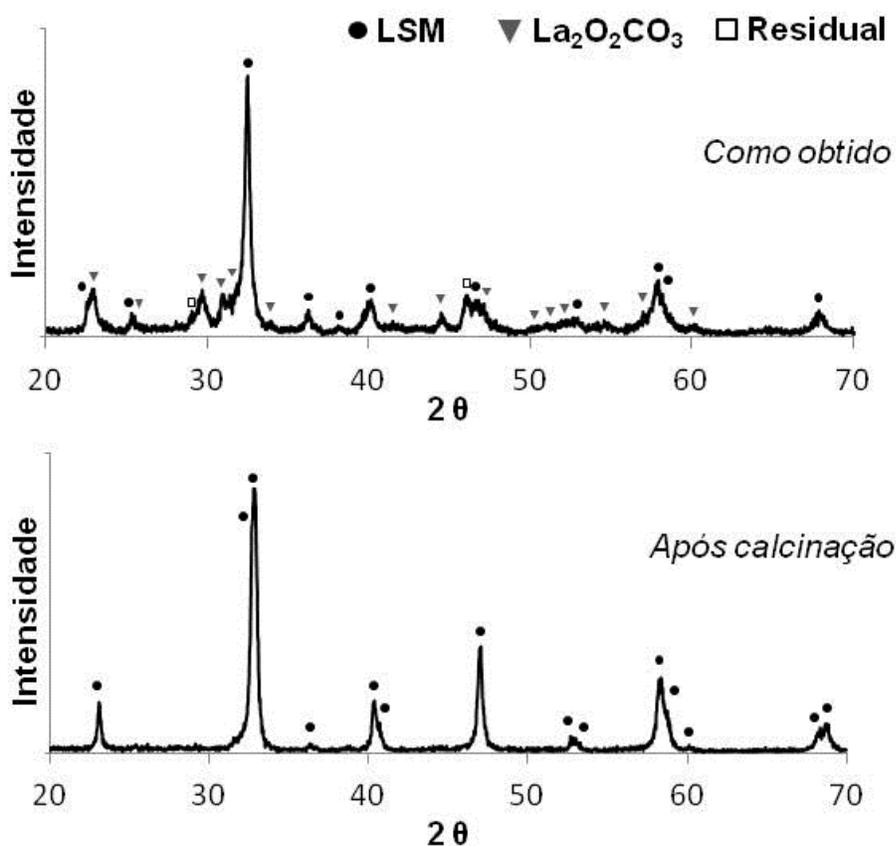


Figura 22: Padrões de DRX do pó LSM 2U1S como obtido da síntese e após a calcinação a 750°C.

A maioria dos picos das fases secundárias observados pertence ao oxicarbonato de lantânio (ICDD 00-048-1113), enquanto os picos não identificados remanescentes foram atribuídos à presença de resíduos orgânicos resultantes da queima incompleta dos materiais durante a reação de combustão.

A temperatura e o tempo de calcinação do pó LSM 2U1S foram suficientes para promover a queima dos orgânicos residuais da síntese, a decomposição do oxicarbonato de lantânio e a transição de fase da LSM para uma perovskita romboédrica (ICDD 01-089-4466), levando a obtenção de um material monofásico. A síntese por combustão de materiais catódicos para SOFC reportadas indicam que fases como carbonato de estrôncio e de manganês ( $\text{SrCO}_3$  e  $\text{MnCO}_3$ , respectivamente) podem se formar em altas temperaturas devido à reação dos óxidos com produtos de combustão durante a síntese, quando utiliza-se glicina como combustível, levando a uma reação mais exotérmica do que com ureia, sendo que estes materiais não se decompõem em temperaturas de calcinação de até 750°C

[83,129,130]. Portanto, analisando o resultado da formação das fases dos pós obtidos apenas com ureia como combustível (LSM 2U) onde a perovskita é formada diretamente da síntese, com os obtidos apenas com sacarose (LSM 2S) onde o pó resultante é amorfo e com os pós obtidos com os combustíveis misturados na solução precursora (LSM 2U1S) onde há fases que não são características de altas temperaturas e que se decompõe com calcinação a 750°C, pode-se dizer que temperaturas menores são atingidas pela reação de combustão quando a sacarose é utilizada na síntese.

A área superficial específica do pó LSM 2U1S como obtido foi de 14,4m<sup>2</sup>/g e após sua calcinação foi 13,2 m<sup>2</sup>/g indicando a influência pouco significativa do tratamento térmico nestes resultados. Comparado com os pós obtidos apenas com o combustível ureia, a área superficial específica da LSM 2U1S é moderadamente superior, porém ainda distante da alta área superficial específica alcançada pelo pó sintetizado apenas com o combustível sacarose.

A morfologia dos aglomerados observados nas micrografias de MEV na Figura 23 da amostra LSM 2U1S revelam um aspecto similar ao das amostras obtidas com os combustíveis separados com características mais próximas ao pó obtido com sacarose (LSM 2S), onde a microestrutura é mais porosa, com vazios mais volumosos e distribuídos. A calcinação do pó não modificou o aspecto morfológico dos aglomerados na amostra LSM 2U1S.

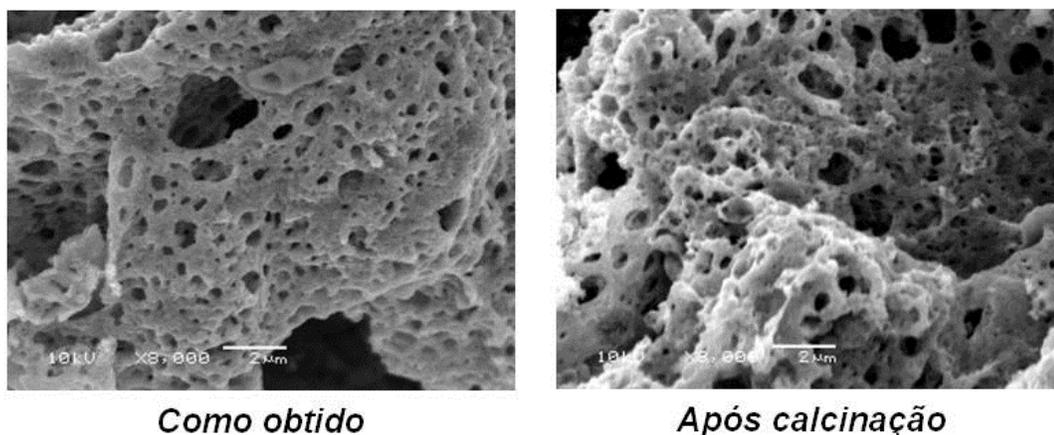
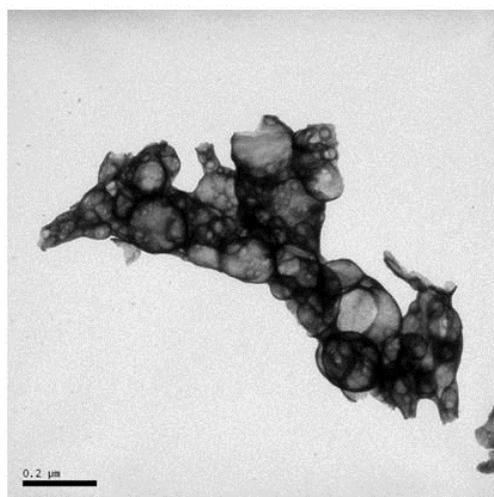
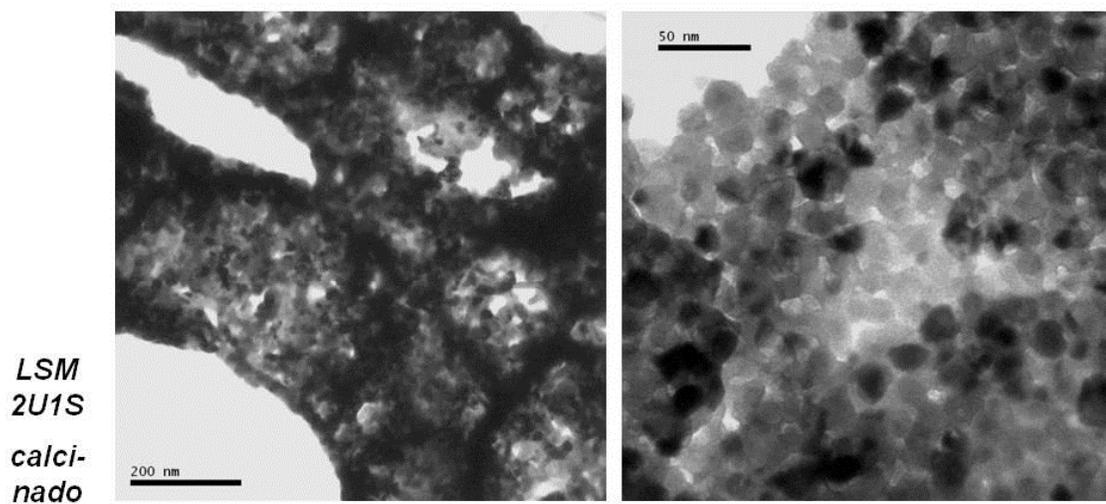
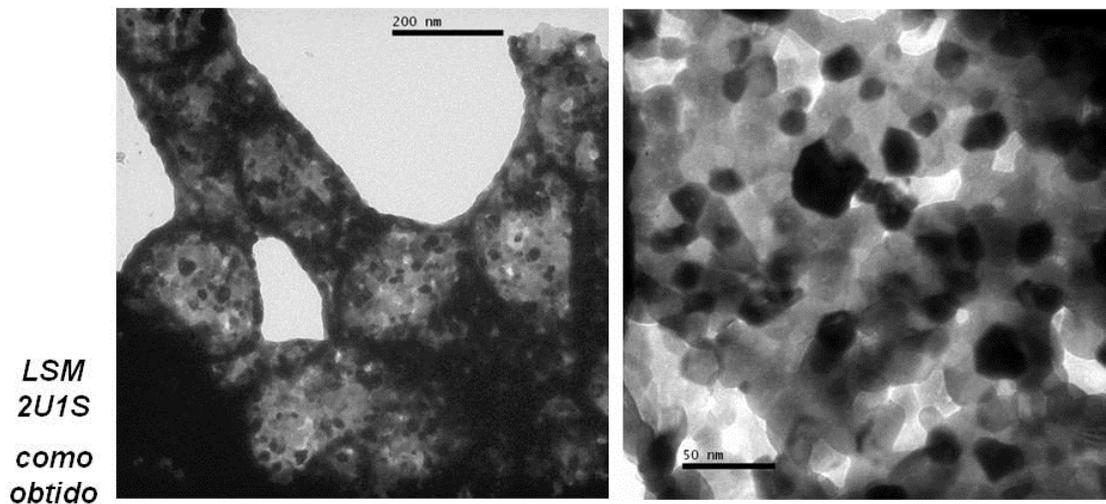
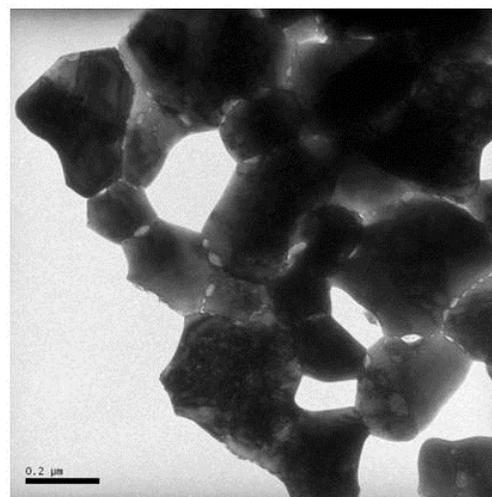


Figura 23: Micrografias de MEV da amostra LSM 2U1S como obtida da síntese e após a calcinação.

As micrografias de MET da amostra LSM 2U1S, como obtida e após calcinação, mostradas na Figura 24 revelaram um aspecto bastante diferenciado onde é possível distinguir a influência de cada combustível na morfologia dos agregados e das partículas. Na Figura 24 também são mostrados os pós obtidos com ureia (LSM 4U) e sacarose (LSM 2S) separadamente antes da calcinação para facilitar a comparação morfológica dos pós obtidos com os combustíveis ureia e sacarose separados e os pós obtidos da solução com os combustíveis misturados.



*LSM 2S*



*LSM 4U*

Figura 24: Micrografias de MET do pó LSM 2U1S antes a após a calcinação a 750°C e sua comparação com a LSM obtido com ureia (LSM 4U) e sacarose (LSM 2S) separadamente.

Na amostra não calcinada da LSM já há a presença de partículas cristalinas, como nos pós obtidos apenas com ureia, entretanto o uso da sacarose, conforme observado na síntese da LSM 2S (200% de excesso de sacarose), promoveu a retenção de gases devido ao aumento da viscosidade da solução precursora, que resultou na formação de uma estrutura diferenciada e, na amostra LSM 2U1S, o uso da sacarose fez com que as partículas se agregassem de acordo com o formato destas estruturas.

É possível que a queda na temperatura oriunda da retenção dos gases na amostra LSM 2U1S também tenha controlado o crescimento dos cristais mantendo-os em dimensões nanométricas resultando, portanto, em uma morfologia formada de estruturas submicrométricas constituídas por nanocristais agregados, conforme visto nas micrografias de MET (Figura 24). A calcinação não aparentou possuir influência sobre o tamanho das partículas e morfologia dos agregados. Bastante distinta dos pós obtidos com os combustíveis separados a estrutura dos agregados da amostra LSM 2U1S após a calcinação é apresentada com maior detalhe na Figura 25. Nesta Figura, destaca-se seu aspecto arredondado em cuja estrutura a parede é formada por agregados nanocristalinos, unindo os aspectos observados quando se usou os combustíveis separadamente (Figuras 17 e 20).

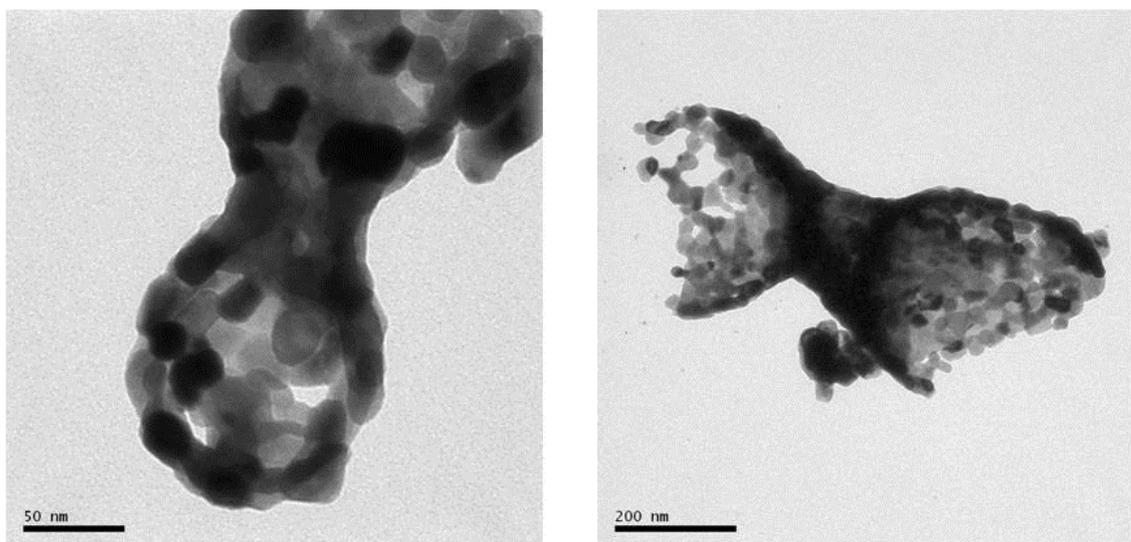


Figura 25: Micrografias de MET do pó LSM 2U1S após a calcinação.

A Figura 26 mostra agregados pequenos da amostra LSM 2U1S antes e após a calcinação, onde nota-se, no pó como obtido, a presença do que pode ser o oxí-carbonato de lantânio segregado nos contornos das partículas. Nos agregados pequenos observados na mesma amostra, porém após a calcinação, não foram identificados contrastes nos contornos das partículas indicando que a fase secundária foi decomposta no tratamento térmico, de acordo com as análises feitas nos padrões de DRX gerados pela amostra LSM 2U1S como obtida e após a calcinação.

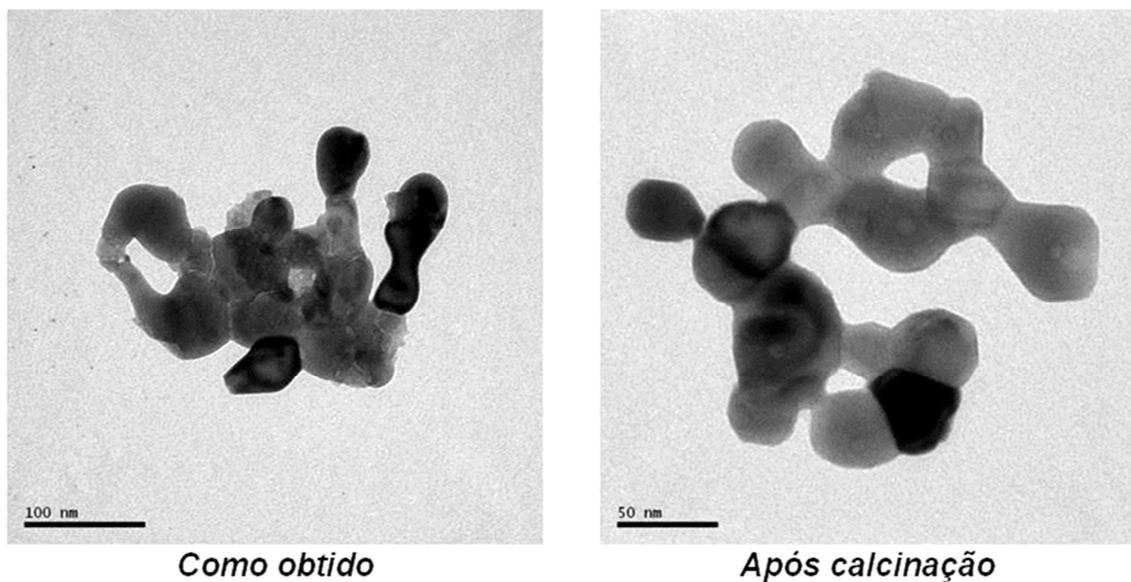


Figura 26: Micrografias de MET do pó LSM 2U1S antes e após a calcinação.

#### 5.1.4 Comparativo com o método sol-gel

A manganita de lantânio obtida por sol-gel (LSM SG), que foi diretamente calcinada a 800°C para formação da fase é mostrada na Figura 27. O padrão de DRX gerado pela amostra é monofásico e corresponde ao ICDD 01-089-0647 indicando a formação da perovskita romboédrica da LSM.

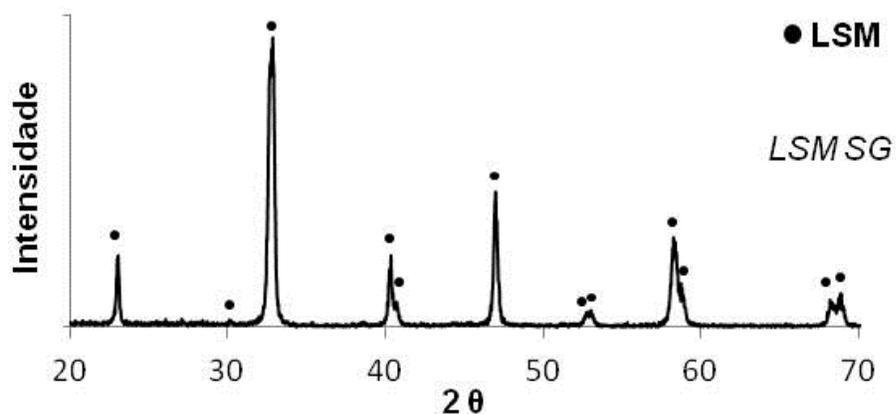


Figura 27: Padrão de DRX do pó LSM SG, obtido por sol-gel.

Todas as rotas de síntese levaram à formação da perovskita romboédrica da LSM quando calcinadas em temperaturas de 750 e 800°C, o que sugere que, para a composição estudada com fórmula  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ , a estabilização da estrutura romboédrica está relacionada com a temperatura do tratamento térmico. Além disso, o tempo de calcinação de 3 horas, inferior às 10 horas utilizadas por Conceição *et al.*, também já foi suficiente para que ocorresse a decomposição de fases secundárias, cristalização da perovskita e eliminação dos remanescentes orgânicos. [83]. A estrutura cristalina da célula unitária de cada amostra e seu número de cadastro no banco de dados ICDD são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Estruturas atômicas resultantes dos pós como obtidos e após a calcinação.

	<b>Amostra</b>	<b>Estrutura da célula unitária</b>	<b>Nº de cadastro da ficha no ICDD</b>
<i>LSM 2U</i>	como obtido	ortorrômbica	01-088-0059
	calcinado a 750°C	romboédrica	01-089-0648
<i>LSM 4U</i>	como obtido	ortorrômbica	01-088-0060
	calcinado a 750°C	romboédrica	01-089-0648
<i>LSM 2S</i>	como obtido	amorfo	-
	calcinado a 750°C	romboédrica	01-089-0648
<i>LSM 2U1S</i>	como obtido	ortorrômbica	01-088-0061
	calcinado a 750°C	romboédrica	01-089-4466
<i>LSM SG</i>	calcinado a 800°C	romboédrica	01-089-0647

Os pós de LSM obtido pela via sol-gel por Gaudon *et al.* foram tratados em temperaturas inferiores à 1000°C e a fase romboédrica da perovskita permaneceu estável com quantidades do dopante estrôncio inferiores à 30%, enquanto as formulações com 40 e 50% estabilizaram a fase cúbica da LSM [88], de acordo com a obtenção das estruturas romboédricas, visto que a fração dopante de estrôncio utilizada foi de 10% e o tratamento térmico foi em baixas temperaturas, tanto para a síntese por combustão (750°C) quanto para o sol-gel (800°C).

Apesar de ter sido utilizada na síntese da LSM SG a rota proposta por Gaudon *et al.*, a área superficial específica do pó LSM SG foi superior e atingiu 17,5 m<sup>2</sup>/g, enquanto os resultados do autor citado não ultrapassam os 6 m<sup>2</sup>/g [88]. Este valor é superior às amostras sintetizadas com o combustível ureia (LSM 2U e LSM 4U) e com a amostra sintetizada com os combustíveis misturados (LSM 2U1S), mas ainda bastante inferior à amostra sintetizada apenas com sacarose (LSM 2S), destacando a importância do combustível na área superficial específica do pó obtido.

As micrografias de MEV da amostra LSM SG, obtida via sol-gel, mostraram aglomerados mais densos e empacotados do que os obtidos pela síntese por combustão, como visto na Figura 28. A calcinação e queima do gel, formou aglomerados mais duros na síntese por sol-gel do que os formados na síntese por combustão, sendo quebrados e peneirados com maior dificuldade.

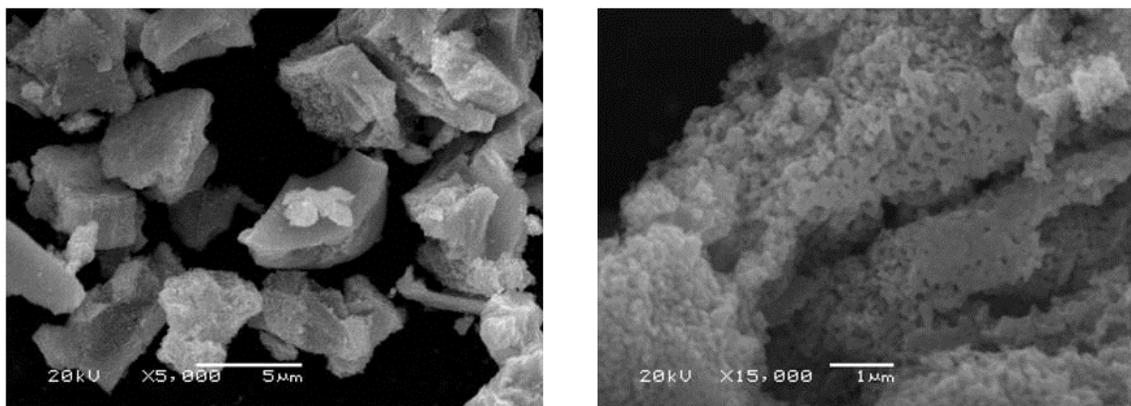


Figura 28: Micrografias de MEV do pó LSM SG, obtido via sol-gel.

A observação por TEM dos pós obtidos por sol-gel mostraram que o pó da LSM SG, apesar de bastante aglomerado, mostrou-se pouco agregado, com partículas arredondadas e finamente distribuídas com certa homogeneidade no

tamanho, conforme mostram as micrografias da Figura 29. Diferente dos pós obtidos por combustão, o método de sol-gel não apresentou uma tendência muito forte para formação de agregados.

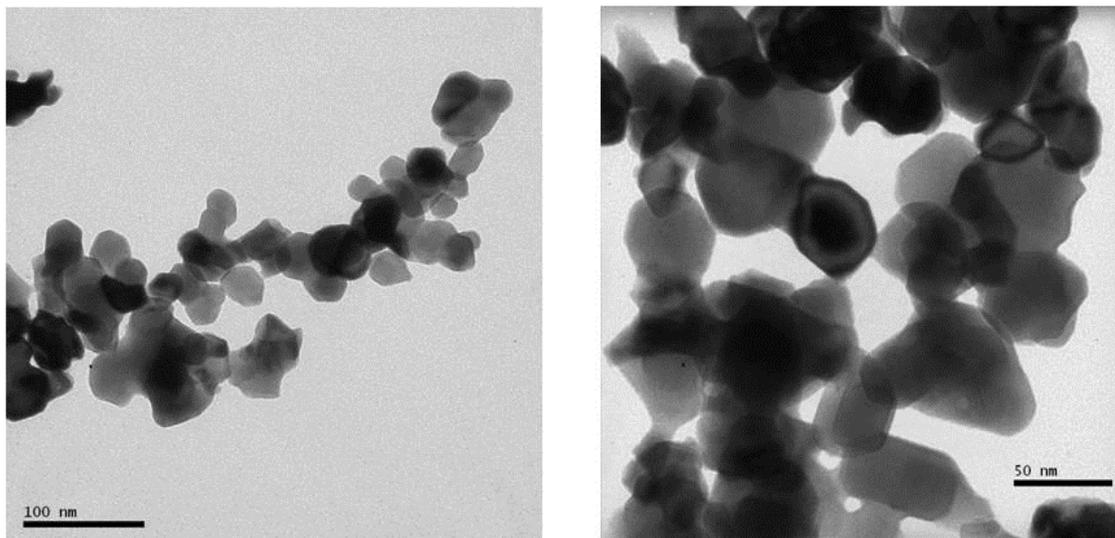


Figura 29: Micrografias de MET da amostra LSM SG, obtida por sol-gel.

As curvas de distribuição do tamanho de partículas, baseados nas medidas feitas nas micrografias de MET dos pós calcinados de todas as manganitas obtidas são mostradas na Figura 30. A amostra LSM 4U, obtida com 400% de excesso de ureia, não apresentou uma distribuição homogênea na escala nanométrica, enquanto a amostra LSM 2U, obtida com 200% de excesso de ureia, apresenta certa homogeneidade até cerca de 70 nm.

A amostra LSM 2S, obtida com sacarose, a LSM 2U1S, obtida com os combustíveis misturados e a LSM SG, obtida por sol-gel aparentam possuir uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea do que as manganitas obtidas somente com ureia.

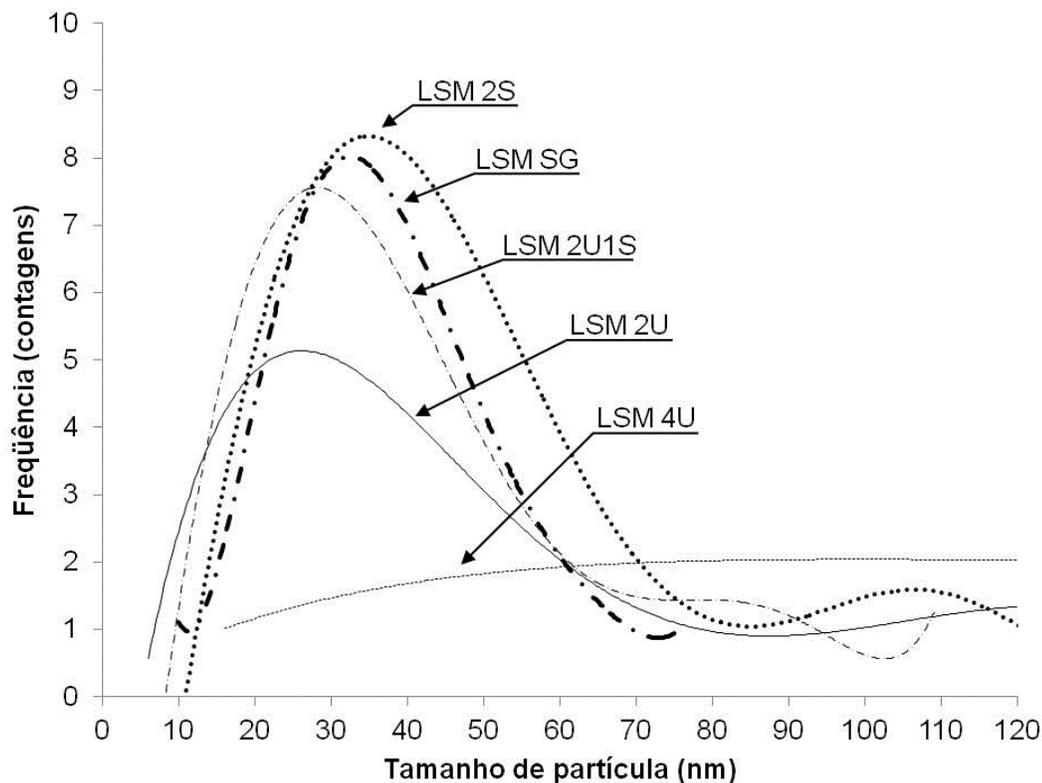


Figura 30: Curvas de distribuição do tamanho de partículas feita através das micrografias de MET.

Os valores médios das curvas de distribuição de partículas, e, no caso da LSM 4U, a média das medidas do tamanho de partículas, são mostradas na Tabela 10, juntamente com os resultados do cálculo do tamanho médio de cristalitos feitos por DRX, utilizando a equação de Scherrer.

Tabela 10: Tamanhos das partículas medidas por TEM e dos cristalitos através da equação de Scherrer.

<b>Amostra</b>	<b>Partículas distribuição (nm)</b>	<b>Cristalito Scherrer (nm)</b>
<i>LSM 2U</i>	25	34
<i>LSM 4U</i>	158	-
<i>LSM 2S</i>	34	18
<i>LSM 2U1S</i>	16	26
<i>LSM SG</i>	43	33

Como a curva de distribuição do tamanho de partículas da amostra LSM 4U ficou bastante larga e a média dos tamanhos das partículas superou a escala

nanométrica, o cálculo do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer não se aplicou a esta amostra.

É possível que a baixa amostragem de partículas medidas tenha influenciado nos resultados obtidos pela curva de distribuição de partículas. Considerando um valor próximo às duas medidas, a LSM SG possui cristalitos consideravelmente menores que a LSM 4U, porém maiores do que os outros pós, sendo o material que ficou com menor tamanho de cristalito foi o obtido através da combustão com os combustíveis mistos (LSM 2U1S), seguido pelo material obtido da combustão com sacarose (LSM 2S). Assim, analisando os resultados discutidos anteriormente, o excesso de combustível parece ser o responsável pelo crescimento demasiado das partículas para escalas submicrométricas devido à geração de calor acima do necessário para a cristalização do material e o uso da sacarose favorece a obtenção de partículas menores.

### 5.1.5 Sinterabilidade dos pós

Nos resultados da microscopia de calefação, mostrados na Figura 31, observa-se o comportamento distinto das amostras LSM 2S, obtida com 200% de excesso de sacarose, e LSM 4U, obtida com 400% de excesso de ureia. Por volta de 1075°C lentamente inicia-se a deformação da amostra LSM 4U, cerca de 50°C abaixo da deformação inicial da LSM 2S.

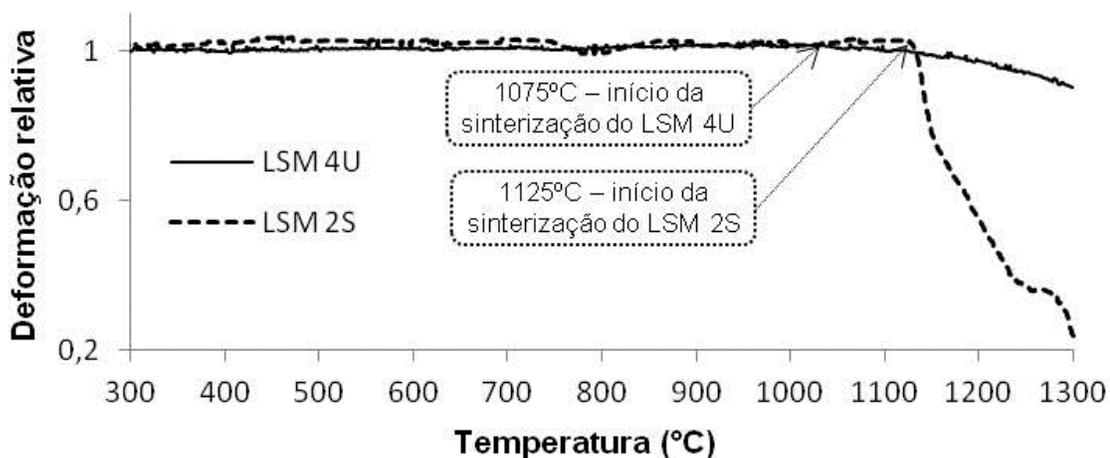


Figura 31: Curvas obtidas na microscopia de calefação da deformação dos pós LSM 2S e LSM 4U em função da temperatura.

A deformação LSM 4U, que iniciou em temperatura mais baixa, teve a deformação similar à amostra LSM 2S a 1130°C e seguiu de forma branda até o fim do ensaio, a 1300°C. Acima de 1120°C a amostra LSM 2S passou a retrair abruptamente com uma alta taxa de deformação que suaviza a partir de 1150°C, mas com retração intensa até 1235°C. A temperatura na qual as amostras atingiram a mesma deformação foi no intervalo de maior taxa de deformação da amostra LSM 2S.

As imagens obtidas antes do início das deformações e nas temperaturas de 1150°C e 1250°C são mostradas na Figura 32, onde observa-se a diferença na variação da área da seção das amostras, com pouca variação para a LSM 4U em contraste a LSM 2S.

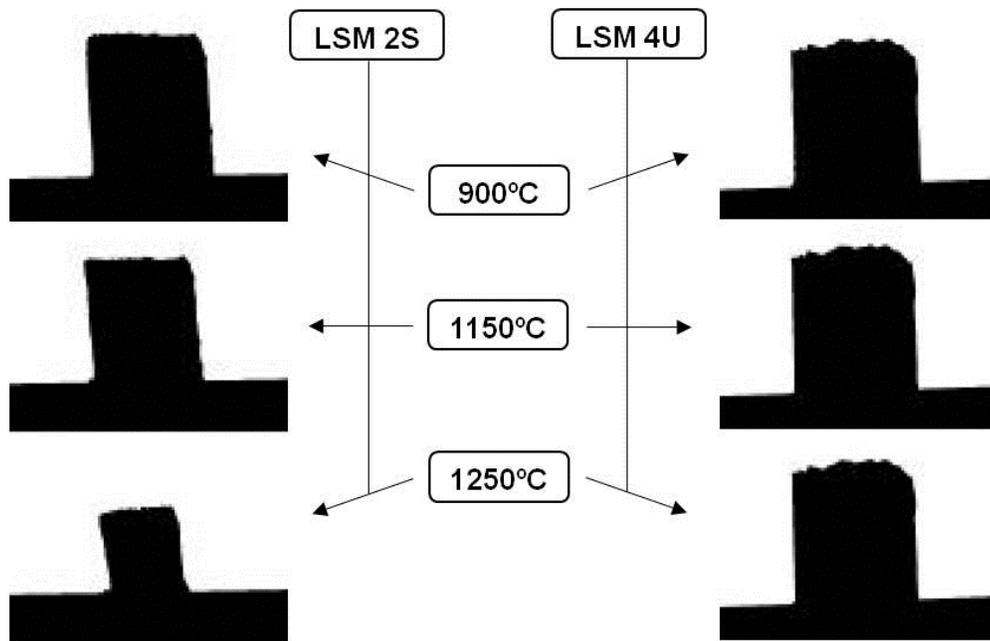


Figura 32: Imagens da seção transversal das amostras dos pós LSM 2S e LSM 4U em diferentes temperaturas durante o ensaio no microscópio de calefação.

A maior área superficial específica do pó LSM 2S, com relação ao pó LSM 4U, influenciou de forma significativa a resposta do material frente a condições de sinterização. A LSM 2S apresentou taxas de deformação muito mais intensas do que a LSM 4U logo após o início da deformação, o que possibilita o controle das sinterizações através das taxas de densificação e em temperaturas menores.

## 5.2 Caracterização dos corpos sinterizados

### 5.2.1 Manganitas de lantânio

Os pós calcinados das amostras de manganita de lantânio, compactados sob as mesmas condições, apresentaram comportamentos similares densificando mais com o aumento da temperatura de sinterização, conforme mostra a Figura 33, em termos da diminuição da porosidade aparente.

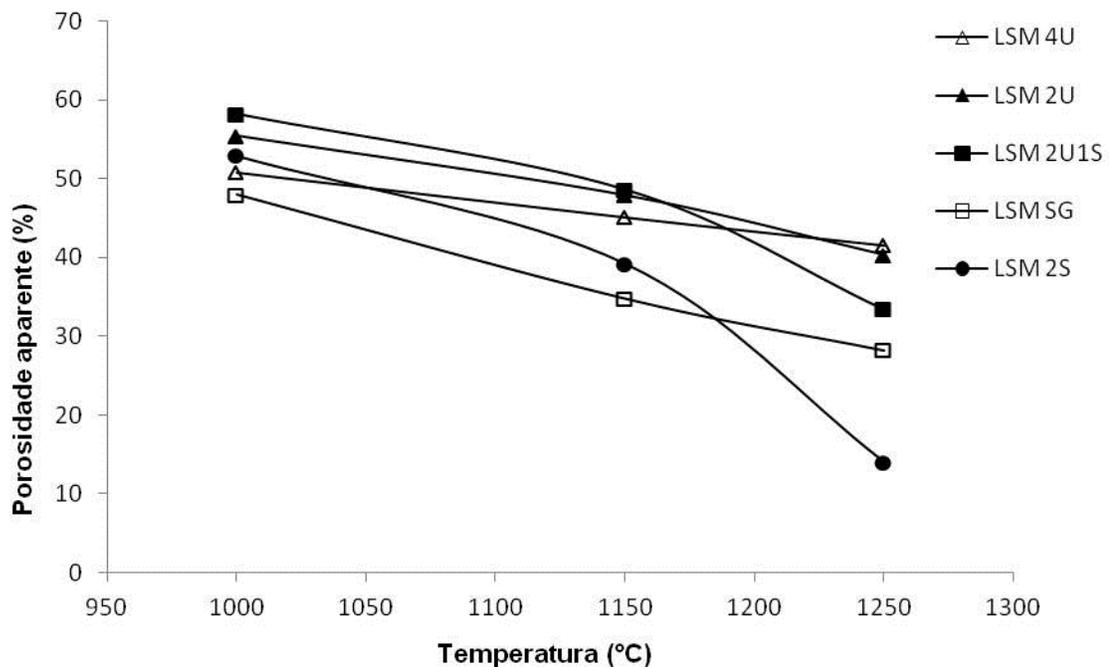


Figura 33: Variação da porosidade aparente das diferentes manganitas com o aumento da temperatura de sinterização.

As manganitas de lantânio apresentaram, até a temperatura de 1150°C, taxas aparentemente constantes de densificação e todos os corpos com porosidade aparente entre 34 e 49%, sendo a LSM SG e a LSM 2S os menos porosos (<40%), com porosidade adequada para o uso em cátodos de SOFC. Acima de 1150°C as amostras LSM 2U1S e a LSM 2S, de forma mais acentuada, apresentaram um aumento significativo na taxa de densificação, sendo que a 1250°C, a amostra LSM 2S já densa demais para aplicação para cátodos de SOFC. O tipo de

processamento também influencia a temperatura ideal para a obtenção da porosidade desejada, sendo que processos que envolvem a preparação de dispersões, ou suspensões, de LSM tendem a necessitar de temperaturas até 1150°C, ao contrário de métodos mais tradicionais como sinterização reativa, que utiliza temperaturas superiores a 1250°C [97,131,132].

O aumento na taxa de densificação da LSM 2S foi influenciado pelo aumento na área superficial específica do pó de partida, com relação às outras manganitas. É possível que a estrutura diferenciada dos agregados também tenha contribuído para essa mudança na taxa de densificação, visto que esta característica parece ter influenciado também a LSM 2U1S, pó que apresentou também agregados diferenciados quanto à morfologia. O que se afigura a este conceito é o fato de a amostra LSM SG, apesar de possuir uma área superficial específica levemente superior aa LSM 2U1S, não apresentou a mesma mudança na taxa de densificação.

A amostra LSM SG ainda apresenta boa porosidade quando sinterizada a 1250°C e nesta temperatura a LSM 2U1S apresentou porosidade aparente de cerca de 35%, também adequada para aplicação em SOFC. A temperatura de sinterização teve pouca influência na porosidade aberta da amostra LSM 2U e não alterou de forma significativa a densidade aparente da amostra LSM 4U. Estas amostras apresentaram uma porosidade aparente próxima a 40% quando sinterizadas a 1250°C. Pouca densificação das amostras foi observada quando sinterizadas a 1000°C.

Conforme previsto pela microscopia de calefação, a LSM 2S densificou menos que a LSM 4U em temperatura baixa (1000°C) e acima desta temperatura sofreu um aumento na densificação até 1150°C, atingindo uma densidade significativamente maior que a amostra LSM 4U a 1250°C. No entanto, a maior taxa de deformação observada no microscópio de calefação para a amostra LSM 2S, logo acima de 1120°C, não coincidiu com a maior taxa de densificação dessa amostra observada pela porosidade aparente, que ocorreu acima de 1150°C. As mudanças nas características do processamento da LSM corroboram o fato de que os materiais de partida têm influência nos parâmetros processuais [133].

O aumento na retração do volume geométrico dos corpos sinterizados com aumento da temperatura de sinterização pode ser observado na Figura 34. A manganitas LSM 2S e LSM SG apresentaram as maiores retrações, próximas a

30%, a 1150°C e a 1250°C a amostra LSM 2S encolheu para menos da metade do seu volume a verde, conforme indicavam resultados da microscopia de calefação. De acordo também está a amostra LSM 4U, que sofreu pouca alteração no seu volume, inferior a 10%, em todas as temperaturas de sinterização. As amostras LSM 2U e LSM 2U1S apresentaram um comportamento similar com retração próxima a 25%, quando sinterizadas a 1150°C. Os corpos sinterizados que atingiram a porosidade adequada foram utilizados em outros estudos, para caracterização elétrica pelo método de 4 pontas e também como substrato poroso para deposição de filmes de YSZ por *spray-pyrolysis* [100,134].

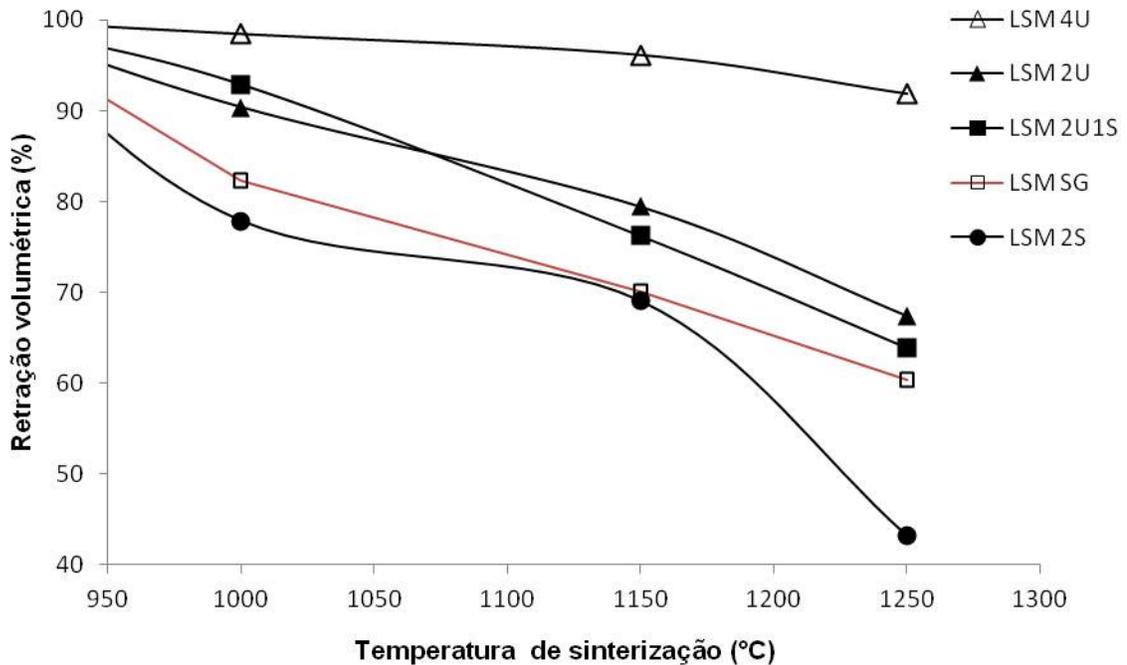


Figura 34: Retração volumétrica dos corpos sinterizados em diferentes temperaturas.

### 5.2.2 Substratos de YSZ

O resultado da microscopia de calefação feita no pó comercial de YSZ, mostrado na Figura 35, mostra que a taxa de deformação do material é mais alta em temperaturas acima de 1300°C e que começa a ficar menos expressiva quando se aproxima de 1425°C, ficando menor acima desta temperatura. Portanto, os pós foram sinterizados a 1450°C para conferir alta densificação.

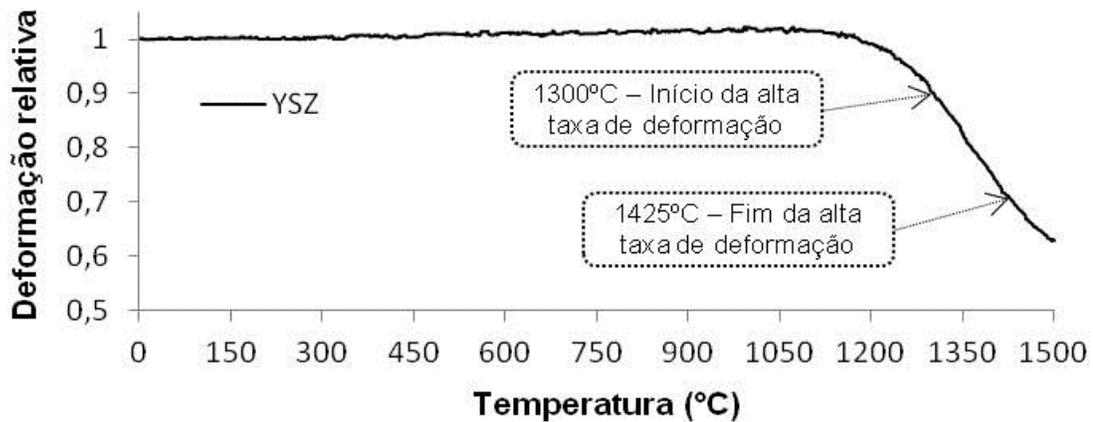


Figura 35: Curva obtida no microscópio de calefação do pó comercial de YSZ.

Os substratos de YSZ lixados a verde nas diferentes granas atingiram, após a sinterização, a alta densificação de  $97,6\% \pm 1,6$ . A análise da superfície dos substratos por perfilometria mostrou um aumento da rugosidade mais acentuado da lixa 600 para 280 do quando comparada a lixa 600 com a amostra N, sem nenhum tratamento, como mostra a Figura 36.

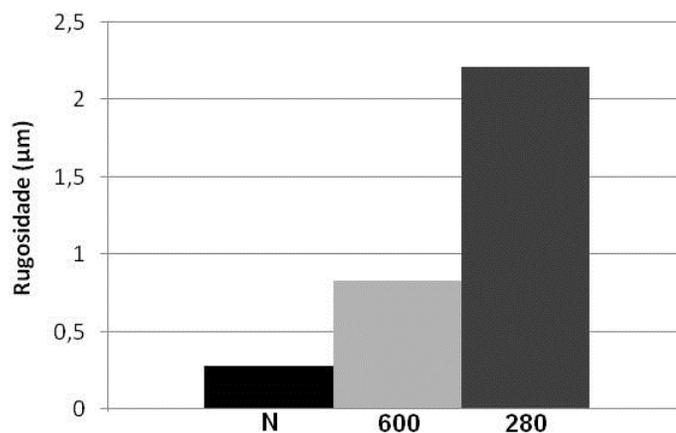


Figura 36: Rugosidade (Ra) dos substratos de YSZ, sem modificação da superfície (N) e com o lixamento em grana 600 ou 280.

Assim, com as imagens geradas dos substratos no perfilômetro, mostrados na Figura 37, e o comportamento dos valores de Ra, Rms e Ry, constatou-se que o lixamento manual das amostras a verde foi um método efetivo para uma modificação, de certo modo, controlada da rugosidade da superfície dos substratos de YSZ.

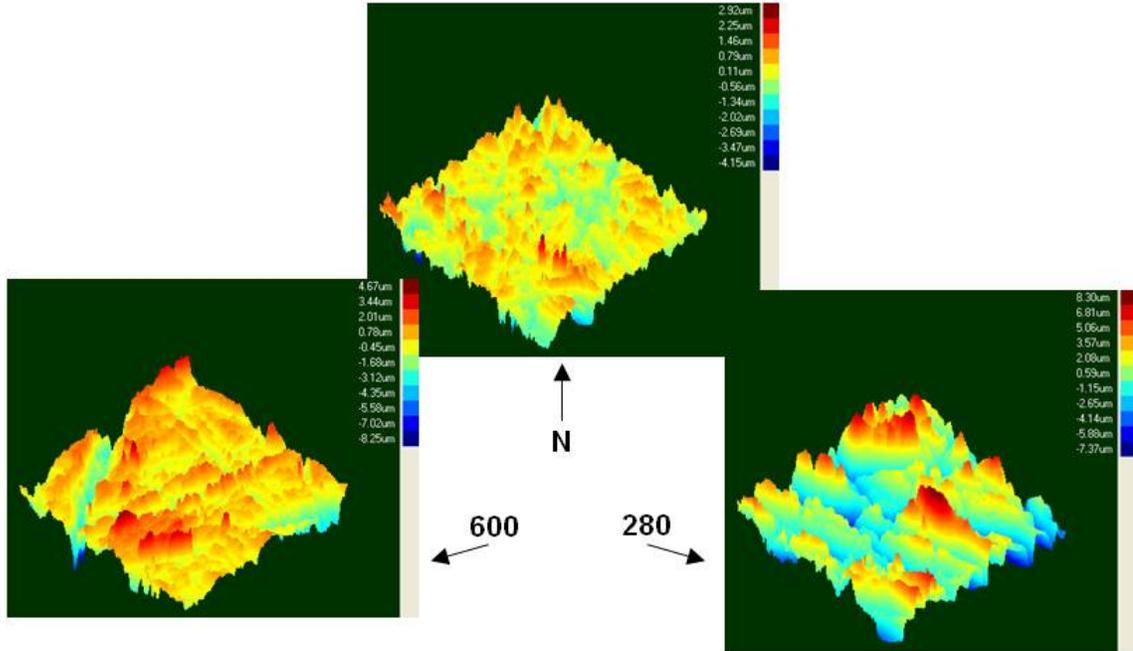


Figura 37: Imagens 3D da superfície dos substratos testados, obtidas por perfilometria.

Através dos valores de Rms e Ry, na Tabela 11, e das imagens geradas das superfícies (Figura 37) nota-se que o tamanho de grão de 52,2  $\mu\text{m}$  (lixa 280) formou mais sulcos e mais profundos, enquanto na amostra da lixa 600 (grão 25,8  $\mu\text{m}$ ) parece haver menos sulcos e de profundidades menores.

Tabela 11: Resultados da perfilometria em termos de Ry e Rz dos substratos analisados.

Substrato	Rms ( $\mu\text{m}$ )	Ry ( $\mu\text{m}$ )
N	0,36	4,49
600	1,14	11,93
280	2,74	16,98

### 5.3 Viscosidade aparente das dispersões

Devido às suas características, o pó da amostra LSM 2S, após calcinação e peneiramento em mesh #325, foi utilizado nas dispersões para o recobrimento de substratos de YSZ pelo método de *dip coating*. A viscosidade aparente das soluções A e B, usadas no *dip coating*, que utilizaram isopropanol e água destilada,

respectivamente como solvente, apresentaram valores bastante similares e podem ser vistas na Tabela 12.

Tabela 12: Viscosidade aparente das dispersões usadas no *dip coating*.

<b>Solução</b>	<b>Solvente</b>	<b>[PVP] (g/l)</b>	<b>Viscosidade aparente (mPa.s)</b>
A	isopropanol	80	54,9
B	água destilada	240	53,1

O PVP foi efetivo no controle das viscosidades das soluções, uma vez que foi possível preparar soluções de mesma viscosidade com solventes diferentes mantendo a concentração de sólidos constante em 200 g/l. Para que as soluções tivessem as viscosidades aparentes similares, a quantidade em massa de PVP, para um mesmo volume de solução, teve que ser três vezes maior no caso do solvente água destilada, quando comparado com a suspensão à base de isopropanol. Isto é, a presença do PVP na dispersão com isopropanol aumenta de forma mais acentuada a viscosidade da solução, enquanto maiores quantidades de PVP são necessárias para modificar significativamente a viscosidade da dispersão à base de água. Portanto, buscando viscosidades similares, foi necessário usar o triplo de massa de PVP na solução B, base água destilada com relação à solução A, base álcool isopropílico.

#### **5.4 Microestrutura dos filmes de LSM**

As primeiras deposições foram feitas para averiguar a influência da rugosidade da superfície na microestrutura dos revestimentos. Os filmes formados nas amostras D1 e D2, cujos substratos foram lixados em grana 280 e 600, respectivamente, foram recobertas usando a solução A com velocidades de retirada sucessivas de 5, 10, 20, 40 e 40 mm/min e suas micrografias de MEV são mostradas na Figura 38. Na seção transversal de fratura da peça observa-se a espessura e no topo nota-se a continuidade dos filmes. Todas as amostras foram sinterizadas a 1250°C

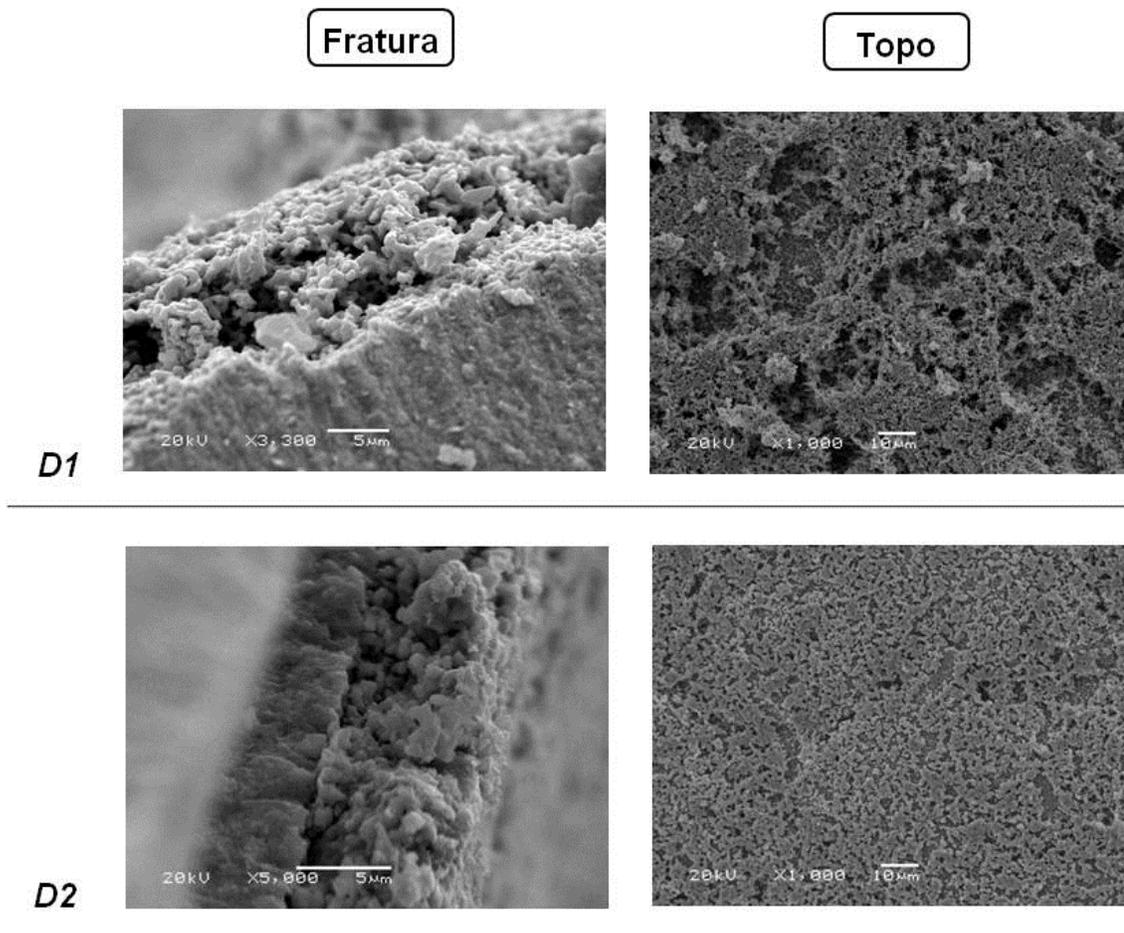


Figura 38: Micrografias de MEV dos filmes depositados com a solução A sobre os substratos de diferentes rugosidades: D1 lixado em grana 280 e D2 lixado em grana 600.

Os filmes das amostras D1 e D2 ficaram com espessura de 10 e 7  $\mu\text{m}$ , respectivamente, conforme medido na micrografia de fratura. No entanto, as micrografias de topo mostram que a utilização de uma lixa muito grosseira (280) levaram a formação de um filme bastante descontínuo, com grandes vazios onde é possível notar o substrato, ficando o filme acumulado em áreas interconectadas separadas por estes vazios. Como foi utilizada a mesma solução e os mesmos banhos, a tendência era a obtenção de filmes de mesma espessura, contudo a rugosidade mais alta do substrato D1, com relação ao D2, pode ter sido responsável pela obtenção de uma maior espessura, não pelo melhor ancoramento, mas devido à segregação do filme em áreas separadas, o que também levou a uma baixa continuidade, comprometendo a qualidade do revestimento poroso. Portanto, quando utilizada lixa grana 280 no substrato, o recobrimento acumulou-se em áreas

distintas da superfície, chegando a uma maior espessura, porém bastante descontínuo e, logo, de baixa qualidade. Assim, para os testes comparativos entre as soluções A e B, amostras D3 à D6, foram utilizados substratos lixados em grana 600. Na Tabela 13 estão os parâmetros de deposição utilizados em cada amostra e a espessura dos filmes obtidos. As imagens geradas no MEV da seção de fratura das amostras D3, D4, D5 e D6 são mostradas na Figura 39.

Tabela 13: Parâmetros de deposição e espessura dos filmes obtidos nas amostras que foram lixadas em grana 600.

<b>Amostra</b>	<b>Solução</b>	<b>Velocidades de retirada (mm/min)</b>	<b>Espessura do filme (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<i>D3</i>	A	60 / 80 / 100	8
<i>D4</i>	A	20 / 40 / 60 / 80	14
<i>D5</i>	B	60 / 80 / 100	3
<i>D6</i>	B	20 / 40 / 60 / 80	3

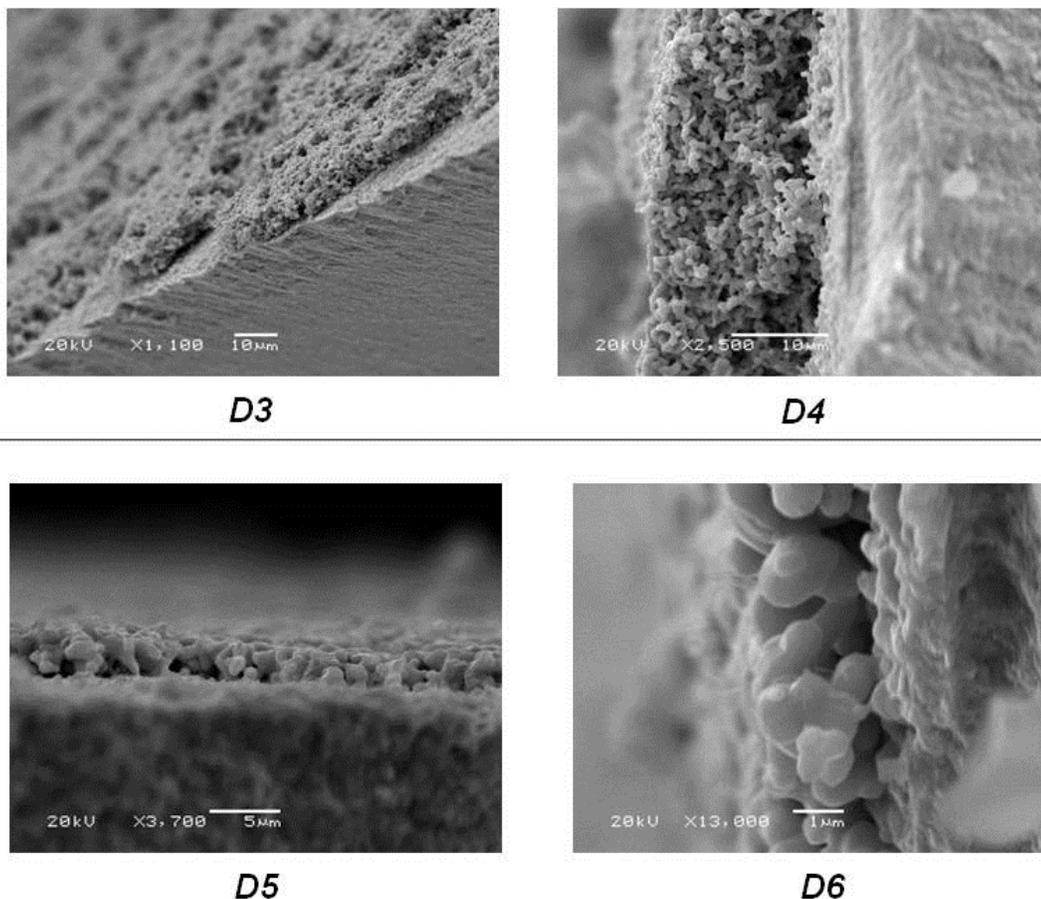


Figura 39: Seção de fratura dos filmes depositados sobre os substratos lixados em grana 600 por *dip coating* com velocidades de retirada de 60, 80 e 100 mm/min para as amostras D3 (solução A) e D5 (solução B) e de 20, 40, 60 e 80 mm/min para as amostras D4 (solução A) e D6 (solução B).

Os filmes das amostras D3 e D4, recobertos com a solução A ficaram significativamente mais espessos enquanto os substratos recobertos com a solução B (D5 e D6) ficaram bastante finos. Nestes filmes, oriundos da solução B, base água, a espessura do filme ficou muito semelhante, portanto as quatro imersões, de velocidade de retirada de 20, 40, 60 e 80 mm/min tiveram o mesmo efeito na espessura do filme do que quando utilizados três banhos com velocidade de retirada de 60, 80 e 100 mm/min. Enquanto na solução A, base álcool, a amostra D3, que passou por menos imersões de maior velocidade de retirada, ficou com um filme mais fino do que a amostra D4, que passou por mais imersões de menor velocidade de retirada.

As micrografias de topo destas amostras (D3, D4, D5 e D6) são mostradas na Figura 40. Observa-se que os filmes depositados nas amostras D3 e D4 com a

solução A ficaram com grandes discontinuidades, quando comparados com os filmes D5 e D6 depositados com a solução B, o que pode ser devido à maior quantidade de PVP na solução B, que controlou a aglomeração e em seguida a sinterização das partículas durante o processamento distribuindo mais uniformemente as partículas sobre a superfície do substrato. Conforme explicado anteriormente, o acúmulo descontínuo das partículas é a causa dos filmes D3 e D4 terem ficado mais espessos.

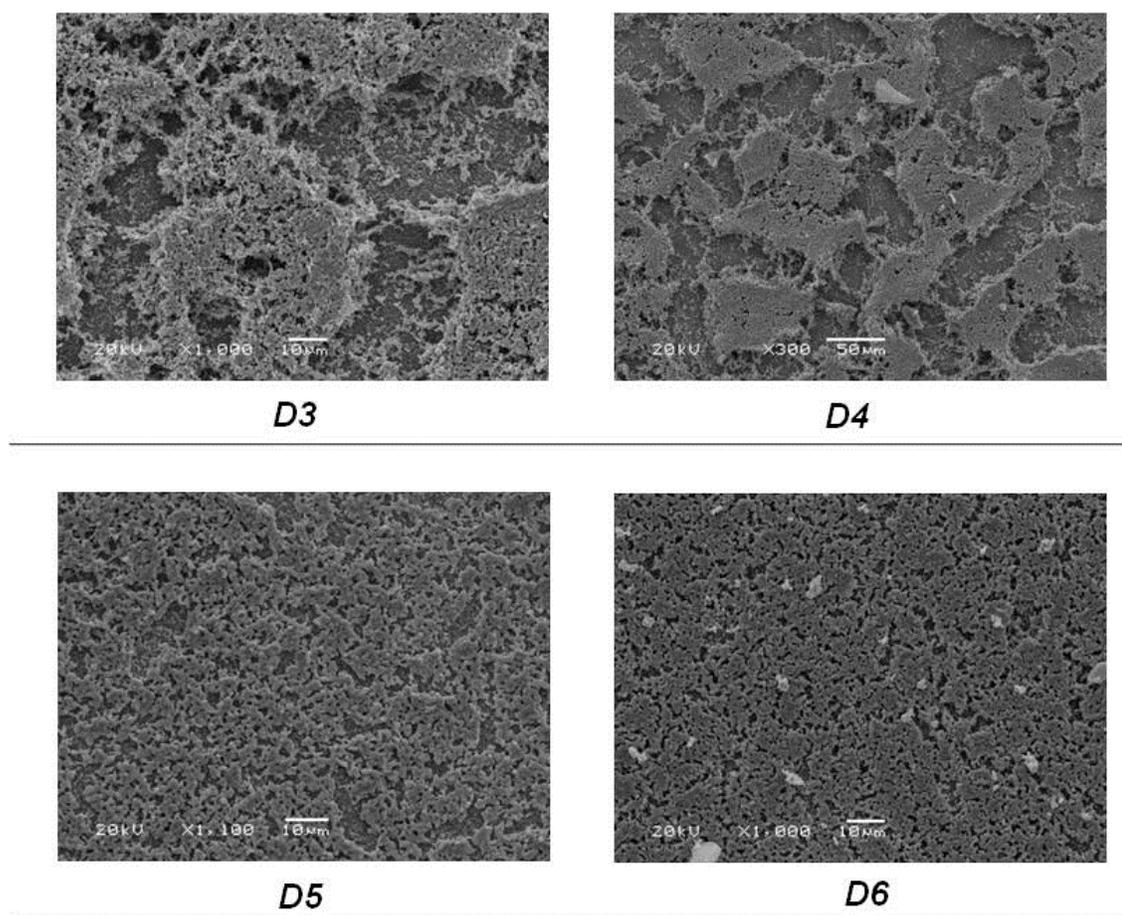


Figura 40: Micrografias de topo dos filmes depositados sobre os substratos lixados em grana 600 por *dip coating* com velocidades de retirada de 60, 80 e 100 mm/min para as amostras D3 (solução A) e D5 (solução B) e de 20, 40, 60 e 80 mm/min para as amostras D4 (solução A) e D6 (solução B).

Recobertos com a solução B, o filme D6 aparenta ainda estar mais contínuo do que o D5, o que pode ser resultado dos banhos iniciais mais lentos. Isto faz sentido também ao comparar as micrografias de topo das amostras D3 e D2, recobertas com a solução A, onde esta última passou por deposições mais lentas,

formando um filme mais contínuo. A solução base água (solução B), portanto, formou filmes finos mais contínuos e as deposições iniciais lentas pareceram também melhorar a qualidade dos filmes. Contudo, parece uma alternativa controlar a viscosidade da solução através do ajuste da quantidade de ligantes dissolvidos.

As espessuras dos filmes obtidos estão compatíveis com filmes catódicos para SOFC e IT-SOFC que vêm sendo testados [121,123], podendo até ser caracterizáveis por EIC. O filme de LSM depositado na amostra D6, onde foi usada a solução base água (B) e velocidades de retirada dos banhos de 20, 40, 60 e 80 mm/min apresentou a melhor microestrutura, sendo um filme contínuo com a baixa espessura de 3  $\mu\text{m}$ . Com a solução base álcool (A), um filme com boas características microestruturais é o do substrato D2, obtido usando velocidades de retirada dos banhos de 5, 10, 20, 40 e 40 mm/min atingindo uma espessura de 7  $\mu\text{m}$ , com uma leve tendência a se acumular em certas áreas. Ambos os filmes (D2 e D6) podem ser vistos em maiores detalhes nas micrografias de MEV da Figura 41. Portanto, filmes com boa continuidade foram obtidos com a solução contendo maior teor de PVP ou quando os banhos iniciais possuem baixa velocidade de retirada.

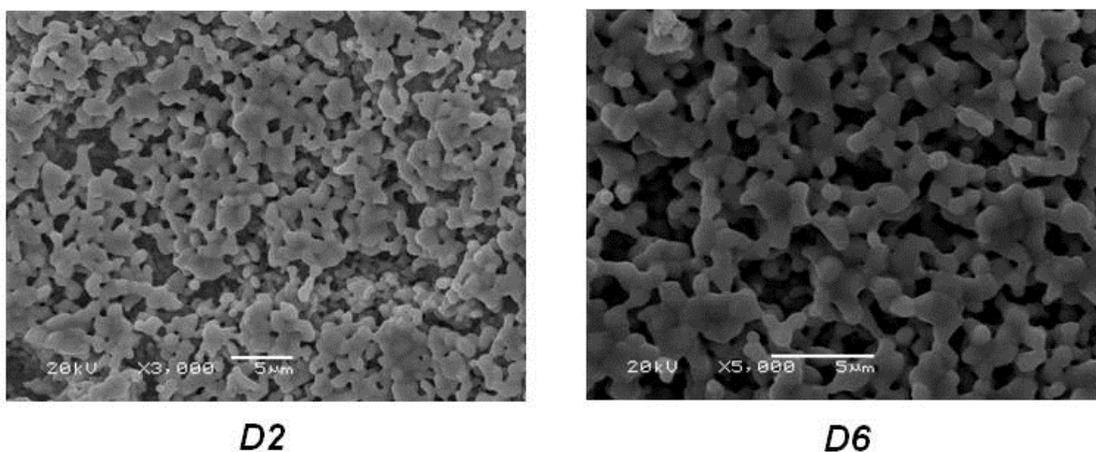


Figura 41: Micrografia de MEV de topo das amostras D2 e D6.

## 5.5 Caracterização da cobaltita de estrôncio

A Figura 42 mostra os padrões de DRX do material como obtido da síntese da SCS e após ser calcinado por 3 e 6 horas.

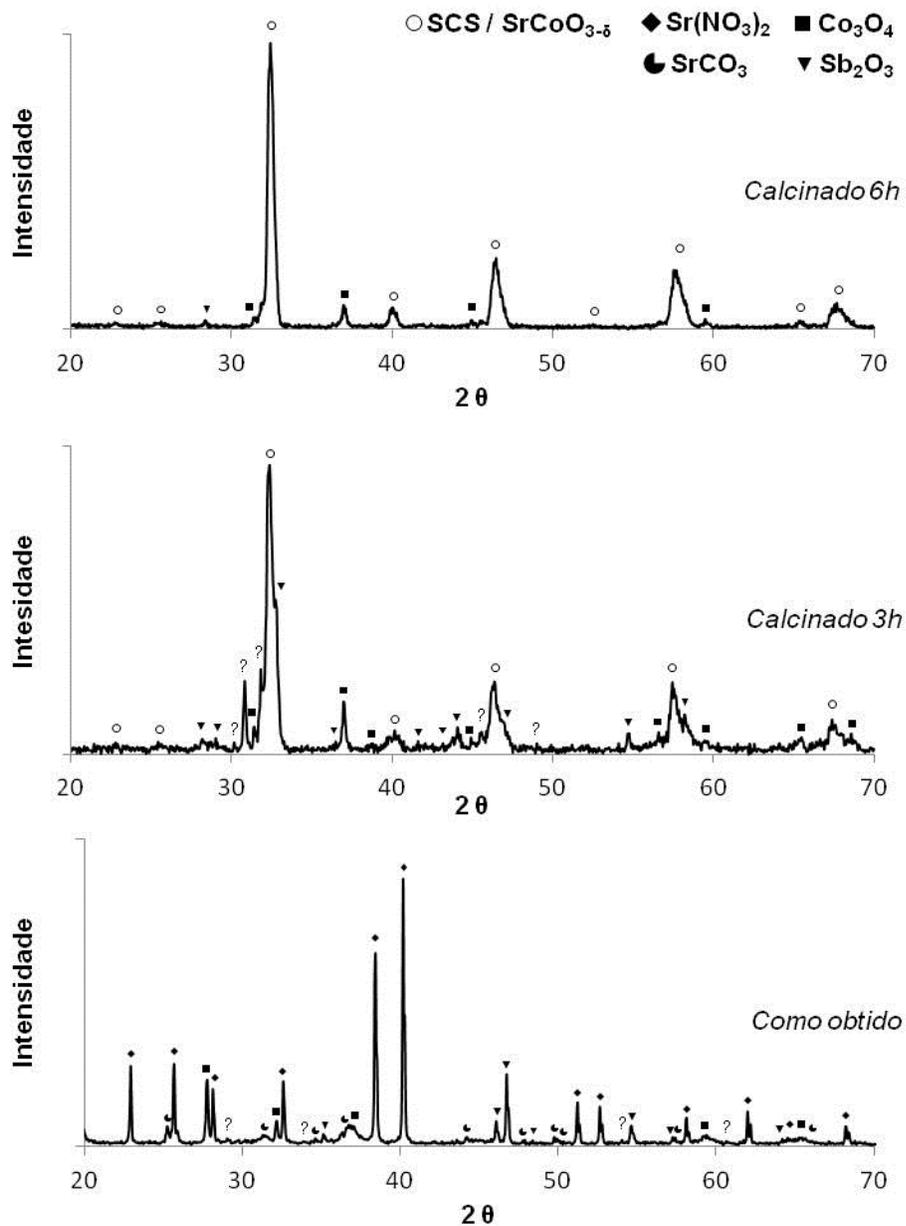


Figura 42: Padrões de DRX dos pós de SCS como obtido, após calcinação por 3 horas e após calcinação por 6 horas. Os picos assinalados com (?) são de fases não identificadas.

No padrão de DRX gerado pelo pó direto da síntese quatro fases foram identificadas: o nitrato de estrôncio –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  - ICDD 00-0250746; o óxido de antimônio –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - ICDD 01-0721334; o óxido de cobalto –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - ICDD 01-078-1969 e o carbonato de estrôncio –  $\text{SrCO}_3$  - ICDD 01-074-1491. A presença do nitrato de estrôncio é indício de que, apesar da formação de uma chama intensa, a temperatura da reação pode não ter sido homogeneamente distribuída pela

extensão da solução durante a síntese, visto que esta fase é remanescente dos sais precursores. Além disso, alguns picos de baixa intensidade foram atribuídos a orgânicos remanescentes da queima incompleta da solução. Os picos assinalados com (?) são de fases não identificadas e que, no pó antes da calcinação, podem ser de resíduos orgânicos remanescentes da síntese.

Após a calcinação por 3 horas os compostos com estrôncio,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{SrCO}_3$ , foram decompostos reagindo com o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e levando à formação da cobaltita de estrôncio, majoritariamente em sua estrutura cúbica (ICDD 00-039-1083). Há também a presença do óxido de cobalto, que manteve estável sua estrutura cúbica, e, aparentemente e em menor quantidade, óxido de antimônio, que permaneceram precipitados da solução sólida. O óxido de antimônio sofreu transição da estrutura cúbica, identificada no pó antes da calcinação, para a estrutura ortorrômbica. Além disso, há dois picos com intensidades significativas e alguns de baixa intensidade, de fases não identificadas (?). Quando dopada com baixas quantidades de antimônio a perovskita da SCS cristaliza preferencialmente na fase cúbica [12] e considerando a modificação do padrão de DRX gerado, com a formação da cobaltita de estrôncio e os picos menos intensos do óxido de antimônio, é provável que tenha ocorrido o início da formação da perovskita SCS após a calcinação por 3 horas.

O padrão de DRX gerado pela SCS após 6 horas de calcinação já é bastante similar com o refinamento Rietveld de Aguadero *et al.*, porém ainda é possível notar resquício dos óxidos de cobalto e antimônio. Portanto, é possível que para a obtenção da perovskita de SCS pela síntese por combustão sejam necessários longos tempos de calcinação como na sua obtenção pelo método sol-gel [12], ou temperaturas maiores, o que já pode, talvez, promover a sinterização do material.

A área superficial específica do pó de SCS calcinado por 3 horas foi de 10,2  $\text{m}^2/\text{g}$  e após a calcinação por 6 horas a área superficial específica caiu para 5,1  $\text{m}^2/\text{g}$ . Bansal *et al.* reportou o problema da utilização de altas temperaturas de calcinação quando obteve um material para utilização cátodos de IT-SOFC, assim como a SCS. Além de diminuir a área superficial específica a calcinação em alta temperatura promove o coalescimento dos pós e sinterização, o que é desfavorável para a aplicação visada [111]. Assim, o maior tempo de calcinação aproximou o resultado de DRX a uma perovskita mais pura, no entanto houve também uma queda significativa na área superficial específica.

Os aglomerados formados no pós da SCS como obtidos da síntese são duros e difíceis de serem rompidos e, como podem ser vistos nas micrografias de MEV da Figura 43, também aparentam ser bastante densos. A adição do nitrato de amônio na solução precursora pode ter ocasionado a formação de aglomerados mais densos, tendo em vista a alta energia exotérmica liberada pela decomposição deste composto.

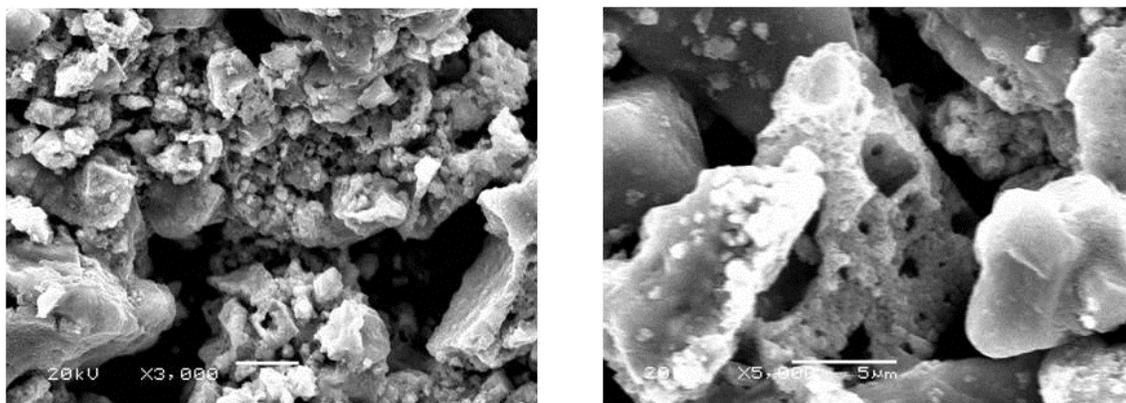


Figura 43: Micrografias de MEV do pó SCS com obtido da síntese.

A morfologia das partículas e dos agregados da SCS como obtido, mostrado nas micrografias de MET na Figura 44, mostrou-se formada por partículas bem unidas em agregados densos submicrométricos. Nos agregados que ficaram com alguns vazios na sua estrutura observou-se a formação intensa de pescoços, destacados na imagem, indicando que o início da sinterização está ocorrendo.

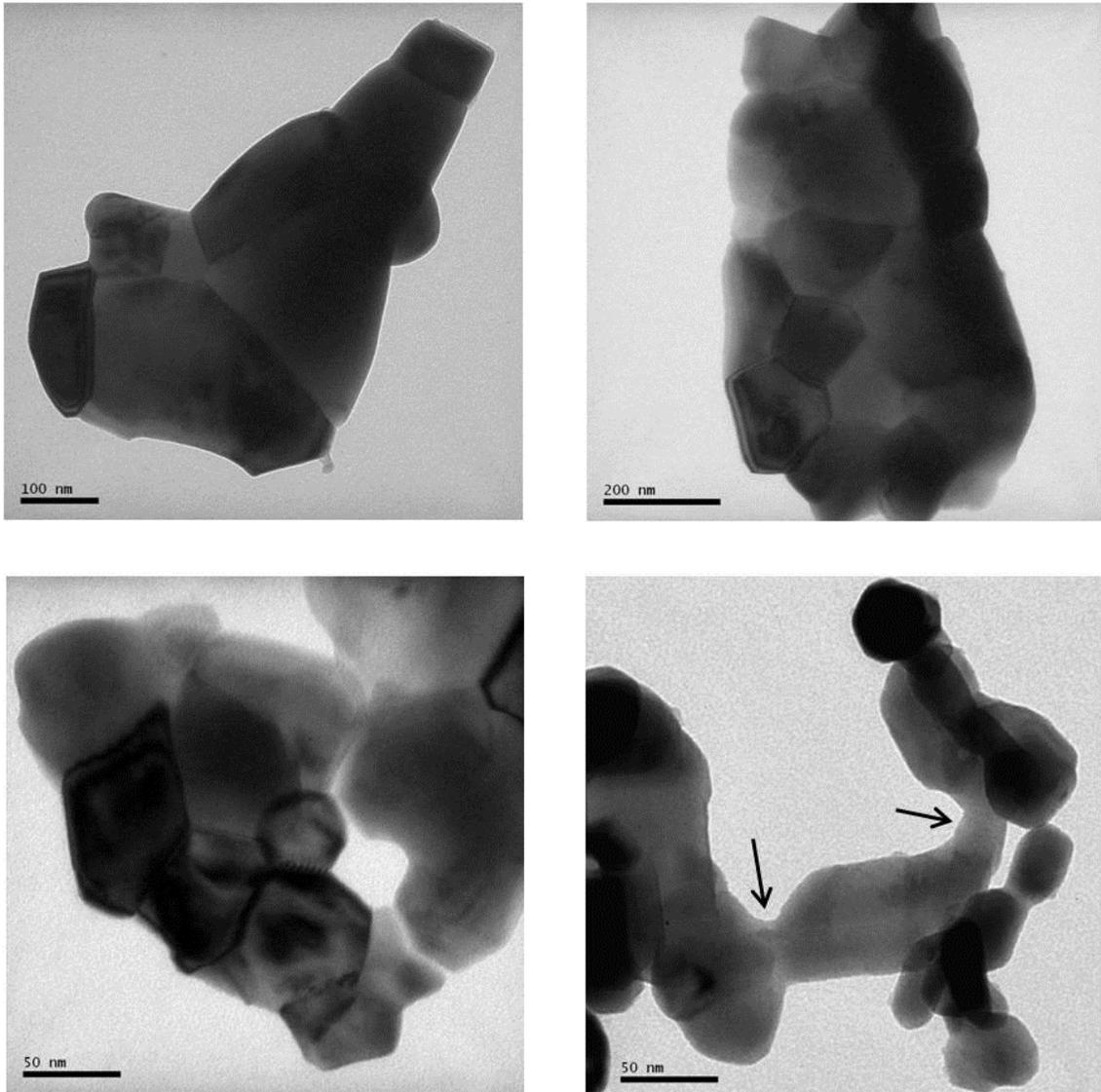


Figura 44: Micrografias de MET do pó SCS como obtido da síntese.

A curva de distribuição do tamanho de partículas da SCS, mostrada na Figura 45, apresentou-se mais concentrada em torno de 40 nm, estendendo-se até tamanhos próximos a 250 nm com distribuição heterogênea.

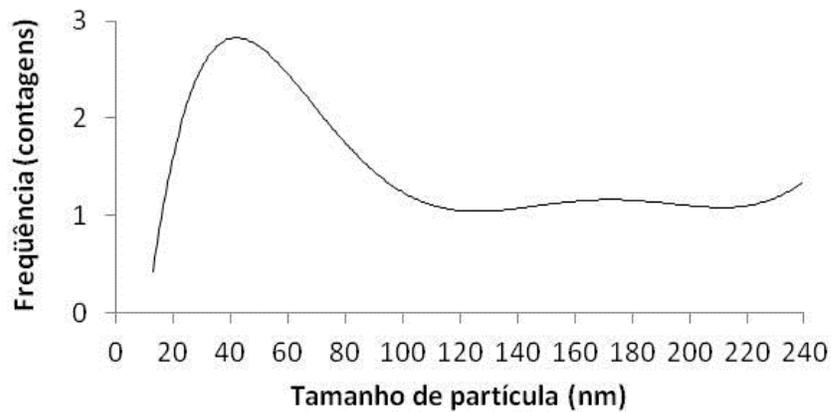


Figura 45: Distribuição do tamanho de partículas do pó SCS através das micrografias de MET.

Através da equação de Scherrer, o tamanho médio dos cristalitos é de 23 nm, porém a presença de fases secundárias pode ter interferido no cálculo. De todos os modos, apesar da morfologia compacta dos agregados, que pode ter sido causada pela alta temperatura da síntese com a decomposição do nitrato de amônio, o tamanho médio das partículas observadas no MET revelou a presença de partículas nanocristalinas.

## 6. CONCLUSÕES

A manganita de lantânio dopada com estrôncio foi obtida pelo método síntese por combustão através de todas as rotas testadas e também via sol-gel, sendo que a estrutura estabilizada após a calcinação foi a perovskita romboédrica da LSM. Pôde-se constatar que todas as amostras, exceto a obtida com 400% de excesso de ureia, são nanocristalinas, com tamanhos diferentes de partículas e agregados com características morfológicas distintas.

A síntese com sacarose formou uma microestrutura bastante esponjosa e com morfologia diferenciada a nível nanoestrutural, constituída de material amorfo. A LSM obtido por combustão com sacarose e com combustíveis misturados teve que ser calcinado para cristalização da fase e decomposição de fases secundárias para tornar-se um pó monofásico. A morfologia dos agregados resultantes destas sínteses foi diferenciada, especialmente para o pó obtido com os combustíveis misturados, onde nanocristais, com tamanho médio próximo a 20 nm, se agregaram em estruturas submicrométricas. Estas amostras, a obtida com sacarose e a obtida com a mistura de combustíveis, apresentaram os menores tamanhos de cristalitos. Comparativamente, a amostra obtida via sol-gel apresentou partículas com tamanhos mais homogêneos, porém com cristalitos maiores e menos agregados que o pó obtido com combustíveis misturados sendo apenas um pouco menos agregado que o pó obtido com sacarose.

A amostra sintetizada com sacarose atingiu uma elevada área superficial específica, consideravelmente superior ao outros pós, e esse aspecto foi o mais determinante nas suas características de processamento. Estas características promoveram o alcance de uma taxa de densificação mais expressiva durante a sinterização, superior aos pós com área superficial específica menor e partículas maiores. Portanto, a síntese por combustão utilizando 200% de excesso de sacarose levou ao material com melhores condições morfológicas para utilização como cátodo de SOFC que também apresentou uma retração volumétrica elevada quando sinterizado em altas temperaturas.

A deposição de filmes porosos de LSM sobre substratos cerâmicos densos pelo método de *dip coating* pode formar membranas de qualidade obedecendo alguns parâmetros que pareceram ter mais influência na formação dos filmes finos: o

substrato deve ser rugoso o suficiente para o ancoramento mecânico do filme, porém, uma superfície muito rugosa pode causar descontinuidades; a quantidade de polímero na dispersão deve ser controlada visando à aglomeração uniforme do particulado na retirada do banho; a utilização de velocidades iniciais mais baixas de retirada do substrato do banho favorece a formação de um filme contínuo mais coeso com o substrato. O filme com melhores características microestruturais, isto é, mais contínuo, com espessura de 3  $\mu\text{m}$ , foi obtido com baixas velocidades de retirada do banho utilizando a solução base água, com maior teor de PVP.

A síntese por combustão da cobaltita de estrôncio não formou a perovskita diretamente da reação, sendo que o uso do nitrato de amônio não foi suficiente para obtenção da fase. Foi necessária uma calcinação de 6 horas para que o pó fosse composto em sua maioria por SCS, sendo que ainda permaneceram fases segregadas na amostra e sua área superficial específica diminuiu. O calor da síntese, no entanto, formou aglomerados difíceis de serem quebrados e peneirados e agregados densos compostos, em sua maioria, por partículas nanocristalinas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Executar uma caracterização eletroquímica dos filmes de LSM depositados sobre os substratos de YSZ pela técnica de EIC.
- Testar novas composições para preparação das dispersões com diferentes pós de LSM aumentando o teor de sólidos, para deposição por *dip coating*.
- Aumentar o tempo de calcinação da SCS obtido por reação de combustão para tentar eliminar as fases secundárias.
- Testar outros combustíveis para sintetizar este material por combustão.
- Depositar os filmes de LSM nanocristalino sobre YSZ utilizando a técnica de aerosol.
- Sintetizar outros materiais para aplicáveis em cátodos de células a combustível de temperatura intermediária.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, p.433, 2002.
- [2] OMER, A.M. Green energies and the environment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.1789, 2008.
- [3] ACRES, G.J.K. Recent advances in fuel cell technology and its applications, **Journal of Power Sources**, v.100, p.60, 2001.
- [4] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, Balanço energético nacional **Ministério de Minas e Energia**, v.1, p.17, 2011.
- [5] TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State Materials Science**, v.5, p.381, 2001.
- [6] CHRONEOS, A.; VOVK, R.V.; GOULATIS, I.L.; GOULATIS, L.I. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds**, v.494, p.190, 2010.
- [7] HAILE, S.M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v.51, p.5981, 2003.
- [8] MANOHARAN, S.S.; PATIL, K.C. Combustion route to fine particle perovskite powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v.102, p.267, 1993.
- [9] BURANI, G.F.; MARUYAMA, F.M.; GALVÃO, L.C.R.; UDAETA M.E.M. Introdução da produção energética através de células a combustível no planejamento energético. In: **Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission, Proceedings**, p.8, 2003.
- [10] EG&G TECHNICAL SERVICES; SCIENCE AND APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION. **Fuel Cell Handbook**. E.U.A., *U.S. Department of Energy*, ed.6, 2002.
- [11] HOOGERS, G. (Editor). **Fuel Cell Handbook**, E.U.A., CRC Press LLC, ed.2, 2003.
- [12] AGUADERO, A.; PÉREZ-COLL, D.; CALLE, C.; ALONSO, J.A.; ESCUDERO, M.J.; DAZA, L.  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides as cathodes materials in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.192, p.132, 2009.
- [13] PATIL, K.C.; ARUNA, S.T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.6, p.507, 2002.
- [14] LIN, B.; WANG, S.; LIU, H.; XIE, K.; DING, H.; LIU, M.; MENG, G.  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$  cubic perovskite as a novel cathode for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v.472, p.556, 2009.

- 
- [15] ZHAO, C.; LIU, R.; WANG, R.; WANG, Z.; QIAN, J.; WEN, T. Fabrication and characterization of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.192, p.552, 2009.
- [16] CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.P.B.; KINGERY, W.D. (Editor). **Physical Ceramics**, E.U.A., John Wiley & Sons, ed.1, 1997.
- [17] ZOOK, J.D.; CASSELMANT.N. Electro-optic and electroreflectance effects in perovskite-type crystals. **Surface Science**, v.37, p.244, 1973.
- [18] BUCHANAN, R.C. (Editor). **Ceramic Materials for Electronics**, E.U.A., Marcel Dekker Inc., ed.1, 1986.
- [19] BHALLA, A.S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v.4, p.3, 2000.
- [20] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.2309, 2009.
- [21] APPLEBY, J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. **Journal of Power Sources**, v.29,p.1, 1990.
- [22] HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J.C. Fuel cell development and hydrogen production from renewable sources in Brazil. **International Journal of Hydrogen energy**, v.33, p.4915, 2008.
- [23] BARRETT, S. (Editor). Brazil launches first fuel cell bus, with hydrogen station. **Fuel cell Bulletin**, p.2, Set/2009.
- [24] Disponível em: <[www.nextechmaterials.com/energy](http://www.nextechmaterials.com/energy)> acessado em jan/2012.
- [25] Disponível em: <[www.sfc.com/SFC-FUEL-CELLproducts.html](http://www.sfc.com/SFC-FUEL-CELLproducts.html)> acessado em jan/2012.
- [26] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.2430, 2009.
- [27] AU, S.F. **Innovative High Temperature Fuel Cell Systems**, Holanda, DUP Science Delft University Press, ed.1, 2002.
- [28] THOMAS, S.; ZALBOWITZ, M. **Fuel Cells Green Power**, E.U.A., U.S. Department of Energy, ed.1, 1999.
- [29] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**, Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd., ed.2, 2003.
- [30] DOES, T. Fuel cell co-generation: the future of co-generation. **Journal of Power Sources**, v.61,p.49, 1996.

- 
- [31] WAKUI, T.; YOKOYAMA, R. Optimal sizing of residential SOFC cogeneration system for power interchange operation in housing complex form energy-saving view-point. **Energy**, *in press*, 2011.
- [32] MCDERMOTT TECHNOLOGY, INC. **Fuel Cell/Micro-Turbine Combined Cycle**, U.S. Department of Energy, report, 1999.
- [33] BASU, S. (Editor). **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**, Índia, Springer/Anamaya Publishers, ed.1, 2007.
- [34] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, p.538, 2000.
- [35] BERGMANN, C.P.; ANDRADE, M.J. (Editors). **Nanostructured Materials for Engineering Applications**, Alemanha, Springer-Verlag, ed.1, 2011.
- [36] NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v.55, p.46, 2009.
- [37] SAMMES, N. (Editor). **Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization**, Alemanha, Springer-Verlag, ed.1, 2006.
- [38] FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v.50, p.275, 2004.
- [39] LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**, Brasil, Artliber Editora Ltda., ed.1, 2010.
- [40] KUHN, M.; NAPPORN, T.W. Single-chamber solid oxide fuel cell technology-from its origins to today's state of the art. **Energies**, v.3, p.57, 2010.
- [41] ANDERSSON, M.; YUAN, J.; SUNDÉN, b. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, *in press*, 2011.
- [42] BECKEL, D.; BIEBERLE-HÜTTER, A.; HARVEY, A.; INFORTUNA, A.; MUECKE, U.P.; PRESTAT, M.; RUPP, J.L.M.; GAUCKLER, L.J. Thin films for micro solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.173, p.325, 2007.
- [43] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z.; Advances synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, *in press*, 2011.
- [44] LIU, Y.L.; THYDÉN, K.; CHEN, M.; HANGEN, A. Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode operated at various conditions. **Solid State Ionics**, v.206, p.97, 2012.
- [45] MALZBENDER, J.; BATFALSKY, P.; VAßEN, R.; SHEMET, V.; TIETZ, F. Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode. **Journal of Power Sources**, v.201, p.196, 2012.

- 
- [46] STEELE, B.C.H. Behaviour of porous cathodes on high temperature fuel cells. **Solid State Ionics**, v.94, p.239, 1997.
- [47] BACKHAUS-RICOULT, M.; ADIB, K.; ST.CLAIR, T.; LUERSSSEN, B.; GREGORATTI, L.; BARINOV, A. In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy. **Solid State Ionics**, v.179, p.891, 2008.
- [48] HAANAPPEL, V.A.C.; MERTENS, J.; RUTENBECK, D.; TROPARTZ, C.; HERZHOF, W.; SEBOLD, D.; TIETZ, F. Optimization of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. **Journal of Power Sources**, v.141, p.216, 2005.
- [49] SAHU, A.K.; GHOSH, A.; SURI, A.K. Characterization of lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating. **Ceramics International**, v.35, p.2493, 2009.
- [50] HONGYAN, S.; WENHUI, M.A.; JIE, Y.; XIUHUA, C.; HANGSHENG, L. Preparation and characterization of  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,04}\text{Ca}_{0,16}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  composite cathode thin film for SOFC by slurry spin coating. **Journal of Rare Earths**, v.28, p.917, 2010.
- [51] CHANG, Y.C.; LEE, M.C.; KAO, W.X.; WANG, C.H.; LIN, T.N.; CHANG, J.C. Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite cathode layer for the anode-supported solid-oxide fuel cells. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, p.775, 2011.
- [52] BEBELIS, S.; KOTSIONOPOULOS, N.; MAI, A.; TIETZ, F. Electrochemical characterization of perovskite-based SOFC cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p.15, 2007.
- [53] CHOI, J.J.; OH, S.H.; NOH, H.S.; KIM, H.R.; SON, J.W.; PARK, D.S.; CHOI, J.H.; RYU, J.; HAHN, B.D.; YOON, W.H.; LEE, H.W. Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM-YSZ composite cathode film by aerosol deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.2627, 2011.
- [54] GONG, Y.; JI, W.; XIE, B.; WANG, H. Effect of YSZ electrolyte surface modification on the temperature of LSM/YSZ composite cathode. **Solid State Ionics**, v.192, p.505, 2011.
- [55] RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L.J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatshefte Für Chemie**, v.140, p.985, 2009.
- [56] TARANCÓN, A.; BURRIEL, M.; SANTISO, J.; SKINNER, S.J.; KILNER, J.A. Advances in layered cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v.20, p.3799, 2010.

- 
- [57] BEVILACQUA, M.; MONTINI, T.; TAVAGNACCO, C.; VICARIO, G.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Influence of synthesis route on morphology and electrical properties of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ . **Solid State Ionics**, v.177, p.2957, 2006.
- [58] TARANCÓN, A.; MORATA, A.; DEZANNEAU, G.; SKINNER, S.J.; KILNER, J.A.; ESTRADÉ, S.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, F.; PEIRÓ, F.; MORANTE, J.R.  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode. **Journal of Power Sources**, v.174, p.255, 2007.
- [59] KIM, J.H.; IRVINE, J.T.S. Characterization of layered perovskite  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{5+\delta}$  ( $x=0$  and  $0.5$ ) as cathode material for IT-SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, *in press*, 2012.
- [60] KOSTOGLLOUDIS, G.Ch.; TSINIARAKIS, G.; FTIKOS, Ch. Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathode and yttria stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v.135, p.529, 2000.
- [61] BADWAL, S.P.S.; JIANG, S.P.; LOVE, J.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; VANCE, E.R. A manometric method for the determination of chemical diffusion in perovskite-type cathode materials of the solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, v.27, p.431, 2001.
- [62] BAQUÉ, L.; CANEIRO, A.; MORENO, M.S.; SERQUIS, A. High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by a novel chemical method. **Electrochemistry Communications**, v.10, p.1905, 2008.
- [63] YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKYIA, M. Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials. **Solid State Ionics**, v.52, p.43, 1992.
- [64] MEIXNER, D.L.; CUTLER, R.A. Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite. **Solid State Ionics**, v.146, p.273, 2002.
- [65] PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v.101, p.1981, 2001.
- [66] CORTÉS-GIL, R.; ALONSO, J.M.; RUIZ-GONZÁLEZ, M.L.; GONZÁLES-CALBET, J.M. Topotatic migration of cationic vacancies in  $\text{La}_{1-t}\text{Mn}_{1-t}\text{O}_3$ . **European Journal of Inorganic Chemistry**, p.3436, 2010.
- [67] SILVA, P.R.N.; SOARES, A.B. Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion. **Eclética Química**, v.34, p.31, 2009.
- [68] WANG, S.; JIANG, Y.; LI, W.; YAN, J. The spillover of oxygen vacancies over strontium doped lanthanum manganite (LSM) cathode catalysts. In: *4th International Conference on Spillover, Proceedings*, v.112, p.401, 1997.

- 
- [69] DING, H.; LIN, B.; JIANG, Y.; WANG, S.; FANG, D.; DONG, Y.; TAO, S.; PENG, R.; LIU, X.; MENG, G. Low-temperature protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cubic perovskite cathode. **Journal of Power Sources**, v.185, p.937, 2008.
- [70] ZENG, P.; RAN, R.; CHEN, Z.; ZHOU, W.; GU, H.; SHAO, Z.; LIU, S. Efficient stabilization of cubic perovskite  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  by B-site low concentration scandium doping combined with sol-gel synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v.455, p.465, 2008.
- [71] FLEIG, J. Solid oxide fuel cells cathodes: polarization mechanism modeling of the electrochemical performance. **Annual Review of Materials Research**, v.33, p.361, 2003.
- [72] RODUNER, E. **Nanosopic Materials: size-induced phenomena**, Reino Unido, RSC Publishing, ed.1, 2006.
- [73] CAO, G. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Imperial College Press, Inglaterra, ed.1, 2004.
- [74] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v.48, p.1, 2000.
- [75] DARBANDI, A.J.; HAHN, H. Nanoparticulate cathode thin films with high electrochemical activity for low temperature SOFC applications. **Solid State Ionics**, v.180, p.1379, 2009.
- [76] CHEN, J.; LIANG, F.; LIU, L.; JIANG, S.; CHI, B.; PU, J.; LI, J. Nano-structured (La,Sr)(Co,Fe) $\text{O}_3$ +YSZ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.183, p.586, 2008.
- [77] GROZA, J.R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v.12, p.987, 1999.
- [78] KIVI, I.; MÖLLER, P.; KURIG, H.; KALLIP, S.; NURK, G.; LUST, E. Development of porous cathode powders for SOFC and influence of cathode structure on the oxygen electroreduction kinetics. **Electrochemistry Communications**, v.10, p.1455, 2008.
- [79] SERRA, J.M.; BUCHKREMER, H.P. On the nanostructuring and catalytic promotion of intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) cathodes. **Journal of Power Sources**, v.172, p.768, 2007.
- [80] BINNER, J. Processing of nanostructured structural ceramics. In: *Nanomaterials Technology for Military Vehicle Structural Application, Proceedings*, p.15, 2005.
- [81] BELL, J.R.; MILLA, G.J.; DRENNAN, J. Influence of synthesis route on the catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . **Solid State Ionics**, v.31, p.211, 2000.

- 
- [82] GAOKE, Z.; YING, L.; XIA, Y.; YANPING, W.; SHIXI, O.; HANGXING, L. Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders. **Materials Chemistry and Physics**, v.99, p.88, 2006.
- [83] CONCEIÇÃO, L.; RIBEIRO, N.F.P.; FURTADO, J.G.M.; SOUZA, M.M.V.M. Effecto of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> powders. **Ceramics International**, v.35, p.1683, 2009.
- [84] GUILLEMET-FRITSCH, S.; ALPHONSE, P.; CALMET, C.; CORADIN, H.; TAILHADES, P.; ROUSSET, A. Du choix du précurseur pour la synthèse de poudres d'oxydes La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. **Comptes Rendus Chimie**, v.8, p.219, 2005.
- [85] KUMAR, A.; DEVI, P.S.; MAITI, H.S. Effect of metal ion concentration on synthesis and properties of La<sub>0,84</sub>Sr<sub>0,16</sub>MnO<sub>3</sub>. **Journal of Power Sources**, v.161, p.79, 2006.
- [86] PRABHAKARAN, K.; JOSEPH, J.; GOKHALE, N.M.; SHARMA S.C.; LAL, R. Sucrose combustion synthesis of La<sub>x</sub>Sr<sub>(1-x)</sub>MnO<sub>3</sub> (x≤0,2) powders. **Ceramics International**, v.31, p.327, 2005.
- [87] DEGANELLO, F.; MARCÌ, G.; DEGANELLO, G. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.439, 2009.
- [88] GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P.; ROUSSET, A. Preparation and characterization of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> (0≤x≤0,6) powder by sol-gel process. **Solid State Sciences**, v.4, p.125, 2002.
- [89] GHOSH, A.; SAHU, A.K.; GULNAR, A.K.; SURI, A.K. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. **Scripta Materialia**, v.52, p.1305, 2005.
- [90] BARBUCCI, A.; VIVIANI, M.; CARPANESE, P.; VLADIKOVA, D.; STOYNOV, Z. Impedance analysis of oxygen reduction in SOFC composite electrodes. **Electrochimica Acta**, v.51, p.1641, 2006.
- [91] BRANT, M.C.; MATENCIO, T.; DESSEMOND, L.; DOMINGUES, R.Z. Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface. **Solid State Ionics**, v.177, p.915, 2006.
- [92] MOREL, B.; ROBERGE, R.; SAVOIE, S.; NAPPORN T.W.; MEUNIER, M. Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC. **Applied Catalysis A: General**, v.323, p.181, 2007.

- 
- [93] NIELSEN, J.; MORGENSEN, M. SOFC LSM:YSZ cathode degradation induced by moisture: An impedance spectroscopy study. **Solid State Ionics**, v.189, p.74, 2011.
- [94] FAN, B.; YAN, J.; SHI, W. A high performance solid oxide fuel cell operating at intermediate temperature with a modified interface between cathode and electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, p.1803, 2010.
- [95] GHARBAGE, B.; MANDIER, F.; LAURET, H.; ROUX, C.; PAGNIER, T. Electrical properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin films. **Solid State Ionics**, v.82, p.85, 1995.
- [96] ARENDT, E.; MAIONE, A.; KLISINSKA, A.; SANZ, O.; MONTES, M.; SUAREZ, S.; BLANCO, J.; RUIZ, P. Structuration of  $\text{LaMnO}_3$  perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterization and catalytic activity in methane combustion. **Applied Catalysts A: General**, v.339, p.1, 2008.
- [97] BASU, R.N.; DAS SHARMA, A.; DUTTA, A.; MUKHOPADHYAY, J. Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.5748, 2008.
- [98] HJALMARSSON, P.; SØGAARD, M.; MORGENSEN, M. Electrochemical behavior of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  as porous SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v.180, p.1395, 2009.
- [99] HUANG, B.; ZHU, X.; HU, W.; WANG, Y.; YU, Q. Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM- $\text{CeO}_2$  catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel. **Journal of Power Sources**, v.195, p.3053, 2010.
- [100] FALCADE, T.; TARRAGÓ, D.P.; HALMENSCHLAGER, C.M.; SOUSA, V.C.; OLIVEIRA, C.T.; MALFATTI, C.F. Elaboration of yttria-stabilized zirconia films on porous substrates. **Materials Science Forum**, v.660-661, p.707, 2010.
- [101] BERSA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v.52, p.1, 2007.
- [102] JOSE, R.; JOHN, A.M.; JAMES, J.; NAIR, K.V.O.; KURIAN, K.V.; KOSHY, J. Superconducting  $\text{Bi}(2223)$  films ( $T_C(0)=110$  K) by dip-coating on  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ : a newly developed perovskite ceramic substrate. **Materials Letters**, v.42, p.112, 1999.
- [103] GUNES, M.; GENCER, H.; KOLAT, V.S.; VURAL, S.; MUTLU, H.I.; SECKIN, T.; ATALAY, S. Microstructure and magnetoresistance of a  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  film produced using dip-coating method. **Materials Science and Engineering B**, v.136, p.41, 2007.
- [104] BAI, Y.; LIU, J.; GAO, H.; JIN, C. Dip coating technique in fabrication of cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v.480, p.554, 2009.
- [105] ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.12, p.44, 2008.

- 
- [106] SOUSA, V.C. **Síntese de pós por reação de combustão para obtenção de varistores de ZnO**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [107] FUMO, D.A. **Cimentos em betões refractários LCC e ULCC: Síntese, mecanismo de hidratação e interação com os microenchedores**. Tese de Doutorado – Universidade de Aveiro, Aveiro, 1997.
- [108] TYAGI, A.K.; CHAVAN, S.V.; PUROHIT, R.D. Visit to the fascinating world of nano-ceramic powders via solution-combustion. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v.44, p.113, 2006.
- [109] ROSE, J.W.; COOPER, J.R. **Technical Data of Fuels**, c.5. *British National Committee*, ed.7, Londres, 1977.
- [110] TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Síntese e caracterização de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,1$ ) visando sua aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC). In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Anais, p.1613, 2010.
- [111] BANSAL, N.P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{3-x}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{3-x}$  nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v.158, p.148, 2006.
- [112] DUTTA, A.; MUKHOPADHYAY, J.; BASU, R.N. Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.2003, 2009.
- [113] AMARILLA, J.M.; PETROV, K.; PICÓ, F.; AVDEEV, G.; ROJO, J.M.; ROJAS, R.M. Sucrose-aided combustion synthesis of  $\text{LiMn}_{1.99-y}\text{Li}_y\text{M}_{0.01}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ,  $y=0.01$  and  $0.06$ ) spinels. Characterization and electrochemical behavior at 25 and at 55°C in rechargeable lithium cells. **Journal of power sources**, v.191, p.591, 2009.
- [114] MUKASYAN, A.S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, p.1789, 2007.
- [115] ROJAS, R.M.; AMARILLA, J.M.; PASCUAL, L.; ROJO, J.M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K. Combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_{1+y}\text{O}_4$  spinels for 5V cathode materials. Characterization and electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v.160, p.529, 2006.
- [116] YANG, J.; CHENG, J.; JIANG Q.; WANG, Y.; WANG, R.; GAO, J. Preparation and electrochemical properties of strontium doped  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.1746, 2012.

- 
- [117] BRINKER, C.; SCHERER, J.G.W. **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, E.U.A., Academic Press Inc., ed.1, 1990.
- [118] BRINKER, C.J.; HURD A.J.; WARD, K.J. In: ULRICH, D.R. **Ultrastructure Processing of Advanced Materials**, E.U.A., Wiley Interscience, ed.1, 1988.
- [119] CUI, D.; YANG,C.; HUANG, K.; CHEN, F. Effects of testing configuration and cell geometries on the performance of a SOFC: A modeling approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.10495, 2010.
- [120] TORABI, A.; ETSSELL, T.H.; SARKAR, P. Dip coating fabrication process for micro-tubular SOFCs. **Solid State Ionics**, v.192, p.372, 2011.
- [121] BAQUÉ, L.; SERQUIS, A. Microstructural characterization of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  films deposited by dip coating. **Applied Surface Science**, v.254 p.213, 2007.
- [122] KIM, J.; SONG, R.; HYUN, S. Effect of slurry coated  $\text{LaSrMnO}_3$  on the electrical properties of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. **Solid State Ionics**, v.174, v.185, 2004.
- [123] SAYERS, R.; RIEU, M.; LENORMAND, P.; ANSART, F.; KILNER, J.A.; SKINNER, S.J. Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.192, p.531, 2011.
- [124] JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; PAI VERNEKER, V.R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v.40, p.71, 1981.
- [125] TARRAGÓ, D.P. **Síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação como cátodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC)**. Trabalho de Diplomação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [126] CIVERA, A.; PAVESE, M.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. **Catalysis Today**, v.83, p.199, 2003.
- [127] KORB, M.A. **Tratamento superficial de aço inoxidável ferrítico com revestimento  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$  para aplicação como interconectores em células a combustível do tipo IT-SOFC**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [128] CHAKRABORTY, A.; DEVI, P.S.; ROY, S.; MAITI, H.S. Low-temperatures synthesis of ultrafine  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$  powder by an autoignition process. **Journal of Materials Research**, v.9, p.986, 1994.

- 
- [129] LIU, B.W.; ZHANG, Y. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders prepared by glycine-nitrate process for solid oxide fuel cell cathode. **Journal of Alloys and Compounds**, v.453, p.418, 2008.
- [130] CONG, L.G.; HE, T.M.; JI, Y.A.; GUAN, P.F.; HUANG, Y.L.; SY, W.H. Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> by glycine-nitrate combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.348, p.325, 2003.
- [131] LI, G.; SUN, Z.; ZHAO, H.; CHEN, C.; REN, R. Effecto of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> cathode materials. **Ceramics International**, v.33, p.1503, 2007.
- [132] LIOU, Y.; CHEN, Y. Synthesis and microstructure of (LaSr)MnO<sub>3</sub> and (LaSr)FeO<sub>3</sub> ceramics by a reaction-sintering process. **Ceramics International**, v.34, p.273, 2008.
- [133] SEO MIYAMARU, E.S.; COUTO, A.A.; LIMA, N.B.; KÖHLER, A.C.; PEREIRA SOARES, E. Properties of Sr-doped lanthanum manganites for SOFC. **Materials Science Forum**, v.416-418, p.354, 2003.
- [134] TARRAGÓ, D.P.; BURRIEL, B.M.; MARTIN, E.C.; EGEA, J.R.J.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Sintering and electrical properties of strontium-doped lanthanum manganite. In: **5<sup>th</sup> International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells**, Campinas/SP, Proceedings, p.188, 2010.