INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO BSCF PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA (ITSOFC).

EVERTON BONTURIM

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Profa. Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo

SÃO PAULO
2012

Universidade de São Paulo

RELATÓRIO DE DEFESA

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Everton Bonturim no Programa: Tecnologia Nuclear, do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

Aos 23 dias do mês de outubro de 2012, no(a) Auditório Rui Ribeiro Franco realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Everton Bonturim, apresentada para a obtenção do título de Mestre intitulada:

"Estudo das propriedades do óxido BSCF para aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC)"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Emília Satoshi Miyamaru Seo	Presidente	IPEN	Aprovado
Humberto Naoyuki Yoshimura	Titular	UFABC - Externo	Aprovado
Nelson Batista de Lima	Titular	IPEN	Aprovado

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Ana Claudia Martinelli Feher _____, lavrei o presente relatório, que assino juntamente com os(as) Senhores(as) examinadores. São Paulo, aos 23 dias do mês de outubro de 2012.

Humberto Naoyuki Yoshimura

Nelson Batista de Lima

Emília Satoshi Miyamaru Seo
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em ____/____/_____ e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Mestre em Ciências obtido no Programa Tecnologia Nuclear - Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais.

_____
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Aos que buscam o caminho da Ciência,
usando-a para construir o conhecimento e o
saber; aos que fazem jus ao sábio pensamento
crítico, contribuindo para o desenvolvimento
social, científico e tecnológico.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos aos profissionais que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Muitas vezes a ajuda não vem das respostas e sim dos questionamentos feitos frente a um problema.

À Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo pela orientação neste trabalho, aos seus ensinamentos pessoais, acadêmicos e profissionais, desde a minha Iniciação Científica.

Aos professores do IPEN, Dr. Nelson Batista de Lima, Dra. Sônia Regina Homem de Mello Castanho, Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, Dr. Valter Ussui, Dr. Marcelo Linardi, Dr. Fábio Coral Fonseca, Dra. Eliana Mouette, Dra. Eliana N. S. Muccillo, Dr. Walter Kenji, Dr. José Roberto Martinelli, Dra. Vera Lúcia Mazzocchi, Dr. José Mestnik Filho, Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente entre outros grandes professores que dedicaram parte de seus conhecimentos para formação do profissional que me tornei.

Á professora Dra. Dalva Faria Lima (IQ-USP) e seus orientandos M.Sc. Thiago Sevilhano Puglieri e M.Sc. Nathália D'Elboux Bernardino pelo apoio acadêmico e técnico nos estudos de espectroscopia.

Ao Dr. Reinaldo Azevedo Vargas, um grande colega que contribuiu com suas discussões acadêmicas, apoio, incentivo e colaboração e amizade em todos os momentos.

Aos colegas de grupo Dr. Rubens Chiba e Marco Andreoli pelas discussões e aprendizado.

Ao M.Sc. Alexander Rodrigo Arakaki, principalmente pela amizade e apoio durante essa fase importante da minha vida, pela sua visão de mundo e sobre ciência, pela pessoa dedicada, inteligente e com esperança num futuro cada vez melhor.

Aos profissionais e amigos Olandir Correa, Dra. Stela M. de Carvalho Fernandes, Celso V. de Moraes, Nildemar A. Messias, Glauson A. Machado, M.Sc. Rene R. de Oliveira, Dr. Antônio Carlos, Dr. Luiz Fernando Setz, Felipe Antunes Santos, M.Sc. Natália Monteiro, M.Sc. Shayenne Nobrega, M.Sc. Francisco pelo apoio técnico e acadêmico.

Aos funcionários da biblioteca “Terezine Arantes Ferraz” e da Divisão de Ensino da CPG do IPEN-CNEN/SP, pela dedicação e colaboração nas funções administrativas.

Meu profundo agradecimento ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP em conjunto com a Comissão Nacional de Energia Nuclear CNEN, pelo acolhimento e infraestrutura material, acadêmica e profissional, para minha formação e treinamento.

À Universidade de São Paulo - USP, pela oportunidade da obtenção do título de Mestre em Ciências, naquela que é considerada a maior e melhor universidade do país.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro da bolsa de Mestrado.

“Concentre-se em conhecer e não em acreditar.”
Albert Einstein

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.”
Platão

“There must be no barriers to freedom of inquiry ... There is no place for dogma in science. The scientist is free, and must be free to ask any question, to doubt any assertion, to seek for any evidence, to correct any errors.”
Robert Oppenheimer

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO BSCF PARA APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA (ITSOFC).

Everton Bonturim

RESUMO

O óxido misto de $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$ (BSCF) apresenta propriedades funcionais para ser usado como material catódico de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (ITSOFCs). O BSCF, preparado a partir de nitratos, por reação em fase líquida, pelo método de complexação EDTA-Citratos em condições variadas de pH, foi calcinado para obtenção de particulados cristalinos e monofásicos, e posteriormente sinterizados. A caracterização dos particulados e corpos cerâmicos foi realizada utilizando as técnicas de Análise física, química e microestrutural, visando à avaliação do comportamento e das propriedades do composto para utilização como cátodo de ITSOFCs. O comportamento térmico dos particulados indicou estabilidade composicional após tratamento térmico acima de 850°C, a estequiometria real dos particulados ficou próxima da estequiometria teórica, a presença de carbono residual, após tratamento térmico acima de 800°C dos particulados, foi inferior a 0,5% em massa, foi encontrada presença de resíduos de carbonato nos particulados, com exceção daqueles obtidos em pH 4, os particulados com estrutura cristalina monofásica, de menor área de superfície específica e maior porosidade foram obtidos com tratamento térmico a 900°C por 5h. As cerâmicas apresentaram coeficiente de expansão térmica próximo dos eletrólitos de Céria dopada com Gadolínia (GDC) e Céria dopada com Samária (SDC), comumente utilizados em ITSOFCs, densificação e porosidades adequadas, quando sinterizadas a 1000°C por 1h. A condutividade elétrica foi maior para as cerâmicas, sinterizadas a 1000°C por 1h, originadas dos particulados obtidos em pH 6 de síntese, calcinados a 900°C por 5h.

STUDY OF BSCF OXIDE PROPERTIES FOR APPLICATION AS CATHODE IN INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELL (ITSOFC).

Everton Bonturim

ABSTRACT

The mixed oxide of $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$ (BSCF) present functional properties to be used as cathode material of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC). The BSCF, prepared from nitrates by liquid phase reaction with complexing method EDTA-Citrates, under conditions of varying pH, was calcined to obtain a particulate crystalline single-phase and, subsequently sintered. The characterization of particulate and ceramic bodies was performed using the physical, chemical and microstructure analysis, in order to evaluate the behavior and properties of the compound for use as a cathode for ITSOFCs. The thermal behavior of particulate indicated compositional stability after heat treatment above 850°C, the actual stoichiometry of the particles was close to theoretical stoichiometry, the presence of residual carbon after thermal treatment above 800°C of particulates was less than 0.5% in weight, was found residues of carbonate in particulate, except those obtained at pH 4, the particulates with monophasic crystalline structure, with lower specific surface area and greater porosity were obtained with thermal treatment at 900°C for 5h. The ceramics exhibited thermal expansion coefficient close to the electrolyte Gadolinia doped Ceria (GDC) and Samaria doped Ceria (SDC), commonly used in ITSOFCs, porosity and adequate densification when sintered at 1000°C for 1h. The electrical conductivity was higher for ceramics sintered at 1000°C for 1h, originating from particulates obtained at pH 6 synthesis, calcined at 900°C for 5h.

Sumário

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 5
Objetivo Geral 5
Objetivos Específicos 5
3 REVISÃO DA LITERATURA 6
3.1.1. Contexto histórico das Células a Combustível 6
3.1.2. Conceito de Células a Combustível. 13
3.1.3. Tipos de Células a Combustível 17
3.1.3.1 Células a Combustível de baixa temperatura 19
3.1.3.2 Células a Combustível de alta temperatura. 23
3.1.4 Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) 26
3.1.4.1 Materiais dos componentes de uma SOFC 27
3.1.4.1.1 Eletrólito 28
3.1.4.1.2 Ânodo 30
3.1.4.1.3 Cátodo 32
3.1.4.1.4 Interconectores 34
3.1.4.1.5 Selantes 35
3.1.4.2 Configurações geométricas das SOFC 36
3.1.4.3 As Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária – IT-SOFC 38
3.1.4.4 O cátodo de uma IT-SOFC 39
3.2 BSCF 41
3.3 Processos de síntese do BSCF 43
3.4. Estrutura Cristalina do tipo Perovskita 44
3.5. Calcinação 46
3.6. Sinterização 46
4 MATERIAIS E MÉTODOS 49
4.1 Reagentes 49
4.2 Procedimentos experimentais 49
4.2.1 Síntese via Método de Complexação por EDTA-Citratos 50
4.2.2. Caracterização dos particulados 54
4.2.3. Conformação e sinterização das cerâmicas 55
4.2.4. Caracterização das cerâmicas 57

4.3 Técnicas de caracterização 58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 81
5.1. Estudo das propriedades do BSCF padrão 81
5.1.1. Caracterização dos particulados de BSCF padrão 81
5.1.1.1. Análise por Decomposição Térmica 81
5.1.1.2. Análise Composicional Elementar 84
5.1.1.3. Teor de Carbono Residual 86
5.1.1.4. Análise por Difração de raios X 87
5.1.1.5. Análise por Difração de Neutrons 91
5.1.1.6. Análise de Densidade por Picnometria com gás Hélio. 93
5.1.1.7. Análise de Distribuição granulométrica (CILAS). 94
5.1.1.8. Análise de Área de Superfície Específica (BET). 99
5.1.1.9. Análise de retração linear (Dilatometria). 100
5.1.1.10. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 102
5.1.2. Caracterização das cerâmicas de BSCF padrão 107
5.1.2.1. Difração de raios X 108
5.1.2.2. Densidade Aparente 112
5.1.2.3. Densidade Geométrica 114
5.1.2.4. Porosidade 115
5.1.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 116
5.1.2.6. Expansão Térmica 121
5.2. Estudo das propriedades do BSCF obtidos em diferentes valores de pH de síntese. 123
5.2.1 Espectroscopia por Infravermelho (FT-IR) 123
5.2.2. Difração de raios X 127
5.2.3 Densidade e Porosidade 129
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 131
5.2.5. Caracterização Elétrica (DC) 135
6 CONCLUSÃO 140
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 143
8 PUBLICAÇÕES 144
ANEXO 149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 153

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais grupos de Células a Combustível e suas características.18

Tabela 3.2 – Materiais usados na fabricação de eletrólitos de SOFC. 29

Tabela 3.3 – Materiais usados na fabricação de ânodos de SOFC. 31

Tabela 3.4 – Materiais usados na fabricação de cátodos de SOFC..... 33

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese de BSCF pelo Método de Complexação EDTA-Citratos. 49

Tabela 4.2 - Características de variação de entalpia de processos físicos e químicos durante aquecimento..... 60

Tabela 5.1 – Teor de carbono residual das amostras de BSCF calcinadas a 700, 800 e 900°C por 5 h. 86

Tabela 5.2 – Parâmetros de refinamento Rietveld do difratograma de DRX da estrutura cristalina do BSCF calcinado a 900°C por 5h. 90

Tabela 5.3 – Parâmetros de refinamento Rietveld do difratograma de Difração de Nêutrons da estrutura cristalina do BSCF calcinado a 900°C por 5h. 92

Tabela 5.4 – Resultados de densidade dos particulados de BSCF calcinados, medido por Picnometria com gás Hélio. 94

Tabela 5.5 – Valores de área de superfície específica (m^2/g) das amostras de BSCF. 99

Tabela 5.6 – Valores de diâmetro médio das partículas, calculado pela área de superfície específica das amostras de BSCF. 100

Tabela 5.7 – Densidade aparente das cerâmicas sinterizadas. 114

Tabela 5.8 – Densidade geométrica das cerâmicas sinterizadas..... 114

Tabela 5.9 – Porosidade (%) das cerâmicas sinterizadas..... 115

Tabela 5.10 – Valores de tamanho de cristalito das amostras de BSCF obtidas com síntese em pH 2, 4, 5, 6 e 8. 129

Tabela 5.11 – Valores de densidade geométrica, densidade aparente e porosidade das amostras de BSCF obtidas com síntese em pH 2, 4, 5, 6 e 8. 130

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática da primeira bateria a gás de W. Grove. 07

Figura 3.2 – Linha do tempo da evolução das Células a Combustível. 11

Figura 3.3 – Ilustração conceitual da estrutura de uma Célula a Combustível. 13

Figura 3.4 – Representação ilustrativa de um stack de CaCs. 15

Figura 3.5 – Eficiência de uma CaC comparada ao Ciclo de Carnot (a) e a demais máquinas térmicas e elétricas (b). 16

Figura 3.6 – Representação dos principais tipos de CaC de baixa temperatura. . 19

Figura 3.7 – Representação dos principais tipos de CaC de alta temperatura. ... 23

Figura 3.8 – Representação conceitual da estrutura e mecanismos de funcionamento de uma SOFC. 26

Figura 3.9 – Representação conceitual de empilhamento (stack) dos componentes de uma SOFC. 28

Figura 3.10 – Representação da região de contato triplo (TPB), marcada em vermelho, em um ânodo de Ni/YSZ. 31

Figura 3.11 – Esquema de distribuição de selante sobre os pontos de contato de um stack de SOFC. 36

Figura 3.12 – Representação conceitual das configurações de uma CaC: planar quadrada (a), planar circular-radial (b) e tubular (c). 37

Figura 3.13 – Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo Perovskita (ABO_3). 45

Figura 3.14 – Mecanismos de transporte de massa entre partículas esféricas durante a sinterização em fase sólida. 47

Figura 3.15 – Estágio inicial de sinterização: acomodação das partículas (a), início da formação de pescoços entre partículas (b). 48

Figura 4.1 – Fluxograma do processo de síntese via Método Citratos-EDTA para obtenção de particulados de BSCF. 51

Figura 4.2 – Sais de nitrato de bário, estrôncio, cobalto e ferro e suas respectivas soluções aquosas. 52

Figura 4.3 – Conjunto de agitação e aquecimento da solução precursora da síntese de complexação por EDTA-Citratos. 53

Figura 4.4 – Sequência de preparação do material particulado BSCF, indicando a) a solução viscosa (gel) antes do pré-tratamento térmico, b) o béquer com estrutura porosa após pré-tratamento térmico a 200ºC por 5h e c) a esponja antes da desaglomeração. 53

Figura 4.5 – Sequência de conformação e sinterização dos corpos de prova de BSCF, a) matriz em aço inox para prensagem uniaxial, b) pastilha de BSCF após prensagem, c) posição das pastilhas dentro dos cadinhos para sinterização, d) posição do cadinho dentro do forno caixa. 55

Figura 4.6 – Fluxograma do processo de conformação e sinterização das amostras de BSCF. 56

Figura 4.7 – Ilustração das condições de sinterização dos corpos cerâmicos: I, IV, VII (a); II, V, VIII (b) e III, VI, IX (c). 57

Figura 4.8 – Esquema de geração de raios X: (a) foto de um tubo de raios X; (b) representação esquemática de um tubo de raios X e seus principais componentes; (c) emissão de fótons pela interação de elétrons incidentes sobre um átomo de um elemento metálico. 61

Figura 4.9 – Representação esquemática da interação de feixes de raios X com planos A e B de um material cristalino, promovendo sua difração. 62

Figura 4.10 – Modelo de difratograma do metal molibdênio. 63

Figura 4.11 – Mecanismo de formação de fluorescência de raios X. 66

Figura 4.12 – Representação dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura e a profundidade e interação dos elétrons com a amostra. 69

Figura 4.13 – Esquema de um analisador TMA e seus componentes. 74

Figura 4.14 – Esquema de configuração para medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova, onde ℓ é o espaço entre a ponta dos contatos. 78

Figura 4.15 – Conjunto de equipamentos para medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC..... 79

Figura 4.16 – Detalhes de preparo da amostra (a) e disposição do porta-amostras (b) e local de posição da amostra (c) no forno vertical (d) do equipamento de medição de resistividade elétrica 4 pontas de prova. 80

Figura 5.1 – Análise termogravimétrica (ATG) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC) dos particulados de BSCF não calcinados. 83

Figura 5.2 – Valores da composição elementar (%massa) do BSCF calcinado a 700°C (BSCF700), calcinado a 800°C (BSCF800) e calcinado a 900°C (BSCF900) comparados com o valor teórico de referência..... 85

Figura 5.3 – Difratogramas de raios X dos particulados de BSCF obtidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico. 88

Figura 5.4 – Refinamento pelo Método de Rietveld do difratograma de DRX referente ao BSCF calcinado a 900°C por 5h..... 90

Figura 5.5 – Refinamento pelo Método de Rietveld do difratograma de Difração de Nêutrons (com λ = 1,4119 Å) referente ao BSCF calcinado a 900°C por 5h..... 92

Figura 5.6 – Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF calcinado a 700°C por 5h sem moagem (BSCF700), com moagem por 2 horas (BSCF700-2H) e com moagem por 4 horas (BSCF700-4H). 95

Figura 5.7 – Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF calcinado a 800°C por 5h sem moagem (BSCF800), com moagem por 2 horas (BSCF800-2H) e com moagem por 4 horas (BSCF800-4H). 96

Figura 5.8 – Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF calcinado a 900°C por 5h sem moagem (BSCF900), com moagem por 2 horas (BSCF900-2H) e com moagem por 4 horas (BSCF900-4H). 97

Figura 5.9 – Valores de diâmetro médio Fraunhofer obtidos por CILAS para as amostras de BSCF calcinadas a 700, 800 e 900°C por 5h, sem e com moagem por 2 e 4h. 98

Figura 5.10 – Curva de retração linear do BSCF calcinado a 900°C por 5h, indicando o ponto de fusão do material. 101

Figura 5.11 – Micrografia da esponja de BSCF tratada a 200°C por 5h. 102

Figura 5.12 – Micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 700°C por 5h sem moagem (a,b), com moagem por 2h (c,d) e com moagem por 4h (e,f). 103

Figura 5.13 – Micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 800°C por 5h sem moagem (a,b), com moagem por 2h (c,d) e com moagem por 4h (e,f). 104

Figura 5.14 – Micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h sem moagem (a,b), com moagem por 2h (c,d) e com moagem por 4h (e,f). 105

Figura 5.15 – Micrografias de alta resolução (MEV-FEG) dos particulados de BSCF calcinados a 800°C por 5h. 106

Figura 5.16 – Micrografias de alta resolução (MEV-FEG) dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h. 107

Figura 5.17 – Difratogramas das amostras cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 1h. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica Perovskita do BSCF. 109

Figura 5.18 – Difratogramas das amostras cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 2h. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica Perovskita do BSCF..... 110

Figura 5.19 – Difratogramas das amostras cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 4h. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica Perovskita do BSCF..... 111

Figura 5.20 – Densidade aparente das amostras cerâmicas de BSCF obtidas com particulados calcinados a 800 e 900°C e sinterizadas a 1000°C por 1h. 113

Figura 5.21 – Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 800°C (a,c,e) e 900°C (b,d,f), sinterizadas a 1000°C por 1h (a,b), 2h (c,d) e 4h (e,f). 117

Figura 5.22 – Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 800°C (a,c,e) e 900°C (b,d,f), sinterizadas a 1050°C por 1h (a,b), 2h (c,d) e 4h (e,f). 118

Figura 5.23 – Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 800°C (a,c,e) e 900°C (b,d,f), sinterizadas a 1100°C por 1h (a,b), 2h (c,d) e 4h (e,f). 119

Figura 5.24 – Micrografias das cerâmicas polidas e atacadas termicamente em 750°C durante 20 min (a) e 25 min (b), em 850°C durante 20 min (c) e 25 min (d), para observação dos contornos de grão. 120

Figura 5.25 – Curva de expansão térmica da cerâmica de B5595-10-1. 122

Figura 5.26 – Espectros de FT-IR no modo ATR das amostras de BSCF não calcinadas, obtidas por síntese em pH 2, 4, 6 e 8. 124

Figura 5.27 – Espectros de FT-IR no modo ATR das amostras de BSCF calcinadas a 900°C por 5h, obtidas por síntese em pH 2, 4, 6 e 8..... 125

Figura 5.28 – Imagens do corpo cerâmico de B5595-10-1_pH2 imerso em água (a), quebrada após 1h (b) e o resíduo sobrenadante formado (c). 126

Figura 5.29 – Espectros de FT-IR do resíduo liberado pelas amostras B5595-10-1_pH2 (a) e do agente complexante EDTA (b) utilizado na síntese dos particulados. 126

Figura 5.30 – Difratogramas dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h, sintetizados em pH 2,4,5,6 e 8 pelo método de complexação EDTA-Citratos. 127

Figura 5.31 – Difratogramas dos particulados de BSCF obtidos em pH de síntese 2, 4, 5, 6 e 8, calcinados a 900°C por 5h, coletados entre 43° e 48° (2θ). 128

Figura 5.32 – Micrografias das amostras de BSCF obtidos em pH 2,0 (a, b), em pH 4,0 (c,d), em pH 6,0 (e,f) e em pH 8,0 (g,h), calcinados em 900°C por 5h..... 131-132

Figura 5.33 – Micrografias da amostra B5595-10-1_pH2 após reação em contato com água..... 133

Figura 5.34 – Micrografias e espectro EDS do resíduo coletado da amostra B5595-10-1_pH2 após contato com água destilada, com magnificação de 1000x (a), 3000x (b) e 5000x (c). 134-135

Figura 5.35 – Condutividade elétrica em função da temperatura de medição para as cerâmicas de (BSCF pH4) e (BSCF pH6). 136

Figura 5.36 – Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras de (BSCF pH4) e (BSCF pH6) em baixa temperatura (a) e alta temperatura (b). 138

LISTA DE ABREVIATURAS

CaC	Célula a Combustível
Redox	Reação de redução e oxidação
PEMFC	Polymeric Exchange Membrane Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
HTSOFC	High Temperature Solid Oxide Fuel Cell
ITSOFC	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell
TBP	Triple Phase Boundary
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
TEC	Thermal Expansion Coefficient
DSC	Análise exploratória calorimétrica diferencial
EDTA	Ácido Etilenodiamino tetra-acético
pH	Potencial hidrogeniônico
NASA	National Aeronautics and Space Administration
G.E.	General Electric Company
YSZ	Zircônia estabilizada com Ítria
USP	Universidade de São Paulo
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
IEE/USP	Instituto de Eletrotécnica e Energia da USP
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
ProH2	Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio

CFC	Estrutura cristalina cúbica de fase centrada
ATG (TG)	Análise termogravimétrica
DRX	Difração de raios X
DN	Difração de nêutrons
FRX	Fluorescência de raios X
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
ATR	Reflectância total atenuada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
DC	Corrente contínua
AC	Corrente alternada
cps	Contagens por segundo
ICDD	International Center for Diffraction Data
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
TMA	Análise termomecânica
CCCH	Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio
GDC	Céria dopada com gadolínia
SDC	Céria dopada com samária
Ba-EDTA	Complexo de EDTA e bário
Eat	Energia de ativação
P.A.	Grau de pureza
Exo	Exotérmico

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
V	Volts
mA/cm^2	Densidade de corrente
atm	Pressão atmosférica
kW	Potência (quilowatts)
MW	Potência (megawatts)
W	Watts
cm	Centímetro
mm	Milímetro
μm	Micrômetro
nn	Nanômetro
e^-	Elétron
ΔH	Variação de Entalpia
ΔG	Variação de Energia livre de Gibbs
ΔS	Variação de Entropia
T	Temperatura (K)
$\eta_{máx(teórico)}$	Eficiência máxima teórica
K	Kelvin
Ω	Resistência ôhmica
k_α	Radiação
k_β	Radiação
Å	Angstrom (1 Å = 10^{-10} m)
θ	Ângulo de incidência
2θ	Ângulo de difração (Ângulo de Bragg)
(°)	Grau
λ	Lambda (comprimento de onda)
MPa	Megapascal
d_{hkl}	Distância interplanar
(hkl)	Plano cristalino
D	Diâmetro médio da partícula
ρ_g	Densidade geométrica

ρ_A	Densidade aparente
ρ_L	Densidade do líquido
ρ_t	Densidade teórica
S	Área de superfície específica
m	Massa
v_c	Volume do cilindro
m_s	Massa do corpo seco
m_u	Massa do corpo úmido
m_i	Massa do corpo imerso
P	Porosidade
R	Resistência elétrica
σ	Condutividade
A	Área
ℓ	Comprimento
g	Grama
mg	Miligrama
$T_{decomp.}$	Temperatura de decomposição
V_o''	Vacância de oxigênio
X^2	Qui-quadrado
*	Planos cristalinos da estrutura cristalina cúbica do tipo Perovskita do BSCF
cm^{-1}	Número de onda
$S.cm^{-1}$	Siemens por centímetro (condutividade elétrica)
kJ	Energia (quilo-Joule)
mol	Mol

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XVIII, com o desenvolvimento industrial, a sociedade busca maior crescimento econômico, sinônimo até então de melhores condições de vida, usando para isso o apoio da tecnologia. Por trás desse avanço está o combustível, propulsor do desenvolvimento. Desde a década de 1980, o consumo de energia vem aumentando, sua demanda triplicou nos últimos 50 anos. Grande parte deste crescimento no consumo advém de países industrializados que, em grande maioria, utiliza combustíveis fósseis como base de fornecimento nessa demanda.(1)

Atualmente, países em desenvolvimento começam a integrar o sistema de fornecimento de energia com maior participação, partindo de uma base mais sustentável[1] para garantir um desenvolvimento limpo e economicamente viável. No âmbito das pesquisas voltadas para a geração de energia, os estudos aplicados à tecnologia de Células a Combustível mostram sua importância como componente de um sistema energético mais confiável, eficiente, distribuído e ecologicamente mais limpo.(1,2)

O termo Célula a Combustível – CaC (do inglês *Fuel Cell*), também conhecido no Brasil como “Pilha a Combustível”, se mostra cada vez mais importante e atraente aos olhos do mundo, embora ainda não esteja bem estabelecida comercialmente no país. Com a crescente preocupação em relação ao aquecimento global e em desenvolver fontes de energias ambientalmente limpas; os biocombustíveis e o hidrogênio provavelmente serão os sucessores

[1] O conceito de sustentabilidade está diretamente relacionado com a continuidade dos aspectos econômicos, sociais, culturais e ambientais de toda a sociedade humana, abrangendo vários níveis de organização: desde um único indivíduo, seus parentes e amigos, passando pela vizinhança local até o planeta como um todo e possui como objetivo ser um meio de configurar a civilização e todas as atividades humanas de tal forma que a sociedade, todos os seus membros e suas economias possam preencher as suas necessidades e expressar o seu maior potencial, ao mesmo tempo em que preserve a biodiversidade e os ecossistemas naturais, planejando e agindo para atingir eficiência na manutenção de todos esses ideais.(3-5)

dos combustíveis fósseis, entre eles e principalmente, o petróleo. O hidrogênio é um elemento essencial e abundante na natureza e sua combustão é totalmente limpa, sendo um grande concorrente a se tornar o vetor energético do futuro, visando transformar a atual economia, concentrada em grande parte no petróleo, em uma futura economia baseada no hidrogênio.[2,6-9]

As Células a Combustível, classificadas como baterias, são consideradas dispositivos conversores de energia química em energia elétrica e, eventualmente, térmica, em presença de um elemento combustível, hidrocarbonetos e/ou hidrogênio, e um elemento oxidante, oxigênio sintético (ar), alimentados de forma externa e constantemente no sistema. O combustível e o oxidante promovem uma reação redox, responsável pela geração de corrente elétrica, aproveitada na forma de trabalho.[2,9]

Conforme a diversidade de materiais usados para fabricar seus componentes, os tipos de Células a Combustível (CaC) variam de acordo com a sua temperatura de operação e tipo de material utilizado como eletrólito. Os tipos de CaC mais estudados podem ser separados por grupo: a) das CaCs de baixa temperatura de operação, na qual estão: Células a Combustível de Membrana trocadora de prótons (da sigla em inglês, PEMFC); Células a Combustível de Metanol Direto (da sigla em inglês, DMFC);Células a Combustível Alcalina (da sigla em inglês, AFC) e as Células a Combustível de Ácido Fosfórico (da sigla em inglês, PAFC); e b) das CaCs que operam em alta temperatura: Células a Combustível de Carbonatos Fundidos (da sigla em inglês, MCFC) e as Células a Combustível de Óxido Sólido (da sigla em inglês, SOFC).[2]

Um tipo de Célula a Combustível, em especial, foco do presente trabalho é a Célula a Combustível de Óxido Sólido, (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC). Devido aos recentes estudos, esta se destaca pelas várias vantagens em relação aos demais tipos de Células, incluindo a possibilidade de reduzir seus custos com materiais economicamente mais viáveis, a baixa sensibilidade às impurezas do combustível, sua alta eficiência por trabalhar em temperaturas maiores do que as Células a Combustível de baixa temperatura e, por estar livre de problemas de polarização por ativação.[10]

As Células a Combustível de Óxido Sólido podem ser divididas em duas classes, as SOFCs de Alta Temperatura (da sigla em inglês, HTSOFC), que operam na faixa de 800 a 1000°C e, as SOFCs de temperaturas intermediárias

(da sigla em inglês, ITSOFC) que operam atualmente entre 500 e 700ºC. A contribuição deste trabalho está voltada para as ITSOFCs. O intervalo de temperatura de operação das ITSOFCs é utilizado em decorrência dos desafios encontrados principalmente nas propriedades químicas (reação entre os componentes), térmicas (favorecimento de tensões térmicas) e mecânicas (fadiga); resultando em perdas nas propriedades físico-químicas, térmicas, elétricas e microestruturais que comprometem o desempenho deste dispositivo quando operado por longos períodos em temperaturas superiores a 800ºC.[11,12]

A diminuição da temperatura de operação interfere na densidade de corrente, em decorrência da redução da cinética dos processos envolvidos (condutividade elétrica dos componentes, interfaces, cinética dos eletrodos, entre outros), sendo um dos principais fatores causadores do aumento no sobrepotencial do cátodo.[13]

Pensando nos aspectos anteriormente mencionados, com o intuito de apresentar possíveis soluções aos problemas e dificuldades encontradas, é necessário o desenvolvimento de materiais alternativos que apresentem maior condutividade elétrica, atividade catalítica, para reação de redução do oxigênio (RRO) que ocorre na região da tripla fase reacional (*Triple Phase Boundary - TBP*), e coeficiente de expansão térmica (*Thermal Expansion Coefficient - TEC*) compatível ao do eletrólito sólido, evitando tensões mecânicas nas interfaces.[11,13] Além disso, o material deve apresentar baixa reatividade química com os componentes adjacentes, manter boa aderência na região da interface com o eletrólito e uma microestrutura suficientemente porosa durante o período de operação da célula.[11,14]

As pesquisas voltadas para a síntese de compostos cerâmicos apresentam estudos dos principais óxidos eletrocerâmicos, do grupo das Perovskitas[2] que, quando dopados, podem assumir a função de polo positivo (cátodo) das Células a Combustível de Óxido Sólido, tais como o $Sm_{(1-x)}Sr_{(x)}CoO_3$ – SSC, $Dy_{(1-x)}Sr_{(x)}CoO_3$ – DSC, o $La_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_{3-d}$ – LSCF, dentre outros; grupo de óxidos que apresentam características adequadas e podem contribuir para a diminuição da temperatura de operação das SOFCs.[15,16] Nesse sentido,

[2] Grupo de óxidos atomicamente orientados por uma estrutura cristalina do tipo Perovskita, com formação (ABO_3), na qual um átomo do tipo B está centralizado em uma estrutura octaédrica, formada por átomos de Oxigênio, que se alinha dentro de uma estrutura cúbica formada por átomos do tipo A.

outro composto mostra-se interessante para assumir esta função, o $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_{3-d}$ – BSCF, com propriedades mais vantajosas para operação como cátodo em ITSOFCs (500 a 700ºC).[15-18]

O óxido BSCF, assim como o LSCF, pode ser sintetizado por várias rotas, incluindo métodos de síntese por via seca, como o processo de mistura de óxidos (reação de estado sólido), como também por métodos de síntese por via úmida, como os processos sol-gel, precursores poliméricos (Método Pechini), método de complexação, co-precipitação, síntese hidrotermal, reação de combustão, dentre outros.[17-19]

Os estudos mais atuais demonstram maior eficiência de síntese pelo método por complexação utilizando agentes como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido cítrico, em uma mistura com os sais dos cátions de interesse, em uma solução com pH controlado.

As possibilidades de controle de parâmetros do processo nas reações de complexação influenciam nas propriedades dos compostos obtidos, por exemplo, na estequiometria, tamanho de cristalito e tamanho da partícula, formação de aglomerados e homogeneidade dos particulados, parâmetros estes que influenciam nas propriedades da cerâmica obtida nos processos posteriores de conformação e sinterização.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Dentro das perspectivas tecnológicas do país, o objetivo geral deste trabalho baseia-se no estudo da obtenção de um material cerâmico a base de Bário, Estrôncio, Cobalto e Ferro (BSCF) em condições adequadas para aplicação em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperaturas Intermediárias.

Objetivos Específicos

Sintetizar o composto $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ a partir do método de complexação por EDTA-Citratos, variando parâmetros como pH da solução precursora, temperatura e tempo de calcinação e sinterização, visando a obtenção de um material particulado adequado para utilização como cátodo;

Caracterizar os particulados de BSCF usando de técnicas específicas para avaliação física, química e microestrutural do material;

Caracterizar física, química e microestruturalmente as pastilhas cerâmicas de BSCF quanto as suas propriedades antes e após sinterização.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1.1. Contexto histórico das Células a Combustível

O desenvolvimento histórico das Células a Combustível parte de um conhecimento prévio sobre a ciência das reações eletroquímicas, no que diz respeito aos processos estudados nessa área. O ponto inicial começa pela descoberta de mecanismos capazes de decompor substâncias pela passagem de corrente elétrica em seu meio, o que viemos a chamar de eletrólise.[20,21]

De acordo com a literatura, em 1800, os cientistas britânicos W. Nicholson, A. Carlisle e J. Ritter descobriram e desenvolveram o processo de decomposição de substâncias por meio da passagem de corrente; e, posteriormente, em 1820, Faraday contribuiu com a ciência descrevendo os princípios desse processo, que só em 1834 passou a ser chamado de Eletrólise por ele.[22,23]

Em 1801, o químico britânico Humphry Davy desenvolveu em seu laboratório, na Royal Institution of Great Britain, de Londres, o processo de eletrólise obtendo separadamente os gases oxigênio e hidrogênio, sugerindo depois haver uma união destes elementos por uma espécie de ligação energética. Os cientistas Pizzi e Davy (2004) construíram uma célula a combustível usando carbono e ácido nítrico. Estudos específicos do processo de eletrólise levaram outros cientistas, incluindo Davy, a descobrirem elementos até então não conhecidos separadamente, e sim apenas em misturas.[7,23]

Existem relatos indicando o início das investigações para geração de corrente elétrica a partir de reações químicas, o que se dá pelo processo inverso ao da eletrólise, realizadas por dois grandes pesquisadores, Christian Friedrich Schönbein e William Robert Grove. Schönbein deu inicio às suas pesquisas em 1838, enviando seus resultados a Michael Faraday que os analisara com cautela. Em 1839, Grove passa a realizar experimentos envolvendo eletrólise em meio ácido ($H_2SO_{4\ (aq)}$), usando para isto eletrodos de platina e descobre assim a reversibilidade da eletrólise, ou seja, consegue resultados satisfatórios indicando

a espontaneidade de uma reação entre os elementos oxigênio e hidrogênio, resultando em uma corrente elétrica e formação de água como produto da reação.[7,8,9,22,23]

Críticas aos trabalhos de Schönbein levaram a comunidade científica a creditar a descoberta das Células a Combustível à W. R. Grove. Seu aparato foi construído conforme o ilustrado na figura 3.1.[22]

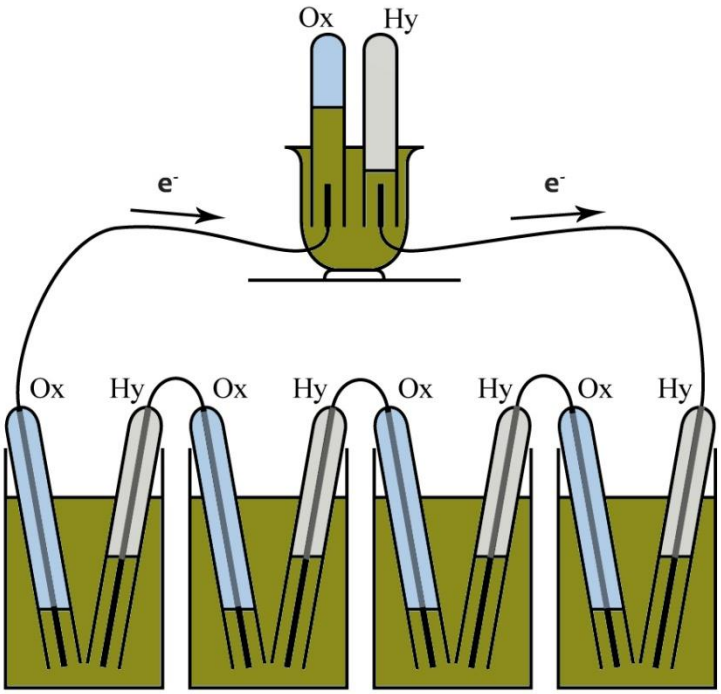


Figura 3.1 - Representação esquemática da primeira bateria a gás de W. Grove.

O conceito de Grove a partir da observação dos fenômenos estava correto, seus estudos revelaram então a possibilidade de geração de energia elétrica a partir de reações químicas. Sua primeira bateria a gás, assim conhecida, foi construída em 1842 (Fig. 3.1) e consequentemente seus estudos continuaram voltados em busca de melhorias para o dispositivo. Grove percebeu que algo limitava a densidade de corrente do sistema e estudando mais a fundo descobriu que existia um problema de cinética de reação por conta da limitação de área disponível entre gás, eletrodo e líquido, para que a mesma ocorresse.[2,7,8,9,22,24]

> Como a ação química ou catalítica só poderia acontecer com uma placa de platina ordinária na linha ou marca d'água onde o líquido, gás e platina se encontram, sendo dificuldade principal obter um dispositivo capaz de oferecer uma superfície notável de ação. (Grove apud Linardi, 2010, p.70)

O desenvolvimento de um dispositivo que pudesse ser mais eficiente na geração de energia era buscado por outros cientistas, sendo assim, em 1889, Ludwig Mond e Charles Langer trabalharam para resolver o problema de densidade de corrente, partindo do modelo de bateria a gás de Grove que usava eletrodos bidimensionais, passando a usar eletrodos tridimensionais, aumentando a área de contato das interfases reativas. Neste contexto, sugerindo a aplicação de eletrodos porosos no sistema, que daria origem a uma nova espécie de célula operando a 0,73 V, com densidade de corrente de 3,5 mA/cm². Estes autores cunharam neste mesmo ano o termo "Célula a Combustível" - CaC, do inglês "*Fuel cell*", para tais dispositivos.[2,7,8,9,22,24]

Estudos eletroquímicos desenvolvidos por Friedrich Wilhelm Ostwald, publicados em seu livro "*Electrochemistry: History and Theory*. New Delhi: Amerind for the Smithsonian Institution and the National Science Foundation, 1980.", reforçaram a descoberta trazida por Grove quanto ao desempenho das chamadas baterias a gás, chamadas depois de Células a Combustível (CaC). Em 1893, Ostwald, um estudioso da área de eletroquímica, determinou experimentalmente o desempenho e funções de cada componente de uma célula a combustível. Em conjunto com Walter Nerst, comprovaram a eficiência superior das CaCs em comparação às máquinas térmicas.[2,7,22,25]

Com o desenvolvimento voltado para dispositivos mais promissores para a época, os chamados dínamos, conversores de energia mecânica em energia elétrica, assumiram o cenário de produção de energia, deixando os estudos sobre as CaCs em segundo plano até 1930. Estudos desenvolvidos por Francis Thomas Bacon trouxeram à sociedade novos conceitos sobre CaCs, principalmente, no que diz respeito a sua eficiência frente às tecnologias já conhecidas. Bacon, em 1937, publicou resultados importantes das suas pesquisas com CaCs operando em altas pressões, usando como eletrólito o composto alcalino hidróxido de potássio (KOH), seu dispositivo ficou conhecido como Célula a Combustível Alcalina, do inglês, *Alkaline Fuel Cell* – AFC. As primeiras aplicações para as AFCs foram voltadas para fornecimento de energia em missões militares, na segunda guerra mundial, e espaciais da Agencia Espacial Norte-Americana (*National Aeronautics and Space Administration* - NASA).[2,7,22,24,26,27]

Os estudos de Bacon basearam-se nos conceitos já formulados por pesquisadores que já haviam trabalhado com CaC, sobretudo com os problemas de densidade de corrente, vida útil e eficiência de operação, chegando assim a um protótipo operando a 200ºC e 45 atm de pressão, produzindo cerca de 0,8 V com densidade de corrente de 1 A/cm², o que foi considerado surpreendente na época, apesar do alto custo dos componentes formados por metais nobres.[24]

Na década de 60, a NASA havia investido muito em pesquisas sobre CaC para fornecimento de energia nas suas missões. Em 1962 a missão Gemini foi sustentada por uma Célula de Membrana de troca iônica (do inglês, *Ion Exchange Membrane* – IEM) de 1 kW, formada por dois conjuntos (*stacks*) de 32 células, sendo alimentados por hidrogênio e oxigênio armazenados na forma criogênica, mesmo sendo consideradas pouco eficientes.[28]

Para o projeto Apollo, cientistas apostaram no uso de CaCs Alcalinas (AFCs) de 1,5 kW, mas seu elevado custo e vida útil relativamente baixa fadaram essa classe de CaC ao uso restrito e não comercial.[2,28]

Avanços para o uso de CaC trouxeram, em 1970, a classe de CaC baseadas em eletrólitos de membranas poliméricas finas, membranas estas desenvolvidas pela General Electric Company (G.E.). Posteriormente a empresa DuPont patenteou um polímero condutor iônico com o nome de Nafion, usado posteriormente como eletrólito em CaC para submarinos.[2,22,24,26,27,28]

O início dos estudos com polímeros termicamente resistentes, como o Teflon, foi o precursor para o desenvolvimento de eletrodos porosos que serviram para suportar partículas catalizadoras de metais nobres, diminuindo a quantidade de, por exemplo, platina por área depositada e, consequentemente, aumentando a área superficial dos eletrodos. Na mesma época, a membrana Nafion apareceu, dando espaço para sua implementação como eletrólito em CaC que passaram a se chamar CaC de Membrana trocadora de Prótons (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – PEMFC).[2,22,24]

Depois da década de 70, todos os avanços das AFCs colocaram-na num patamar de maior desenvolvimento dentro das classes de CaCs. Pouco tempo depois, em 1967, surgiram as CaCs de Ácido Fosfórico (do inglês, *Phosphoric Acid Fuel Cell* – PAFC). As PAFCs começaram a ser estudadas pelas empresas *American Gas Association* e *United Technologies Corporation*, sendo as primeiras a produzir unidades de 40 kW, alimentadas com gás natural como

combustível.[2] Segundo Andújar (2009), os primeiros estudos com as PAFC deram-se em 1961, com G. V. Elmore e H. A. Tanner, suas pesquisas apontaram PAFCs que operavam com 35% de ácido fosfórico, podendo trabalhar diretamente com ar, ao invés de oxigênio puro.[2,22]

O desenvolvimento das CaCs não segue uma linearidade histórica quanto das suas classes, já que essa tecnologia, após estudos de W. R. Grove foi explorada por vários cientistas. Nesse sentido, podemos destacar ainda os estudos voltados para o desenvolvimento das CaCs de Carbonatos Fundidos (do inglês, *Molten Carbonate Fuel Cell* – MCFC), na década de 1950, por H. J. Broers e J. A. A. Ketelaar, que vendo os problemas observados nas células com eletrodos de óxido sólido, estudadas por Emil Baur em 1921, focaram seus estudos no uso de sais de carbonatos fundidos. Em 1960, Broers e Ketelaar publicaram resultados de experimentos com CaC usando uma mistura de carbonatos de lítio, sódio e potássio como eletrólito. Por entre o eletrólito passavam apenas íons carbonato, do cátodo para o ânodo, as MCFC operavam em altas temperaturas (~650ºC), com pressões entre 1-10 atm, produzindo tensões de 0,7-1,0 V. Módulos de 10 kW até 2 MW foram produzidos para as primeiras aplicações práticas.[2,7,22,24]

Outra classe de CaCs que operavam em altas temperaturas foi chamada de CaC de Óxido Sólido (do inglês, *Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC), o contexto histórico dessa classe de Células começou na década de 1930, com os cientistas Emil Baur e H. Preis, quando estudos com CaCs usando eletrólitos sólidos a base de óxidos de zircônio, ítrio, cério, lantânio e tungstênio começaram a chamar a atenção dos pesquisadores. Em 1937 a primeira SOFC desenvolvida por Baur e Preis entrou em operação, operando a 1000ºC. Como limitação, a alta temperatura influenciava na estrutura e tempo de vida útil da célula, o que incentivou o pesquisador O. K. Davtyan a introduzir areia monazítica com carbonato de sódio, trióxido de tungstênio e vidro, a fim de aumentar a condutividade e resistência mecânica do eletrólito.[2,22,29]

Em 1959, pesquisas mostraram a preocupação com o uso de eletrólitos sólidos, principalmente pela sua alta resistência elétrica ôhmica, pela temperatura de fusão dos compostos usados e pelos possíveis curtos-circuitos provocados pela semi-condutividade, ainda assim as CaC de alta temperatura mostravam-se interessantes devido a sua possível tolerância ao monóxido de carbono (CO),

flexibilidade quanto aos combustíveis usados, eficiência e possibilidade de cogeração por meio de reaproveitamento do calor gerado.[2,22,29]

Muitas das pesquisas desenvolvidas com SOFC vieram da *Westinghouse Electric Company*, sobretudo o design tubular de célula, concebido em 1980 e aplicado aos stacks de SOFC, pelos cientistas da empresa. Nesse período, as SOFCs da *Westinghouse* tinham 1,7 cm de diâmetro, cerca de 30 cm de comprimento com 20 cm de zona ativa, produzindo cerca de 10 W por tubo, operando a 0,65 V e 0,15 A/cm². Em 1987 as SOFCs começaram a ser produzidas com 50 cm de comprimento, 1,4 cm de diâmetro e 37 cm de comprimento de zona ativa. Em parceria com outras empresas, as SOFCs foram produzidas em larga escala para testes. As células operavam a 1000ºC, usando como eletrólito um filme fino de Zircônia estabilizada com 8% de Ítria (do inglês, *Yttria-stabilized zircônia* - YSZ) e como eletrodo catódico, manganito de lantânio dopado com estrôncio (do inglês, *strontium-doped lanthanum manganite* – LSM) depositado no tubo e sinterizado ao ar por 1.350ºC.[29,30]

Em 1990, o *Jet Propulsion Laboratory* da NASA em conjunto com a *University of Southern California* começaram a desenvolver, a partir dos conceitos das PEMFCs, as células baseadas em um eletrólito polimérico com possibilidade de uso direto de metanol, conhecidas como *Direct Methanol Fuel Cell* – DMFC.[22]

Em mais de 180 anos as Células a Combustível evoluíram consideravelmente, em termos de avanço tecnológico e aplicabilidade. A figura 3.2 mostra uma linha evolutiva da história das CaCs até 1990.

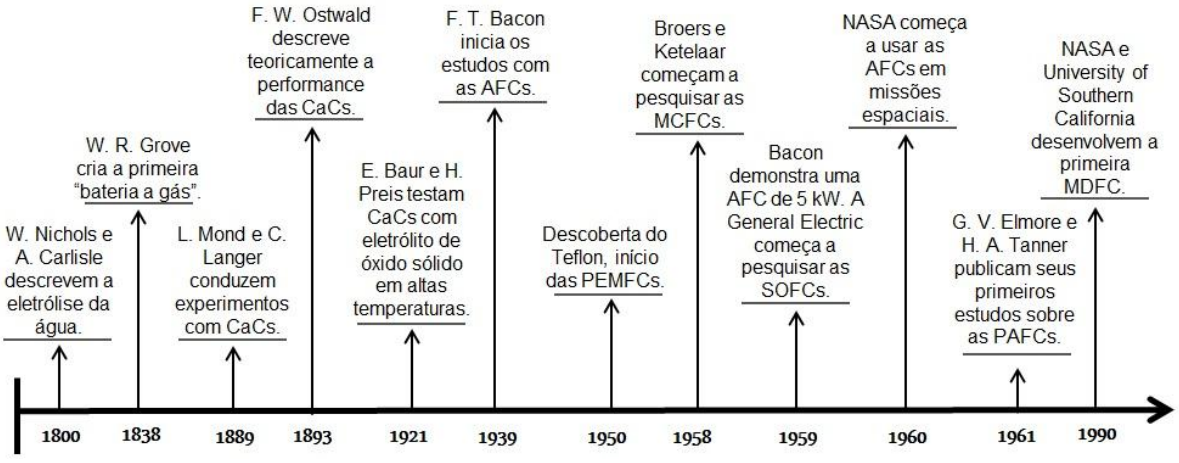


Figura 3.2 - Linha do tempo da evolução das Células a Combustível. Adaptado pelo autor.

Após a década de 1990, as aplicações das CaCs se tornaram mais presentes no cotidiano da população, a empresa canadense Ballard foi a pioneira no desenvolvimento de automóveis alimentados por CaCs do tipo PEM. A empresa italiana Nuvera já desenvolve PEMFCs desde o começo da década de 90, a empresa alemã Heingas já trabalha no desenvolvimento de sistemas com CaC para residências, assim como a Vaillant já trabalha com instalações maiores (4,6 kW) para empresas. Outras empresas como a Hexis e a ZTEK Corporation trabalham com sistemas para SOFCs.[2]

Atualmente o campo de produção de sistemas de CaCs se estendeu bastante, no Brasil podemos contar com o desenvolvimento dessa tecnologia desde 1970. Vários institutos e universidades estão ligadas com a pesquisa em CaC, tais como Universidade de São Paulo - USP, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, entre outras; institutos de pesquisa como o Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, o Instituto de Eletrotécnica e Energia – IEE/USP e o próprio IPEN-CNEN/SP.[2,27]

O programa de pesquisas em Células a Combustível do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP começou a ser desenvolvido em 2000, quando surgiram as linhas de pesquisas em fontes energéticas eficientes e de baixo impacto ambiental, o que envolvia os estudos com CaCs. Os princípios norteadores do programa de Células a Combustível do IPEN estão indicados nas metas do Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio, criado em 2002, instituído pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) pela portaria MCT n.º 731 de 14/11/2002 e posteriormente reformulado como Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2). Os estudos desenvolvidos no instituto estão divididos em quatro sub-áreas, sendo elas: 1 - Células PEMFC; 2 - Células SOFC; 3 - Produção de Hidrogênio e 4 - Sistemas.[2,27]

3.1.2. Conceito de Células a Combustível.

As Células a Combustível, classificadas como baterias, são consideradas dispositivos conversores de energia química em energia elétrica e térmica em presença de um elemento combustível, como o hidrogênio e/ou hidrocarbonetos leves, e um elemento oxidante, usualmente ar, alimentados externa e constantemente. O combustível e o oxidante são responsáveis pela reação redox entre o hidrogênio e o oxigênio, promovendo troca de elétrons que, quando conduzidos por um circuito externo, pode gerar corrente elétrica suficiente para ser aproveitada na forma de trabalho.[9,31]

Todas as células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um positivo e outro negativo, designados por cátodo e ânodo, respectivamente. Igualmente, todas as células têm um eletrólito, que tem a função de conduzir os íons produzidos no ânodo, ou no cátodo, para o eletrodo contrário, e um catalisador, que acelera as reações eletroquímicas nos eletrodos.[2,7,8,9,31] A Figura 3.3. apresenta uma ilustração do conceito estrutural de uma CaC.

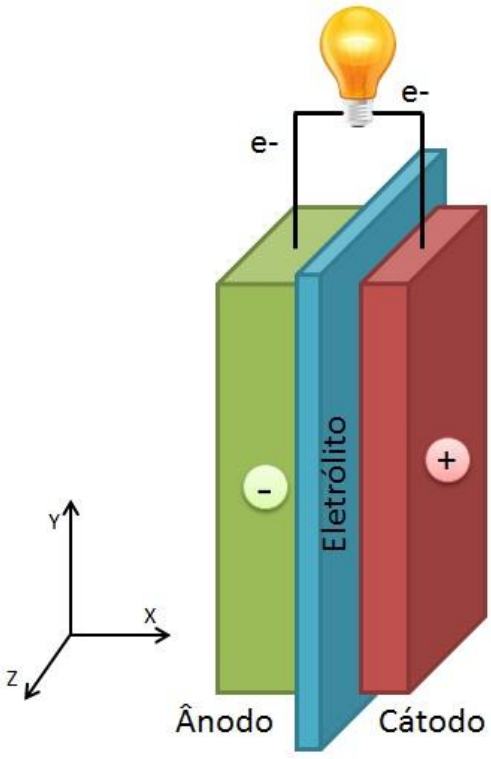


Figura 3.3 - Ilustração conceitual da estrutura de uma Célula a Combustível.

O conceito de Célula a Combustível pode ser explicado pela definição de uma célula galvânica, na qual sua estrutura é capaz de, por meio de reações eletroquímicas, produzir espontaneamente energia elétrica em um fluxo de elétrons originários de reações de oxidação e redução que se completam, diferenciando-se na alimentação dos reagentes, que no caso de uma CaC se dá de forma externa e continuamente. Cada reação ocorre em um espaço adequado, sendo o ânodo o eletrodo negativo responsável por receber o combustível hidrogênio, dissociá-lo e oxidá-lo a íons H^+ (prótons), de acordo com a semi-reação mostrada na equação 1, enquanto o cátodo, eletrodo positivo, fica responsável por receber o elemento oxidante (oxigênio), promovendo então sua dissociação e redução a íons O^{2-} pelos elétrons vindos do ânodo através de um circuito externo, de acordo com a semi-reação mostrada na equação 2.[2,7,8,9,31]

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (1)$$

$$\tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} + 2\,e^- \longrightarrow O^{2-} \quad (2)$$

As reações eletroquímicas espontâneas, ou seja, aquelas que ocorrem naturalmente mediante a transferência de elétrons, são dependentes entre si, isso significa que as semi-reações de oxidação e redução se somam, completando o ciclo de oxirredução (redox). A combinação das equações 1 e 2 mostra a equação global de reação entre o hidrogênio e oxigênio, como pode ser visto na equação resultante 3.[2,31]

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + \text{Energia (calor)} \quad (3)$$

O ciclo de uma CaC só se completa devido a condução dos elétrons, gerados pela dissociação dos átomos de hidrogênio no ânodo, até o cátodo, sem permitir que essas cargas passem pelo eletrólito. O circuito externo é o responsável por esse contato entre os eletrodos.[2,7,8,9,31]

As CaCs são unidades que produzem pouca potência com tensão relativamente baixa (potencial elétrico), cerca de 0,65 V para densidades de corrente que podem variar de 0,1 a 1 A/cm², o que a torna unitariamente inviável

para aplicações práticas. Nesse sentido as células unitárias são agrupadas em empilhamentos, chamados de stacks, para produzir potenciais elétricos maiores, podendo ser configuradas de acordo com cada aplicação. [2,7,8,9,31]

Os stacks são conjuntos de células unitárias instaladas em série ou paralelo, separadas por interconectores, intercaladas sempre na mesma ordem (cátodo/eletrólito/ânodo/interconector//cátodo/eletrólito...), como pode ser visto na figura 3.4.[2,7,8,9,31]

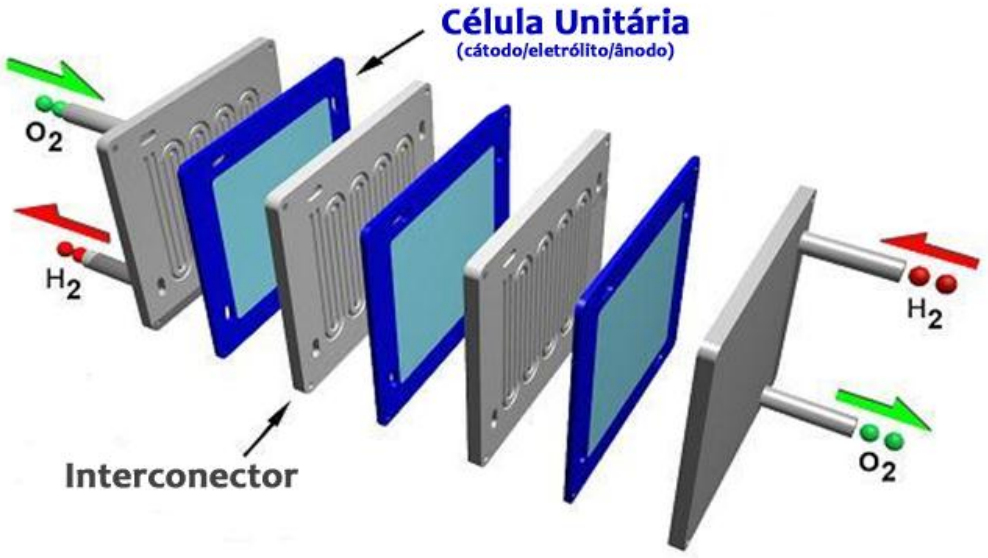


Figura 3.4 - Representação ilustrativa de um stack de CaCs.[2]

A eficiência de uma CaC pode ser calculada pelo rendimento teórico termodinâmico $\eta_{máx.}$ das operações do sistema. Esse rendimento teórico engloba a energia gerada nas reações químicas envolvidas (Entalpia), sendo no caso de uma CaC, determinada pela equação 4.[2]

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (4)$$

onde a energia global é expressa pela variação de entalpia (ΔH), derivada da soma da variação de energia livre de Gibbs (ΔG) com o produto da temperatura (T) pela variação de entropia (ΔS) do sistema.

A contribuição da energia de Gibbs se dá pelo trabalho elétrico máximo que pode ser aproveitado na Célula, enquanto que o termo (TΔS) expressa a contribuição de energia térmica do sistema. A eficiência mede-se pela relação

entre a quantidade de energia elétrica produzida pela energia total do sistema, podendo ser calculada pela expressão 5.[2]

$$\eta_{máx\ (teórico)} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \qquad (5)$$

Termodinamicamente, as CaCs, por não apresentarem partes móveis, nem dependerem da energia calorífica de combustão dos reagentes, apresentam eficiência maior em baixas temperaturas, se comparado às máquinas térmicas limitadas pelos princípios de rendimento do Ciclo de Carnot. Na figura 3.5 observa-se a relação entre essas duas tecnologias e seu rendimento versus temperatura.[2,26,27,31,32]

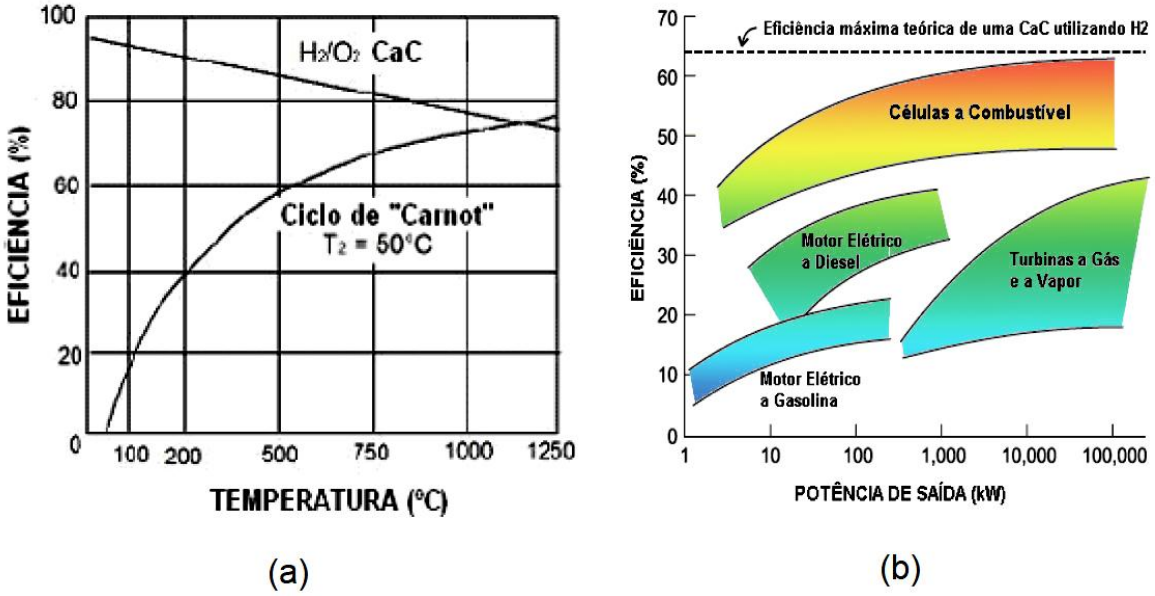


Figura 3.5 - Eficiência de uma CaC comparada ao Ciclo de Carnot (a) e a demais máquinas térmicas e elétricas (b).

A eficiência elétrica de uma CaC pode chegar, teoricamente a 83%, podendo assumir valores maiores quando utilizado sistemas de cogeração de energia, como microturbinas que aproveitam o calor produzido pelos reagentes em sistemas de CaCs de alta temperatura.[2,7,8,9,31,32]

3.1.3. Tipos de Células a Combustível

Um grande número de tecnologias envolvem os estudos de Célula a Combustível, determinadas pelas suas propriedades de operação, os principais tipos de CaC se resumem em 7 espécies diferenciadas pelo tipo de eletrólito empregado e consequentemente pela temperatura de operação.[2,7,8,9,31,32]

Independente do tipo de CaC, seu princípio de funcionamento norteia os mesmos princípios eletroquímicos, contudo, as diferenças envolvidas nessas tecnologias possibilitam uma grande variedade de aplicações. É possível ver na tabela 3.1 os principais grupos de CaCs e suas características.

Existem 2 grupos de CaCs[2], distintas pelas suas temperaturas de operação, sendo as CaC de baixa temperatura, detalhadas no item 3.1.3.1:

- AFC (Alkaline Fuel Cell) – Célula a Combustível Alcalina
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) – Célula a Combustível com membrana trocadora de prótons
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) – Células a Combustível com uso de Metanol direto.

Existe ainda as CaC que operam em altas temperaturas[2], detalhadas no item 3.1.3.2, nesse caso podemos citar duas delas:

- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – Célula a Combustível de Carbonato Fundido
- SOFC[3] (Solid Oxide Fuel Cell) – Célula a Combustível de Óxido Sólido.

[3] Na classe das SOFCs temos 2 subclasses que operam em diferentes faixas de temperatura, as ITSOFCs e as HTSOFCs, detalhadas no item 3.1.3.2.

Tabela 3.1 - Principais grupos de Células a Combustível e suas características. Adaptado de (32)

Tipo	Eletrólito	Íon Transportado	Temperatura de Operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Principais Aplicações	Eficiência (%)
Membrana polimérica **(PEMFC)**	Polímero condutor de prótons (Nafion)	H^+	80-120	Elevada densidade de potência, flexibilidade de operação e mobilidade	Custo elevado da membrana e envenenamento do catalisador por contaminação com CO.	Veículos terrestre, aéreo ou espacial, unidades portáteis.	45-50
Metanol direto **(DMFC)**	Polímero condutor de prótons (Nafion)	H^+	80-120	Oxidação direta do combustível (metanol)	Permeabilidade da membrana e baixos valores de corrente e potência.	Veículos terrestre, aéreo ou espacial, unidades portáteis.	40
Ácido fosfórico **(PAFC)**	Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4)	H_3O^+	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico	Vida útil limitada pela corrosão, difícil controle da porosidade dos eletrodos e sensibilidade a CO (maior que 2%)	Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) e cogeração.	40-50
Alcalina **(AFC)**	Hidróxido de potássio concentrado (KOH)	OH^-	60-120	Alta eficiência (~83%)	Sensível a CO_2, necessita de gases com alta pureza e difícil remoção de água.	Veículos espaciais e aplicações militares.	>80
Carbonato fundido **(MCFC)**	Mistura de carbonatos fundidos	CO_3^{2-}	600-700	Alta tolerância a CO e CO_2, eletrodos a base de níquel, reforma interna do combustível e alta eficiência.	Corrosão do cátodo, necessidade de reciclagem de CO_2 e interface de difícil controle.	Unidades estacionárias (100 kW a 1 MW) e cogeração.	>60
Óxido sólido **(SOFC)**	Óxido de zircônio estabilizado com ítrio (ZrO_2/Y_2O_3); Óxido de cério dopado com gadolínio ($Ce_{1-x}Gd_xO_{1,95}$); ou samário ($Ce_{1-x}Sm_xO_{1,95}$)	O^{2-}	500-700 800-1000	Reforma interna do combustível, alta eficiência teórica e possibilidade de cogeração.	Problemas de materiais, expansão térmica, necessidade de pré-reforma em temperaturas menores.	Unidades estacionárias (10 kW a 1 MW)	>60

3.1.3.1 Células a Combustível de baixa temperatura

Dentro do grupo de CaCs de baixa temperatura, temos as primeiras células desenvolvidas para aplicações práticas. A operação de dispositivos eletroquímicos em temperaturas baixas facilita sua aplicação em situações mais simples e cotidianas, não exigindo muito da resistência dos materiais empregados. Na figura 3.6 podemos observar as CaCs que operam nesse grupo, suas principais características e sentido do transporte de íons no eletrólito.[2,7,8,9,31]

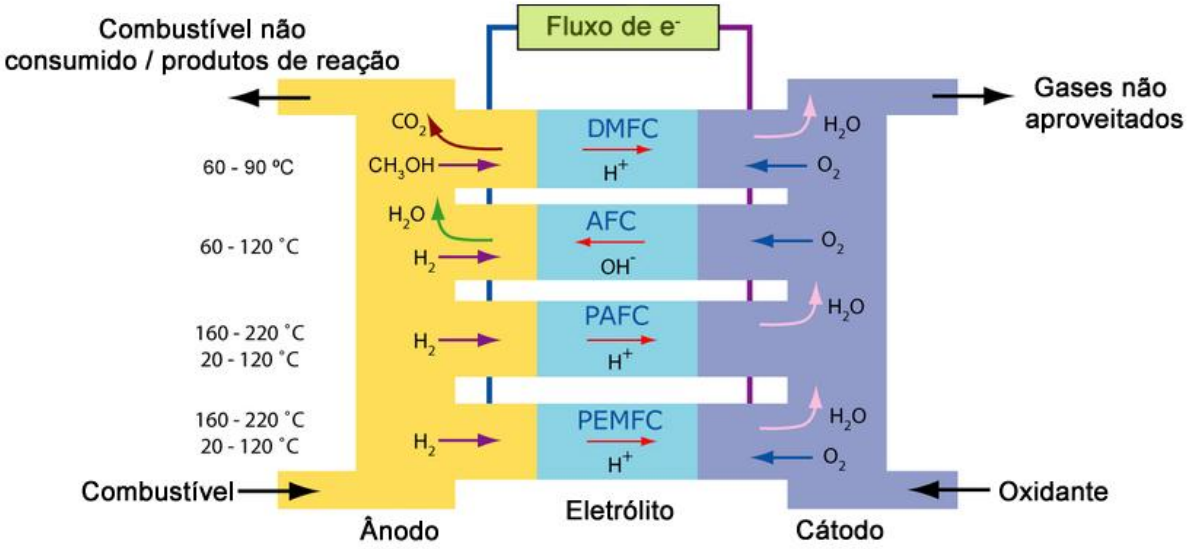


Figura 3.6 - Representação dos principais tipos de CaC de baixa temperatura. Adaptado da referência (33)

As **Alkaline Fuel Cells - AFCs** foram as primeiras células a operarem com eficiência prática, como mencionado anteriormente. Esse tipo de CaC trabalha com reagentes hidrogênio e oxigênio puros, contando com um eletrólito aquoso de KOH com concentração de 3 a 45%. No eletrólito alcalino, os íons OH^- migram do cátodo para o ânodo, entrando em contato com o hidrogênio presente na interface ânodo/eletrólito, produzindo água e liberando elétrons para o circuito externo, como pode ser observado nas reações expressas nas equações 6 e 7.[2,7,8,9,27,31]

No cátodo:

$$O_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)} + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^- \quad (6)$$

No ânodo:

$$2\ H_{2(g)} + 4\ OH^- \longrightarrow 4\ H_2O_{(g)} + 4\ e^- \quad (7)$$

A combinação das semi-reações expressas acima dão origem a reação global de funcionamento de uma CaC, promovendo a transferência de elétrons entre as espécies reacionais, produzindo trabalho e calor, de acordo com a equação 3.

As principais características das AFCs envolvem o meio alcalino no qual as reações acontecem, tornando a célula altamente eficiente (~70% de eficiência elétrica) devido à alta cinética de redução de oxigênio favorecida pelo pH do meio, contudo, a necessidade de manutenção das espécies iônicas (OH^-) aumenta sua sensibilidade a contaminantes como o dióxido de carbono, podendo, na presença de CO_2, haver formação de carbonatos e, na presença de CO, depósito de impurezas na superfície do catalisador.[2,7,8,9,27,31]

Apesar dos fatores negativos, a AFC se tornou a tecnologia de CaC mais desenvolvida até os dias atuais, sendo empregada em missões espaciais, navios e submarinos.[2,7,8,9,27,31]

Outro tipo de CaC de baixa temperatura é a **Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)**, desenvolvida com eletrólito a base de ácido fosfórico, considerado um dos ácidos mais estáveis, possibilitando a operação das PAFC em temperaturas mais elevadas (~200ºC), o que melhorou sua eficiência e diminuiu sua sensibilidade a contaminantes como o CO_2. As semi-reações envolvidas nos eletrodos de uma PAFC são catalisadas com uso de platina, as equações 8 e 9 mostram os processos redox da célula.[2,7,8,9,27,31]

No cátodo:

$$2\ H^+ + 2\ e^- + ½\ O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad (8)$$

No ânodo:

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \qquad (9)$$

As PAFCs resistem a presença de contaminantes, com tolerância de até 1,5% de CO e sua operação em alta temperatura permite que sejam usados combustíveis menos puros, reformados externamente, tais como hidrocarbonetos leves. Sua eficiência elétrica pode alcançar 50%, contudo, se aproveitado o calor do sistema, mediante acoplamento de turbinas de cogeração, essa eficiência tende a alcançar valores de até 80%.[2,27,31]

As células de membrana trocadora de prótons, conhecida como **Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)**, não tiveram um desenvolvimento muito acelerado no início da sua criação, mas depois de 1980, com o uso de eletrólitos a base de Nafion, seu desempenho melhorou significantemente, cabendo a canadense Ballard demonstrar sua viabilidade econômica. As PEMFCs operam com temperaturas baixas, cerca de 85ºC, facilitando o controle das propriedades dos materiais estruturais e funcionais da célula. O uso de membranas sólidas poliméricas pode ser vantajoso no sentido de auxiliar na configuração e estanqueidade dos módulos. O composto polimérico denominado Nafion apresenta propriedades iônicas condutivas para espécies positivas, sua estrutura delgada exige cuidados com a manutenção de um ambiente hidratado, evitando ressecamento da membrana, podendo prejudicar as suas propriedades condutoras. As reações envolvidas nos eletrodos de uma PEMFC baseiam-se no uso de hidrogênio puro ou como produto de reforma externa de hidrocarbonetos, juntamente com oxigênio, de preferência, com controle de umidade.[2,7,8,31,34] As equações 10 e 11 mostram as reações de oxidação e redução, respectivamente, para PEMFC.

No cátodo:

$$O_{2(g)} + 4\,H_3O^{+} + 4\,e^{-} \longrightarrow 6\,H_2O^{-} \qquad (10)$$

No ânodo:

$$2\,H_{2(g)} + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3O^{+} + 4\,e^{-} \qquad (11)$$

Por operar em temperaturas baixas, a limitação desse tipo de célula se dá pela reação de redução de oxigênio (RRO), mas com o uso de catalisadores de platina (Pt) esse tipo de limitação pode ser contornada. Contudo, a importância de manter a superfície da Pt sem a presença de CO é um fator preocupante, caso contrário, o envenenamento da célula pode prejudicar sua eficiência e vida útil.[2,27]

Sua baixa temperatura viabilizou a implantação em diversas aplicações móveis e compactas, incluindo carros, ônibus, baterias para laptop, entre outras.[2,34]

As células PEMFC foram as precursoras das células a base de metanol direto, conhecidas como **Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**. Em 1990 a NASA, em parceria com a *University of Southern California*, desenvolve a primeira CaC alimentada diretamente com um combustível líquido. O uso de metanol facilitou muito a manutenção e alimentação desse tipo de célula, ainda assim, seu uso direto, sem reforma externa como nas PEMFCs, provoca acúmulo de monóxido de carbono (CO) no eletrodo e consequentemente, a superfície ativa do catalisador de platina com rutênio (Pt/Ru) diminui, o que reduz a potência da célula. As DMFCs, mesmo com essas dificuldades, são uma opção para aplicações portáteis e móveis.[2,27,31] As reações de redução e oxidação ocorridas no cátodo e ânodo, respectivamente, podem ser vistas nas equações 12 e 13.

No cátodo:

$$3/2\ O_{2(g)} + 6\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 3\ H_2O^- \qquad (12)$$

No ânodo:

$$CH_3OH_{(l)} + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6\ H^+ + 6\ e^- \qquad (13)$$

Devido aos mecanismos de adsorção dissociativa do metanol na superfície do eletrocatalisador e a baixa temperatura de operação, em torno de 60 - 90ºC, as densidades de potência produzidas não ultrapassam 350 mW/cm², levando as DMFCs a uma eficiência elétrica de cerca de 50%.[2]

Apesar dos problemas mencionados, o uso de fontes de hidrogênio como os álcoois pode ser uma interessante perspectiva para países com domínio

da produção de álcool como o Brasil. Nessa perspectiva, faz-se necessário maior desenvolvimento de tecnologias que melhorem a eficiência das DMFCs para uso com hidrocarbonetos de maior peso molecular como o etanol, visto a dificuldade de se obter e trabalhar com metanol.(2)

3.1.3.2 Células a Combustível de alta temperatura.

Dentro do grupo de CaCs de alta temperatura, temos as células com maior rendimento, devido a contribuição catalítica do calor por elas mantido, contudo, é preciso pensar nas dificuldades de manutenção de dispositivos em condições extremas de operação, exigindo muito da resistência dos materiais empregados. Na figura 3.7 podemos observar as CaCs que operam nesse grupo, suas principais características e sentido do transporte de íons no eletrólito.(2,7,8,9,27,31)

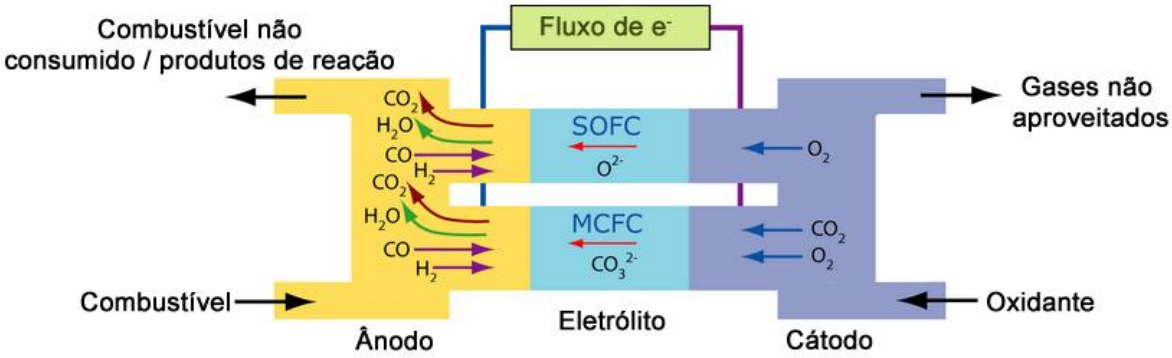


Figura 3.7 - Representação dos principais tipos de CaC de alta temperatura. Adaptado da referência (33)

Os primeiros estudos com CaCs de alta temperatura foram desenvolvidos por Baur e Preis, em 1921. Logo depois os cientistas Broers e Ketelaar começaram a pesquisar sobre o uso de sais fundidos para produção de células a combustível, o que deu origem às **Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)**. Esse tipo de CaC pertence ao grupo de células de alta temperatura, operando próximo de 600ºC. As MCFCs contam com eletrólito a base de carbonatos de lítio, sódio, potássio, entre outros, responsável pela condução

iônica de espécies CO_3^{2-}, migrando do cátodo para o ânodo. A alta temperatura favorece a migração das espécies no eletrólito, enquanto facilita a ação catalítica e de reforma interna no ânodo, possibilitando o uso de combustíveis hidrogenados de diversas fontes concomitantemente a uma geração de potência elevada, dando a esse tipo de célula uma eficiência global de até 90%, caso seja aproveitada a possibilidade de cogeração. As reações ocorridas no cátodo e ânodo são mostradas nas equações 14 e 15.[2,7,8,9,27,31]

No cátodo:

$$\tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} + CO_{2(g)} + 2\, e^- \longrightarrow CO_3^{2-} \qquad (14)$$

No ânodo:

$$H_{2(g)} + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} + 2\, e^- \qquad (15)$$

A cinética de reação desloca o equilíbrio da reação de redução em favor da produção de íons CO_3^{2-} devendo o sistema repor a concentração de $CO_{2(g)}$ no cátodo, a fim de mantém o deslocamento da reação no sentido de produção da espécie de interesse. Essa característica torna a engenharia do sistema desse tipo de células mais complicada, mas de fundamental importância para o seu funcionamento.[2,27]

Por fim, mas não menos importante, encontram-se as células a combustível de óxido sólido, foco deste trabalho, conhecidas como **Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**. Esse tipo de célula subdivide-se em duas classes, variando as nomenclaturas de acordo com a temperatura de operação, as Células a Combustível de Óxido Sólido de Alta Temperatura (HT-SOFC) e as Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC), com temperaturas de operação na faixa de 800 a 1000ºC e 500 a 700ºC, respectivamente.[2,7,27,29,31,32,35]

As células unitárias das SOFCs são constituídas basicamente por um eletrólito denso em contato direto com dois eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo. Para que não haja a mistura direta dos gases injetados nos eletrodos, o

eletrólito deve apresentar uma alta densidade, a ponto de ser impermeável aos gases. O processo de funcionamento da célula consiste em alimentar continuamente o ânodo com o gás combustível, no caso, o hidrogênio, assim como, o mesmo deve ser feito no cátodo com o gás oxidante, na maioria das vezes, o próprio ar. O oxigênio é adsorvido na estrutura do cátodo, sofre redução e se torna um íon O^{2-}; por sua vez, o hidrogênio é adsorvido na estrutura do ânodo, sofre oxidação e se torna a espécie iônica H^{+}. As reações, catódica e anódica, podem ser vistas nas equações 16 e 17.[2,7,27,29,31,32,35]

No cátodo:

$$\tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} + 2\, e^{-} \longrightarrow O^{2-} \qquad (16)$$

No ânodo:

$$H_{2(g)} + O^{2-} \longrightarrow H_2O_{(g)} + 2\, e^{-} \qquad (17)$$

Nesse tipo de célula, tanto o eletrodo como o eletrólito são constituídos de materiais cerâmicos. A alta temperatura de operação dessa classe de CaC permite que o sistema opere com reforma in situ de combustíveis constituídos de hidrocarbonetos de cadeias pequenas. A eficiência alcançada nesses casos pode ser de 45 a 60% e caso seja aproveitada a energia térmica gerada espontaneamente, por meio de turbinas a vapor (cogeração), essa eficiência pode chegar a cerca de 85% .[2,7,27,29,31,32,35]

Os componentes de uma SOFC são: cátodo, ânodo, eletrólito, selantes e interconectores. Os materiais que constituem essas partes são cerâmicos, vitrocerâmicos ou metálicos, todos com bons níveis de expansão térmica ajustados às demais partes da célula, estabilidade e compatibilidade química em ambientes redutores e oxidantes.[29]

3.1.4 Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Dada a proposta do presente trabalho em sintetizar e caracterizar o BSCF, um material catódico para SOFCs, mais precisamente para o tipo de SOFC de temperatura intermediária (IT-SOFC), vale ressaltar algumas informações mais detalhadas sobre essa classe de CaC. Para tanto, cabe ao tópico uma breve revisão sobre o conceito de SOFC, dado que a evolução histórica da mesma já fora descrito no item 3.1.1 deste trabalho.

As SOFCs apresentam o mesmo princípio eletroquímico das demais CaC, reações de oxidação (eq. 17) e redução (eq. 16) promovidas no ânodo e cátodo, respectivamente, geram uma corrente elétrica externa, aproveitada na forma de trabalho, resultando na formação de água e calor como produtos finais, além de alguns gases contaminantes como CO_2, caso seja usado algum hidrocarboneto como elemento combustível. O esquema de uma SOFC pode ser visto na figura 3.8, abaixo.[29,35,36,38]

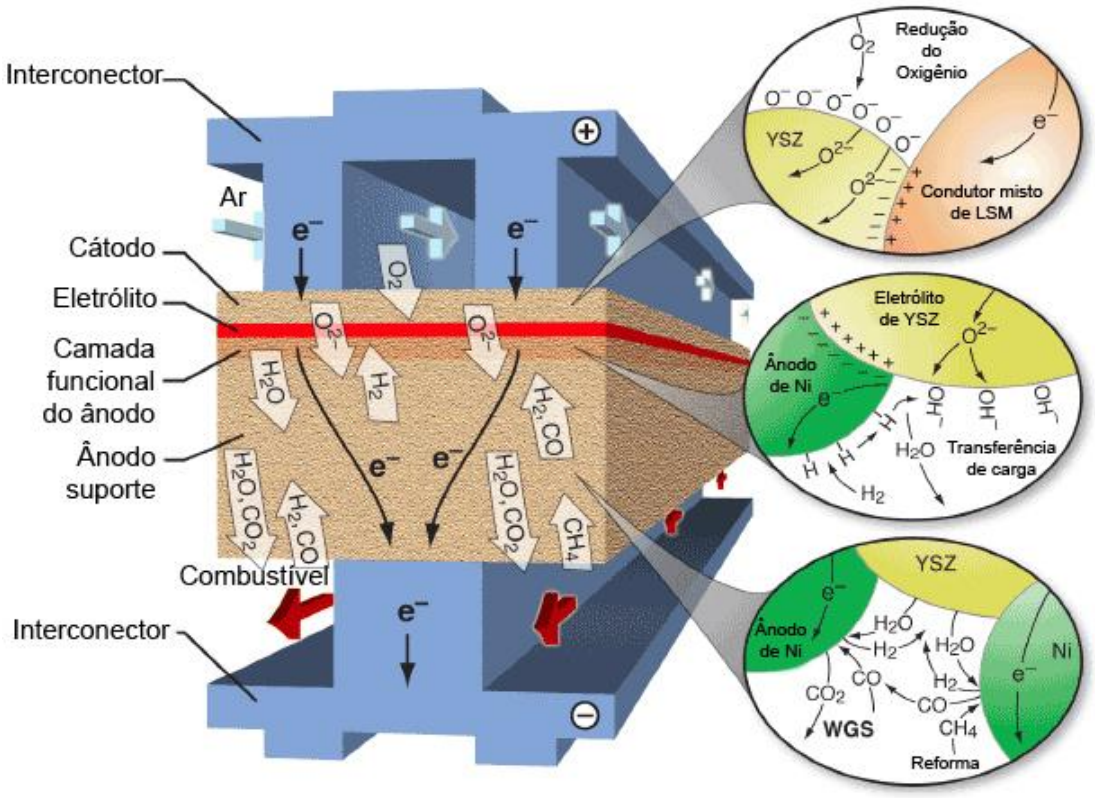


Figura 3.8 - Representação conceitual da estrutura e mecanismos de funcionamento de uma SOFC. Adaptado. (37)

A temperatura na qual as SOFCs operam possibilita o uso de outros combustíveis, que não o hidrogênio puro, assim a flexibilidade de operação com hidrocarbonetos torna a SOFC uma CaC promissora para operações em larga escala de geração de energia. Sua cinética favorecida pela temperatura elimina a necessidade de uso de metais nobres como catalisadores, barateando o custo da célula. Alguns exemplos de reações de oxidação que podem ocorrer no ânodo de uma SOFC estão descritas nas equações 17, 18 e 19.[2,29,35,36,38]

$$CO_{(g)} + O^{2-} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\ e^{-} \qquad (18)$$

$$CH_{4(g)} + 4\ O^{2-} \longrightarrow 2\ H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} + 8\ e^{-} \qquad (19)$$

As reações de oxidação descritas nas equações 18 e 19 expressam a possibilidade de uso direto de hidrocarbonetos, sem a necessidade de reforma externa para eliminação ou redução da quantidade de carbono, necessidade esta que ocorre com outros tipos de células.[29]

3.1.4.1 Materiais dos componentes de uma SOFC

A estrutura básica de uma SOFC consiste no agrupamento de componentes das células unitárias, unidas por um interconector e isoladas por um componente vítreo selante. O empilhamento de SOFC pode ser visto pela representação esquemática de um stack, na figura 3.9. Os stacks podem ser instalados para operar em série, paralelo, ou em ambas as configurações, dependendo da demanda de corrente e tensão requerida na aplicação a ser destinada.[2,10,29,35,36,38]

Os materiais empregados na construção dos componentes de uma SOFC devem ser adequados para o ambiente ao qual será instalado, devendo estes, independentemente da sua função, suportar ciclagem térmica de até 1000ºC, sem deformação, ruptura ou decomposição.[10,29,35,36,38]

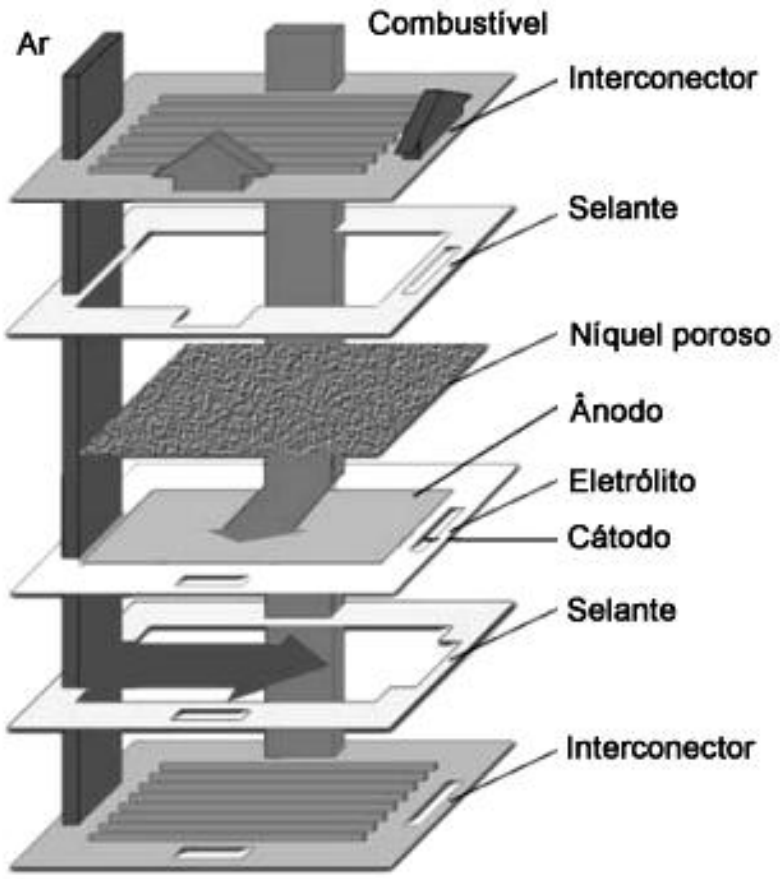


Figura 3.9 - Representação conceitual de empilhamento (stack) dos componentes de uma SOFC. Adaptado de (39)

As principais propriedades analisadas nos materiais empregados nas SOFCs envolvem estabilidade química, morfológica e dimensional, propriedades de condutividade (iônica e eletrônica), compatibilidade química com os demais componentes e reagentes, expansão térmica, densidade do eletrólito, porosidade, custo e produtividade.[10,29,35,36,38]

3.1.4.1.1 Eletrólito

Na configuração de uma CaC, o eletrólito tem a função de manter isolados os reagentes do ânodo e do cátodo, permitindo apenas a passagem de espécies iônicas envolvidas nas reações de oxidação ou redução. Nas SOFCs, a espécie portadora de carga transferida pelo eletrólito é o íon O^{2-}, sendo de

fundamental importância a existência de condução iônica no material usado nesse componente.[29,35,36,38]

As principais características de um bom eletrólito para SOFC envolvem alta estabilidade térmica para operação em altas temperaturas; alta estabilidade química, não podendo se decompor ou reagir com os ambientes oxidante e redutor presentes nos eletrodos a sua volta; alta condutividade iônica, para permitir a passagem dos íons O^{2-} do cátodo para o ânodo sem, no entanto, permitir a passagem de corrente elétrica (condutividade eletrônica nula), forçando os elétrons a percorrerem um circuito externo do ânodo para o cátodo a fim de atingir a compensação de cargas da célula; alta densidade para impedir o fluxo de moléculas dos gases presentes nos polos da célula; e ainda, coeficiente de expansão térmica próximo dos materiais usados como eletrodo.[29,35,36,38]

O primeiro composto usado para fabricação de eletrólitos de SOFC foi a Zircônia (ZrO_2) estabilizada com Ítria (Y_2O_3), conhecida pela sigla YSZ. A zircônia apresenta uma rede cristalina do tipo cúbica em altas temperaturas, ideal para migração de espécies iônicas. O uso de Y_2O_3 possibilitou a estabilização dessa configuração cristalina cúbica em temperaturas mais baixas, com formação de vacâncias de oxigênio na rede, tornando a estrutura cristalina do eletrólito ideal para condutividade de espécies iônicas O^{2-}. A tabela 3.2 mostra alguns desses materiais. [29,35,36,38]

Tabela 3.2 - Materiais usados na fabricação de eletrólitos de SOFC. (35)

Material	Fórmula química	Referências
YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$	(17,29,35,36,38)
SSZ	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$	(35)
CaSZ	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	(35,38)
GDC	$Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}$	(17,29,35,36,41)
SDC	$Ce_xSm_{1-x}O_y$	(17,29,35)
YDC	$Ce_xY_{1-x}O_y$	(29,35)
CDC	$Ce_xCa_{1-x}O_y$	(29,35)
LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$	(29,35,36,41)
LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$	(35)
LSGMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$	(35)
LSGMCF	$La_{0,80}Sr_{0,20}Ga_{0,32}Mg_{0,08}Co_{0,20}Fe_{0,40}O_3$	(35)

Existem várias outras composições estudadas para aplicação como eletrólito em SOFCs, a importância do dopante na rede cristalina desses materiais leva a comunidade científica a descobrir inúmeras possibilidades de combinação de acordo com os íons dopantes e suas concentrações.[29,35,36,38]

Estudos mostram a importância do desenvolvimento de outras composições inertes e altamente condutoras de espécies iônicas para produção desses eletrólitos, visando à melhora no desempenho da célula em função do abaixamento na temperatura de operação da mesma.[29,35,36,38]

3.1.4.1.2 Ânodo

O eletrodo negativo de uma CaC tem a função de receber e permear o gás combustível que alimentará as reações eletroquímicas da célula. O ânodo tem papel fundamental na reação de oxidação do combustível (hidrogênio/hidrocarbonetos), sendo esta, a etapa responsável por liberar elétrons para o circuito externo. No ânodo ocorrem as reações de adsorção, dissociação e oxidação, por meio de mecanismos ativados em sítios catalíticos da estrutura.[29,35,36,38]

Para compor eficientemente o componente anódico da SOFC, o composto precisa ter algumas características fundamentais, tais como: alta condutividade elétrica, para permitir o fluxo de elétrons da reação de oxidação para o circuito externo da célula; alta atividade eletrocatalítica; alta estabilidade em atmosfera redutora; coeficiente de expansão compatível com o eletrólito e interconector e porosidade em torno de 20-40%.[29,35,36,38]

Existem várias outras composições estudadas para aplicação como ânodo em SOFCs. A tabela 3.3 mostra alguns desses materiais.

Tabela 3.3 - Materiais usados na fabricação de ânodos de SOFC.(35)

Material	Fórmula química	Referências
NiO/YSZ	$NiO/(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$	(29,35,36,38)
NiO/SSZ	$NiO/(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$	(35)
NiO/GDC	$NiO/Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}$	(17,29,35,40)
NiO/SDC	$NiO/Ce_xSm_{1-x}O_y$	(17,29,35,40)
NiO/YDC	$NiO/Ce_xY_{1-x}O_y$	(35)
$CuO_2/CeO_2/YSZ$	-	(35)
CuO_2/YSZ	-	(35)
$CuO_2/CeO_2/SDC$	-	(35)

A presença de níquel (Ni), assim como de cobre (Cu), nos materiais usados como ânodo é de fundamental importância para as reações catalíticas de reforma e de oxidação dos combustíveis, estudos indicam que o desempenho do ânodo está diretamente ligado à quantidade de partículas de níquel (Ni) dispersas sobre a matriz anódica. Os óxidos destes metais são reduzidos para obtenção apenas do elemento metálico de interesse na estrutura. A figura 3.10 mostra a região de contato entre a matriz anódica, as partículas de níquel e o gás combustível, conhecida como região de contrato triplo (do inglês, *Triple Phase Boundary* – TPB).[29,35,36,38]

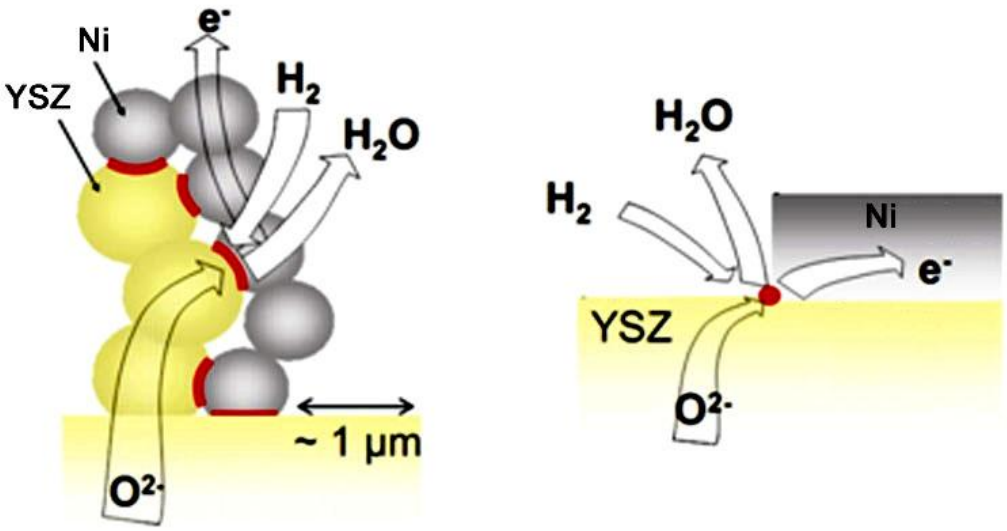


Figura 3.10 - Representação da região de contato triplo (TPB), marcada em vermelho, em um ânodo de Ni/YSZ. Adaptado de (42)

A limitação da região de tripla fase (TPB), apesar de ser considerada a região de maior atividade eletrocatalítica na superfície do ânodo de uma SOFC, baseia-se na deposição de carbono gerado na reforma de combustíveis como gás natural e metano sobre a superfície das partículas de níquel, reduzindo assim a cinética catalítica da área de contorno, prejudicando as reações de oxidação.[2,29,35,36,38]

3.1.4.1.3 Cátodo

Os materiais para aplicação como cátodo de SOFC são compostos de óxidos mistos, suas propriedades são adequadas para promover reações de redução das moléculas de oxigênio a íons O^{2-} logo após sua adsorção na superfície da estrutura. A importância de estudos voltados para melhoria nas características desses compostos vai ao encontro da busca pelo melhor desempenho e eficiência da célula, principalmente no que diz respeito à cinética de Reação de Redução de Oxigênio (RRO).[10,15,29,35,36,38]

Para que este eletrodo seja eficiente, algumas características devem seguir os seguintes requisitos: ter alta condutividade eletrônica e iônica, ter boa estabilidade em ambiente oxidante, apresentar coeficiente de expansão térmica semelhante ao eletrólito e ter boa compatibilidade química com os demais componentes da célula. Na tabela 3.4 é possível verificar alguns dos principais materiais utilizados na fabricação deste eletrodo.[10,15,35]

A eficiência da célula como um todo depende do desempenho de cada componente, no caso do cátodo, sua principal contribuição frente às perdas por polarização, envolve a composição do óxido empregado e sua microestrutura. Estudos recentes mostram que a incorporação do material usado no eletrólito em parte da estrutura do eletrodo, conhecido como cátodo compósito, pode melhorar seu desempenho e fixação na interface cátodo/eletrólito, tornando esses, aspectos relevantes para o desenvolvimento de eletrodos porosos adequados para uma SOFC.[10,29,35,36,38]

Outras composições estudadas envolvem a substituição de alguns íons por elementos de interesse, como agentes dopantes, para melhora nas propriedades de condução (iônica e eletrônica) e expansão térmica.[10,29,35,36,38]

Tabela 3.4 - Materiais usados na fabricação de cátodos de SOFC. (35)

Material	Fórmula química	Referências
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	(29,35,36,38)
LSF	$La_{1-x}Sr_xFeO_3$	(29,35)
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$	(29,35,36,38)
BSCF	$Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$	(17,18,19,35,40)
SSC	$Sm_xSr_{1-x}CoO_3$	(29,35,40)
NSC	$Nd_xSr_{1-x}CoO_3$	(35)
BSCCu	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	(35)
GSF	$Gd_{1-x}Sr_xFeO_3$	(35)
GSM	$Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$	(35)
YSCF	$Y_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$	(35)
YCCF	$Y_{1-x}Ca_xCo_yFe_{1-y}O_3$	(35)
YBCu	$YBa_2Cu_3O_7$	(35)

Dentre os materiais apresentados, os mais utilizados são o LSM e LSCF. Suas estruturas cristalinas são do tipo Perovskita, o que dá ao componente maior condutividade iônica e eletrônica. As aplicações para o LSM estão voltadas para SOFCs de alta temperatura (HT-SOFCs), operando na faixa de temperatura entre 800 e 1000ºC, na qual sua atividade catalítica se mantém alta, enquanto que o LSCF tem sua aplicação voltada para SOFCs de temperatura intermediária (IT-SOFCs), operando na faixa de temperatura entre 500 e 800ºC.[10,15,29,35,36,38]

A interação direta do cátodo com o material do eletrólito pode promover reações indesejáveis entre íons formadores dos respectivos óxidos. A literatura aponta o problema de incompatibilidade entre composições catódicas contendo lantânio e a composição do eletrólito a base de YSZ, promovendo a formação de compostos prejudiciais para a condutividade dos componentes. Nesse sentido, alguns trabalhos sugerem a inserção de uma camada fina de Céria (CeO_2) na interface eletrólito/eletrodo, evitando contato direto entre eles.[10,15,29,35,36,38]

Estudos recentes mostraram a possibilidade de uma nova composição para produção de cátodos de SOFC. O óxido misto de bário, estrôncio, cobalto e ferro ($Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_3$ - BSCF) surge como composto usado na fabricação de membranas purificadoras de oxigênio, devido a sua alta condutividade iônica pela espécie O^{2-}, contudo, após a descoberta de sua condutividade eletrônica moderada, sua aplicação em IT-SOFCs se tornou um ponto interessante para pesquisas na área de CaC. Como tema deste trabalho, o BSCF será abordado com maiores detalhes mais a frente.[10,17,18,19,35,40]

3.1.4.1.4 Interconectores

É de responsabilidade do interconector a junção entre as células unitárias de CaC, sua principal tarefa compreende a ligação do ânodo de uma célula com o cátodo da célula seguinte, promovendo assim uma sequência de empilhamento em série (stack) para formação de um módulo. Sua função de manter unidas as células unitárias eletricamente pelos polos põe o interconector em condições extremas de operação, tanto em meio redutor, pelo contato com o lado anódico da célula, como em meios oxidantes, pelo contato direto com o cátodo da célula seguinte, levando em conta ainda as altas temperaturas de operação das SOFCs.[35,38]

Para suportar essas condições, um bom interconector precisa satisfazer algumas características fundamentais para sua operação, sendo elas a alta condutividade elétrica, alta estabilidade em meios redutores e oxidantes, alta estabilidade e condutividade térmica, estabilidade estrutural e alta densidade, evitando o contado dos gases presentes nos eletrodos opostos.[35,38]

Os materiais empregados para este tipo de componente devem satisfazer as condições mencionadas acima, sobrando pouca opção como candidato para esta tarefa. Alguns óxidos de terras-raras foram estudados, entretanto, a cromita de lantânio e a cromita de ítrio são as mais apropriadas para fabricação desse tipo de componente. A classe de compostos a base de cromita pode ser trabalhada com a adição de elementos dopantes, buscando maior

estabilização da estrutura do óxido e maior condutividade elétrica e térmica do material. Os elementos cálcio, magnésio, estrôncio, níquel, ferro, cobalto e vanádio podem entrar na estrutura cristalina da cromita de lantânio, agindo como formadores de estruturas eletricamente desestabilizadas e/ou distorcendo a rede cristalina da mesma.[35,38]

A busca por materiais mais acessíveis e economicamente viáveis fez com que a classe das IT-SOFCs tomasse importância dentro do grupo de CaCs de alta temperatura. Sua importância se dá pela possibilidade de emprego de materiais mais baratos e acessíveis industrialmente, o que abre as portas para o uso de ligas metálicas para fabricação de componentes interconectores. O uso de ligas de metais que oxidam em altíssimas temperaturas pode ser uma opção para fabricação de interconectores para IT-SOFCs, incluindo os aços inoxidáveis, quando a temperatura de operação da célula não ultrapassar os 700ºC.[35,38]

3.1.4.1.5 Selantes

A união de células unitárias, feita pelo interconector, tem a função de modular o sistema de CaC, esse sistema envolve a injeção dos gases reagentes em cada eletrodo, não podendo haver vazamento e contato direto entre eles. Como pode ser observado na Figura 3.11, a função do selante envolve a vedação das ligações entre interconectores e células unitárias, impedindo a mistura dos reagentes nos canais de distribuição do stack, evitando assim uma possível explosão devido a reação entre hidrogênio e oxigênio.[35,38]

Os selantes devem garantir a estanqueidade da SOFC e a fixação dos seus componentes entre si. As principais características desse tipo de material devem envolver boa capacidade de isolamento hermético, isolamento elétrico, coeficiente de expansão próximo dos demais materiais empregados nos componentes em contato direto e alta estabilidade térmica em altas temperaturas.[35,38]

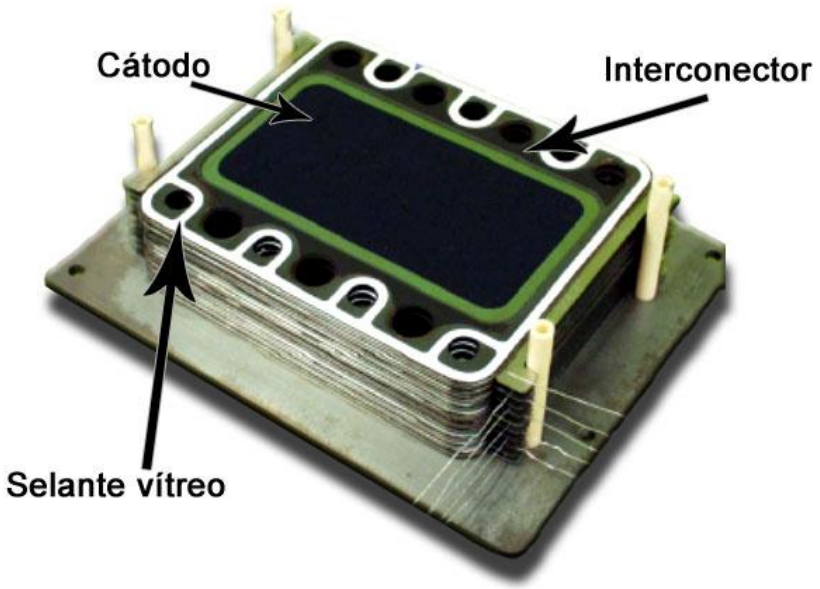


Figura 3.11 - Esquema de distribuição de selante sobre os pontos de contato de um stack de SOFC.

Os materiais inertes mais usados para fabricação de selantes são os vidros e compostos vitrocerâmicos por apresentarem baixa degradação em condições de operação de uma SOFC. Os vidros a base de elementos alcalinos terrosos apresentam propriedades adequadas para aplicação como selantes, contudo, outros óxidos podem ser usados na fabricação do vidro, possibilitando assim o controle de suas propriedades, tais como os silicatos e os borosilicatos alcalinos.[35,38]

3.1.4.2 Configurações geométricas das SOFC

A engenharia de construção de dispositivos como as CaCs envolvem cálculos de área ativa reacional que descrevem a performance de rendimento e conversão termodinâmica do sistema. Pensando nisso, um dos fatores importantes para esse tipo de cálculo baseia-se na geometria de construção das células.[38,43,44,45]

Fatores como distribuição dos gases, distribuição e transferência de calor, área ativa reacional, compactabilidade, entre outros, podem contribuir para

uma melhora no desempenho final de um sistema complexo como o das CaCs. Nesse sentido, as SOFCs possuem configurações diversas em sua geometria de construção, sendo as mais conhecidas: planar quadrada, planar circular (radial) e a tubular. A figura 3.12 apresenta um esquema das principais configurações.[38,43,44,45]

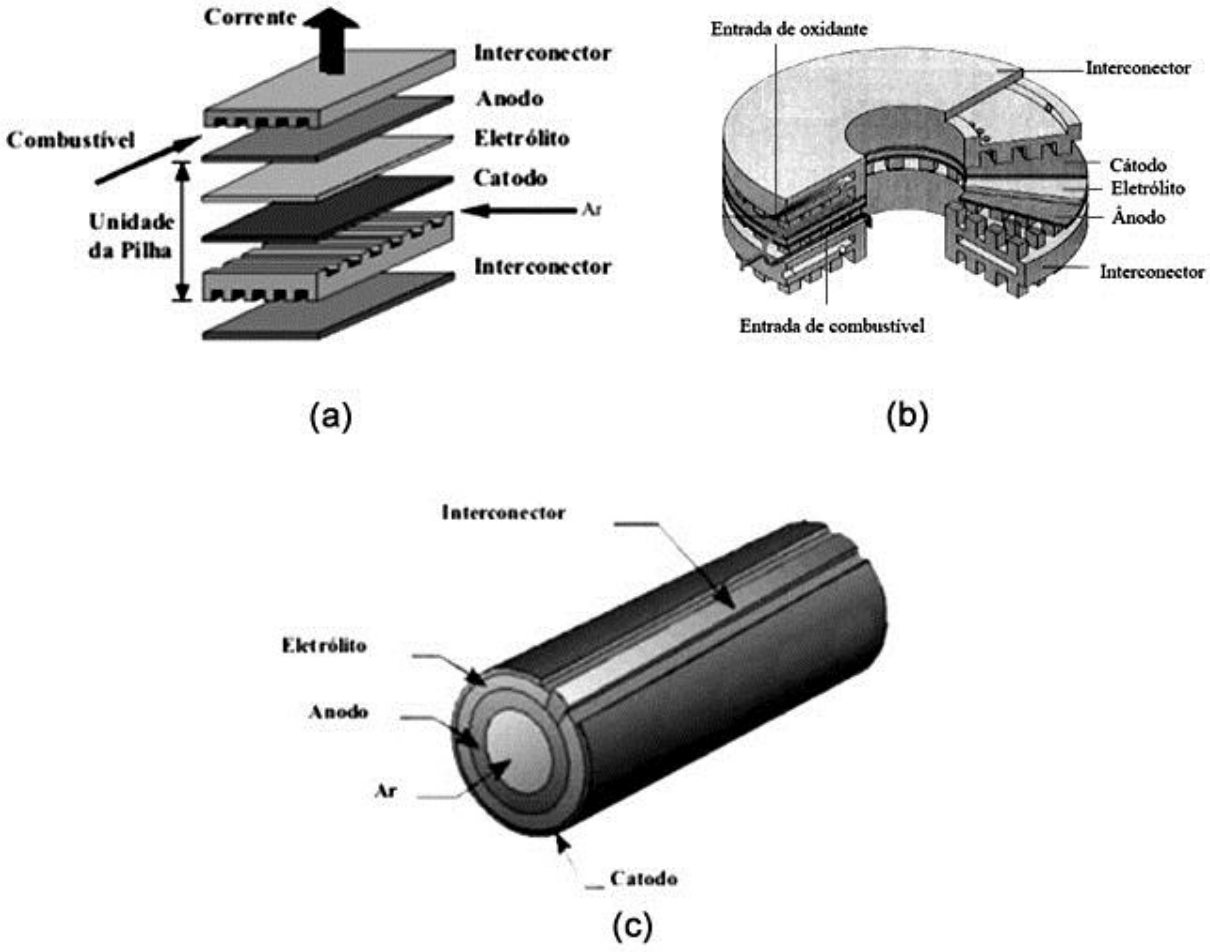


Figura 3.12 - Representação conceitual das configurações de uma CaC: planar quadrada (a), planar circular-radial (b) e tubular (c). Adaptado de (45)

As configurações geométricas planar quadrada e a configuração tubular são as mais fabricadas. A configuração planar ganha atenção pela facilidade de construção dos componentes e empilhamento simples, contudo a configuração tubular sempre apresentou vantagens quanto da sua grande área ativa e aspectos de vedação e empilhamento.[2,38,43,44,45]

3.1.4.3 As Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária – IT-SOFC

A CaC do tipo ITSOFC combina as vantagens da tecnologia desenvolvida com a CaC do tipo SOFC de temperaturas altas (HTSOFCs) para operação em temperaturas intermediárias (500 a 700°C). Componentes cerâmicos são utilizados como eletrodo e eletrólito, pois o carbono não se deposita em material cerâmico e o combustível da célula pode conter hidrocarbonetos e monóxido de carbono.[2,7,10,12,17,46]

Além disso, não existe o problema da corrosão inerente ao eletrólito líquido. O processo interno de reforma é prático em temperaturas acima de 650°C. As principais vantagens da ITSOFC sobre as HTSOFCs na utilização de temperaturas intermediárias são: [2,7,10,12,17,46]

- •Flexibilidade de material: maior variedade de tipos de materiais para fabricação de componentes para operação em temperaturas intermediárias;
- •Menor tempo para atingir a temperatura de operação;
- •Redução quanto aos problemas inerentes à corrosão e fadiga térmica.

A menor temperatura de operação das ITSOFC permite a construção da célula com materiais mais simples, o que representa menor custo de fabricação em relação aos metais mais nobres. As desvantagens dessa tecnologia são a condutividade do eletrólito e a dinâmica e atividade catalítica do eletrodo que diminuem significativamente em temperaturas intermediárias, contudo, materiais alternativos como o LSCF e BSCF, aplicados como cátodo, estão sendo intensamente pesquisados com o objetivo de diminuir ou superar estes problemas.[8,10]

3.1.4.4 O cátodo de uma IT-SOFC

Os componentes de uma CaC apresentam funções específicas, como descrito anteriormente nos itens 3.1.2 e 3.1.4. No decorrer do texto foram mencionadas as principais características do cátodo de uma CaC. Em especial para uma SOFC, os principais materiais usados como base na fabricação deste componente podem ser vistos no item 3.1.4.1.3, contudo algumas características podem sofrer variações na composição e estrutura de um eletrodo de uma CaC, principalmente no que diz respeito a temperatura de operação do dispositivo, nesse caso, a divisão das SOFCs em classes de temperatura alta (HT-SOFC) e intermediária (IT-SOFC) trouxe ao campo de pesquisas a preocupação com a manutenção das propriedades dos materiais usados, priorizando o desempenho do cátodo como eletrodo positivo.

As características de um cátodo de uma IT-SOFCs são basicamente as mesmas para os cátodos das SOFCs, contudo, a evolução dos estudos em materiais proporcionou descobertas na área da eletroquímica desses materiais, permitindo a obtenção de resultados de condutividade iônica e eletrocatalítica semelhantes para temperaturas menores, o que é considerado como um grande atrativo na fabricação desses componentes.

Uma das principais características para o desempenho das SOFCs envolve os mecanismos de redução de oxigênio, descritos como reações eletroquímicas e catalíticas para conversão de moléculas de O_2 a íons O^{2-}. Esse tipo de reação tem forte dependência da estrutura cristalina do material catódico, sendo esta, responsável por permitir o transporte dos íons oxigênio do cátodo ao eletrólito.[10]

As perdas por polarização, associadas aos mecanismos de redução e transporte de oxigênio no eletrodo, são influenciadas pela temperatura de operação da célula e a capacidade de transporte iônico do material pode ser determinada pela presença de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do material. Nesse sentido, os materiais mais utilizados nos cátodos de SOFC variam de acordo com suas propriedades eletroquímicas e catalíticas frente a temperatura de operação desejada.[10]

As pesquisas de Endo et al.(1998)[47] mostraram a importância da área superficial dos materiais LSC e LSM na melhora da performance do cátodo para HT-SOFCs, enquanto que Choi et al.(2007)[48] sugeriam, em seus estudos, cálculos de dinâmica molecular para determinação da atividade catalítica dos mecanismos de redução de oxigênio em compostos de LSM.

A importância da substituição de íons da estrutura original do composto pode trazer melhorias nas propriedades dos cátodos, assim, segundo Ishihara et al. (1994)[49] a possibilidade de dopagem de materiais como o $SrMnO_3$ é uma alternativa para uso do mesmo como cátodo de uma IT-SOFC.

Segundo Kostogloudis et al. (1999)[50], seus estudos de dopagem do $SrMnO_3$ com neodímio (Nd) proporcionaram o controle do coeficiente de expansão térmica (TEC) deste material para próximo de $12{,}3x10^{-6}K^{-1}$, mostrando-se compatível com o eletrólito GDC.

Yue et al. (2008)[51] apresentam resultados de experimentos envolvendo dopagem no sítio B de uma perovskita (ABO_3) a base de $LaSrMnO_{3-d}$ por átomos de escândio (Sc), aumentando a mobilidade iônica do material, contudo, a presença de Sc pode causar problemas de segregação de possíveis fases secundárias de Sc_2O_3 em altas temperaturas.

De acordo com Gu, H. et al. (2008)[52], a dopagem com cobalto (Co) de compostos a base de $Sr_{0,8}Ce_{0,2}MnO_3$, em sítios B da estrutura, pode reduzir em até 20 vezes a resistência a condutividade elétrica deste material a 750ºC, além de sua alta atividade catalítica para reação de redução de oxigênio na mesma temperatura, o que o torna um composto dopado promissor para IT-SOFCs.

Segundo SUN, C. et al. (2009)[10], compostos $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$ (LSCF) apresentam alta condutividade elétrica e coeficiente de auto difusão de oxigênio próximos de $2{,}6x10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$ em temperaturas de 500-800ºC, considerados superiores aos compostos de $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM).

Estudos de dopagem de compostos LSCF indicam a relação direta da dopagem de íons do sítio A por átomos de estrôncio (Sr) com o aumento da condutividade iônica do material, enquanto que a substituição de íons do sítio B por átomos de ferro (Fe) e cobalto (Co) influenciam diretamente no aumento da condutividade eletrônica.[10]

A influência da presença de vacâncias de oxigênio, responsáveis pela condução iônica do LSCF, afetam o coeficiente de expansão térmica TEC do

material. Em suma, a presença do dopante Sr pode aumentar os valores de TEC do composto.[10]

Segundo Mai, A. et al. apud Sun, C. et al. (2009), estudos indicaram que a presença de deficiência no sítio A da estrutura Perovskita do LSCF, em conjunto com uma alta concentração de íons Sr, pode melhorar as propriedades do cátodo como eletrodo de uma IT-SOFC. Apesar de suas propriedades serem favoráveis para operação em temperaturas baixas, autores mencionam a interação química entre elementos do LSCF com a superfície do eletrólito YSZ, considerado o material de melhor performance para SOFCs. O contato direto entre eletrodo e eletrólito, em alta temperatura, pode favorecer reações químicas entre os compostos, formando compostos secundários de menor condutividade, o que prejudicaria o desemprenho da célula.[10]

O estudo de materiais alternativos levou a descoberta do BSCF, um composto usado para fabricação de membranas purificadoras de oxigênio, isso devido a alta permeabilidade de O^{2-} pelo material. O BSCF apresenta uma resistência específica relativamente baixa, em torno de 0,055 $\Omega.cm^2$, em temperatura de operação de 600ºC, se comparado a outros materiais empregados como cátodo de IT-SOFC.[10]

Apesar de sua alta condutividade iônica, o BSCF tem alto coeficiente de expansão térmica (TEC), em torno de $20x10^{-6}.K^{-1}$ entre 50ºC e 1000ºC, o que o torna incompatível com a maioria dos eletrólitos usados, tais como a YSZ que apresenta TEC de aproximadamente $10,5x10^{-6}.K^{-1}$ a 800ºC.[10]

3.2 BSCF

De acordo com alguns autores, a origem do cátodo formado de BSCF provém de um material que dá base para essa composição, um importante composto de estrutura cristalina do tipo perovskita conhecido como $SrCoO_{3-\delta}$. Após algum tempo, aproximadamente 20 anos, Teraoka et. al. (1988) estudaram a permeabilidade de oxigênio nas membranas de $SrCoO_{3-\delta}$ dopadas com outros elementos, relatando a condutividade iônica e eletrônica destes óxidos. Vários

estudos foram feitos com base nessas dopagens e finalmente foi constatado que as vacâncias de oxigênio são adequadas em estruturas que apresentavam dopantes a base de elementos alcalino-terrosos.(53)

A literatura apresenta trabalhos já realizados sobre os materiais catódicos de Cobaltito Férrico de Estrôncio dopado com Bário. Estes trabalhos mostram que o desempenho do referido material catódico, utilizado em CaCs do tipo ITSOFC, depende da sua composição química e da microestrutura do material cerâmico (porosidade, espessura e distribuição do tamanho de grãos). O interesse pelos parâmetros microestruturais está relacionado à determinação da área ativa eletroquimicamente (*Triple Phase Boundary* - TPB), isto é, a região onde o eletrodo, o eletrólito e fase gasosa estão em contato.(16)

Diferentes composições de BSCF foram sintetizadas. Dentre estas, cita-se na literatura o trabalho de Wei et. al. (2006)(54), que obtiveram o $Ba_xSr_{1-x}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\pm\delta}$ com "x" variando entre $0,3<x\leq0,7$, sendo que para $x\leq0,6$ foram obtidos pós com estrutura pseudo-perovskita. As curvas de dilatometria apresentam inflexões entre 350 e 500ºC e o coeficiente de expansão térmica é bem alto entre 50 e 1000ºC, com valores maiores que $20.10^{-6}K^{-1}$, compatível com o coeficiente de expansão da espécie utilizada como eletrólito (GDC ou SDC), concluindo que o $Ba_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\pm\delta}$ é um potencial material para cátodos. Segundo as condições adotadas por estes autores, a condutividade elétrica e o coeficiente de expansão térmica encontrados demonstraram que o material é um cátodo promissor para as CaCs do tipo ITSOFC.(10)

No trabalho de Chen et al. (2007), foi investigada a influência do nível de dopagem de ferro na composição $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ com y variando entre 0 e 1,0. Os resultados mostraram que a composição com y igual a 0,2 apresenta maior atividade eletrocatalítica para a reação de redução do oxigênio.(55)

Fisher et al. (2007) trabalharam com técnicas de simulação molecular para estudar a relação entre a condutividade iônica e a concentração de dopante nos sistemas de fórmula geral $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{2,5}$, onde x e y variaram entre 0 e 1,0. Os resultados publicados por estes autores mencionam o aumento na condutividade iônica do material após dopagem do Sr por Ba.(56)

3.3 Processos de síntese do BSCF

Os processos de síntese que envolve reações químicas permitem o controle da composição estequiométrica, do tamanho das partículas e da distribuição granulométrica, sendo possível assim o controle da microestrutura da cerâmica sinterizada, levando a um corpo cerâmico com propriedades físicas mais reprodutíveis.[17,57]

As características desejáveis em particulados cerâmicos são alta pureza, alta área de superfície específica e inexistência de aglomerados ou contendo aglomerados com baixa resistência mecânica, tal que possam se desintegrar facilmente, por exemplo, durante a compactação e com homogeneidade química em escala molecular, o que é necessário em cerâmicas eletrônicas, nas quais as propriedades são definidas pelas quantidades de óxidos dopantes e em cerâmicas estruturais. Assim, as técnicas químicas são as mais adequadas para se obter esses tipos de materiais.[17,58,59]

Os métodos para obtenção de pós para materiais catódicos podem ser por reação no estado-sólido, método sol-gel, método de co-precipitação, método de síntese hidrotérmica, entre outros. Para obtenção dos pós de BSCF os três métodos mais utilizados são: o método por reação no estado-sólido, método dos citratos modificado e método de complexação dos citratos-EDTA. Cada método tem características exclusivas, sendo estes, responsáveis pela obtenção de materiais com propriedades diferentes, por exemplo, a morfologia, a condutividade, o tamanho dos cristalitos e a microestrutura de superfície.[17,60]

De forma bem resumida são descritos os referidos processos citando as suas rotas.

O Método de reação no estado-sólido consiste na mistura de sais dos metais da composição, posterior aquecimento até a sua temperatura de decomposição para obtenção dos óxidos. Os pós obtidos são misturados, moídos e submetidos a secagem.[17,60]

O Método dos citratos modificado é uma rota de síntese que utiliza nitratos dos metais adicionados a uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido cítrico em proporções definidas. O pH da solução é corrigido para 9 com adição de Hidróxido de Amônio (NH_4OH), a mistura é agitada e aquecida e, após essa

etapa, ocorre a combustão espontânea da solução, resultando no produto final desejado.[17,60]

O Método de complexação por EDTA-Citratos, definido como base para a formulação deste trabalho de mestrado, consiste na dissolução dos sais de nitrato dos metais do composto em uma solução de EDTA dissolvido em NH_4OH. Após esta etapa, é adicionado o ácido cítrico e a mistura então é agitada por 24h. A próxima etapa é aquecer a solução em temperatura de aproximadamente 200ºC até que seja formado um gel com estrutura esponjosa. A possibilidade de controlar os parâmetros de síntese dentro da complexação se torna um atrativo para o método, trazendo para a síntese de particulados maior controle das características do produto obtido.[17,60]

A partir desses três métodos de síntese, os particulados sintetizados são calcinados em temperaturas adequadas para que a reação ocorra e para que a estrutura cristalina seja formada.

3.4. Estrutura Cristalina do tipo Perovskita

A estrutura cristalina do tipo perovskita foi identificada pela primeira vez em materiais ferroelétricos. Muitos compostos ternários de fórmula ABO_3, cujos cátions A e B diferem consideravelmente no tamanho, cristalizam-se em uma estrutura de arranjo cristalino do tipo perovskita. Como se observa na Figura 3.13, a estrutura cristalina pode ser considerada uma estrutura derivada da estrutura cúbica de face centrada (CFC), onde o cátion A, maior, e o oxigênio, formam juntos um reticulado do tipo CFC. O cátion B, menor, ocupa os interstícios octaédricos na disposição do retículo CFC e tem somente átomos de oxigênio como seus vizinhos mais próximos. Sua estrutura é cúbica, contendo três íons diferentes na forma ABO_3. Os átomos A e B representam íons de valências +2 e +4, respectivamente, e o átomo de Oxigênio (O) é representado pelo seu íon de valência -2. Desta forma, a estrutura de ABO_3, em um sentido geral, pode ser imaginada como um retículo cúbico de face centrada (CFC) com os átomos de A nos vértices e os átomos de oxigênio no centro das faces. O átomo de B completa

a estrutura, ficando situado no centro do retículo. O átomo A é o maior dos átomos e aumenta consequentemente o tamanho total da estrutura. Em consequência, há algumas posições mínimas de energia descentralizadas do octaedro original que pode ser ocupado pelo átomo B.[61]

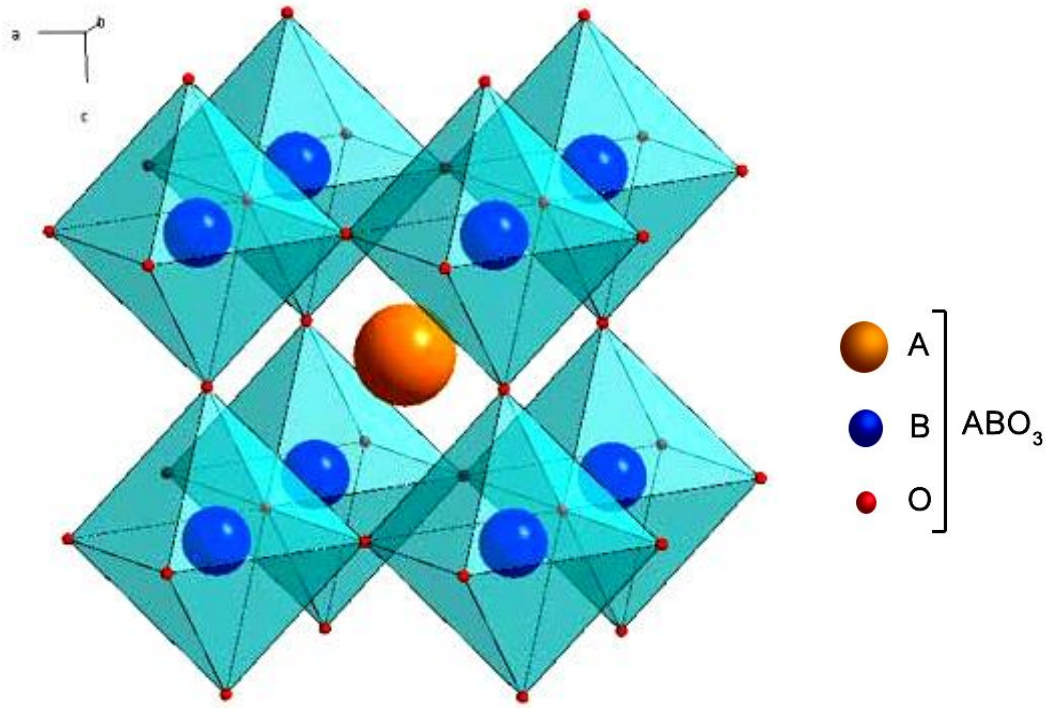


Figura 3.13 - Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo Perovskita (ABO_3). Adaptado de (62)

A família das perovskitas inclui muitos titanatos usados em aplicações eletro-cerâmicas, tais como o $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ (que recebe o nome do mineral perovskita), $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, incluindo zirconatos tais como $PbZrO_3$, $BaZrO_3$, e inúmeros outros compostos como $LaGaO_3$, $LaAlO_3$, $KNbO_3$ e $LaCrO_3$.[61]

Existem materiais como o cromito de lantânio ($LaCrO_3$) que apresentam uma estrutura cristalina considerada pseudo-perovskita ou perovskita distorcida. Quando atinge uma temperatura situada na faixa de 200 a 260°C sofre uma transformação cristalográfica passando de ortorrômbica a romboédrica, com consequente alteração de volume. Abaixo da temperatura de transformação, ela é considerada uma perovskita com estrutura ortorrômbica distorcida e acima desta temperatura sua estrutura é considerada romboédrica distorcida.[61]

3.5. Calcinação

Dentre os processos de tratamento térmico pelos quais os particulados são submetidos, a calcinação como parte da rota de síntese de óxidos é considerada a etapa de conversão e eliminação de substâncias consideradas contaminantes para o produto final.[26]

A calcinação é uma técnica que utiliza alta temperatura para promover a decomposição de elementos como carbonatos, nitratos, cloretos entre outros íons, liberando o cátion de interesse na amostra ou ainda, promover a oxidação desses cátions, convertendo-os a óxidos, de acordo com fenômenos verificados pelo Diagrama de Richardson – Ellingham, que estabelece a espontaneidade e consequente estabilidade dos óxidos formados.[26]

O processo de calcinação tem por finalidade completar o processo de síntese de particulados óxidos, eliminando substâncias de pouco interesse no material, inclusive carbono residual de origem dos reagentes usados como matéria prima na execução da síntese, além de ser a etapa de principal importância na formação de alta cristalinidade e consequente crescimento de partículas da amostra.[26]

Esse procedimento é realizado em fornos de alta temperatura (resistivos ou a base de óleo aquecido), conhecidos como forno do tipo mufla. As amostras, particulados devidamente desaglomerados, são levadas em suportes refratários cerâmicos, como cadinhos a base de alumina, evitando contaminação da amostra por elementos do suporte. As temperaturas de operação podem variar entre 700 – 1100ºC dependendo do material a ser calcinado.[26]

3.6. Sinterização

O processo de sinterização é considerado um tratamento térmico que envolve vários mecanismos de difusão e transporte de massa no processamento

cerâmico, promovendo a coalescência de partículas de um compactado de pós.[26,63]

Mecanismos ativados termicamente são os responsáveis por iniciar o processo de sinterização, a alta temperatura contribui na espontaneidade de reações, sendo a principal responsável pela cinética desses mecanismos. Outra característica que determina a existência de processos de sinterização envolve o transporte de massa mantido por mecanismos de difusão, vistos na figura 3.14.

Figura 3.14 - Mecanismos de transporte de massa entre partículas esféricas durante a sinterização em fase sólida. Adaptado de (64)

As etapas do processo de sinterização envolvem três estágios básicos que podem ser governados por mecanismos diversos de acordo com cada sistema. O primeiro estágio do processo de sinterização (Figura 3.15) envolve a acomodação das partículas e início da formação de ligações entre as áreas de contato das mesmas, processo conhecido como formação de pescoços. A quantidade de poros (espaços vazios entre partículas) se mantém constante.[26,63]

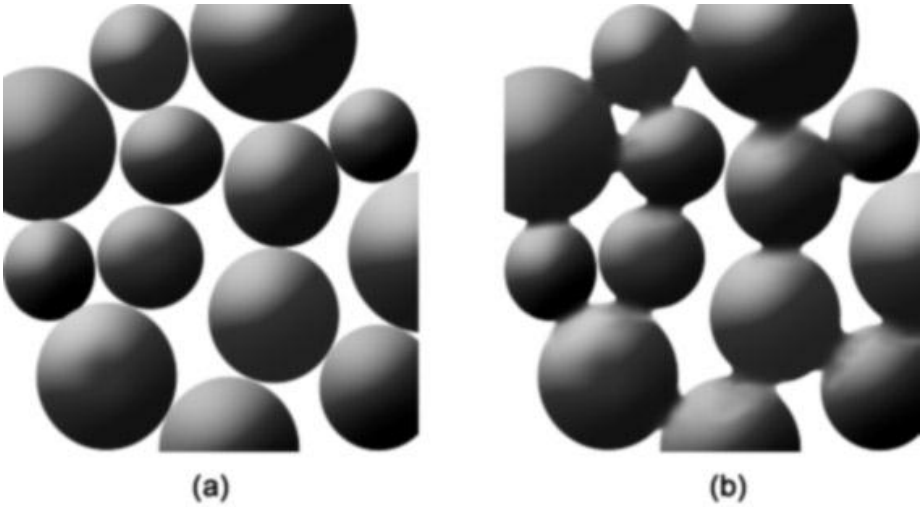


Figura 3.15 - Estágio inicial de sinterização: acomodação das partículas (a), início da formação de pescoços entre partículas (b).

Com o aumento da temperatura e consequente fornecimento de energia para o processo de formação de pescoços, a sinterização atinge o segundo estágio em função do tempo decorrente do processo. Neste estágio a formação de pescoços ocorre com maior transferência de massa, promovendo consequente aumento de volume das ligações e redução do espaçamento entre os centros de massa das partículas primárias, dando origem os chamados grãos. Neste estágio a quantidade de espaços entre as partículas diminui consequentemente a porosidade é reduzida pelo deslocamento de massa para os espaços livres.[26,63]

Por fim, o estágio de consolidação do processo de sinterização envolve completa definição de grãos e seu crescimento, por consumo de grãos menores, reduz de forma expressiva o volume de poros fechados restantes nos contornos de grão, chamados poros intergranulares. O controle desta etapa tem influência direta nos mecanismos de mobilidade de poros. O crescimento rápido de grãos pode impedir a expulsão dos poros menores da estrutura, resultando em poros intragranulares isolados.[26,63]

Os mecanismos de sinterização têm por finalidade reduzir a energia livre total do sistema, provocando diminuição de área superficial e aumento da resistência mecânica do corpo sinterizado.[26,63]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

O presente trabalho baseia-se na síntese e caracterização do BSCF, obtido pelo método de síntese em fase líquida, denominado Método de complexação por EDTA-Citratos, cujos reagentes utilizados nas reações envolvidas na síntese podem ser vistos na tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese de BSCF pelo Método de Complexação EDTA-Citratos.

Composto	Fórmula Molecular	Pureza	Marca
Nitrato de Bário	$Ba(NO_3)_2$	> 99%	Aldrich
Nitrato de Estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	> 99%	Aldrich
Nitrato de Cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	> 99%	Aldrich
Nitrato de Ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_2.9H_2O$	> 99%	Aldrich
Ácido Etilenodiamino tetra-acético (EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	99,998%	Aldrich
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	P.A.	Merck
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	99,98%	Merck
Ácido Nítrico	HNO_3	99,95%	Merck
Água destilada	H_2O	Não determinada	Laboratório IPEN

4.2 Procedimentos experimentais

Os particulados de BSCF foram obtidos pelo método indicado acima, variando – se parâmetros de síntese para obtenção de propriedades adequadas do material em questão como cátodo das *ITSOFCs*. Tais parâmetros foram estudados adotando os seguintes procedimentos experimentais: a) síntese de BSCF, com pH fixo em 6,0 sem e com moagem em moinho de alta energia por 2 e 4h, variação na temperatura de calcinação em 700, 800 e 900ºC; b) síntese de

BSCF, com variação de pH em 2,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 8,0 com temperatura de calcinação de 900ºC; c) tratamento térmico dos particulados obtidos no item (a) sem moagem, variando a temperatura de sinterização em 1000, 1050 e 1100ºC por 1h, 2h e 4h; d) tratamento térmico dos particulados obtidos pelo item (b), com temperatura de sinterização em 1000ºC por 1h.

De acordo com os procedimentos descritos acima, segue a descrição dos procedimentos de síntese, calcinação e sinterização dos particulados.

4.2.1 Síntese via Método de Complexação por EDTA-Citratos.

Os métodos de síntese do BSCF são baseados nas reações de estado sólido e reações em fase líquida. A reação em fase líquida adotada neste trabalho para sintetizar o BSCF (Figura 4.1) envolveu processos de complexação em que agentes quelantes[4] atraem os íons metálicos presentes na solução precursora, método este conhecido como método de complexação por EDTA-Citratos.

A rota de síntese escolhida para obtenção dos particulados oferece suas vantagens em relação a demais rotas por sua característica única de homogeneização dos cátions de interesse presentes em uma solução precursora. O método de complexação (Figura 4.1) envolve primeiramente a medição mássica dos reagentes de interesse, no caso, os sais de nitrato dos respectivos cátions (Figura 4.2), em proporções estequiométricas para a síntese do $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$, os agente complexantes EDTA e ácido cítrico, na proporção de (40:60) em massa, além de quantidade suficiente de hidróxido de amônio e ácido nítrico para o controle do pH após a mistura dos reagentes.

[4] Agentes quelantes e/ou complexantes são substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas que possuem em sua estrutura átomos como o oxigênio, enxofre, nitrogênio etc, com pares eletrônicos não compartilhados. Esses compostos apresentam geometria molecular favorável à formação de sítios de interação com íons metálicos atraídos por forças eletrostáticas.(65)

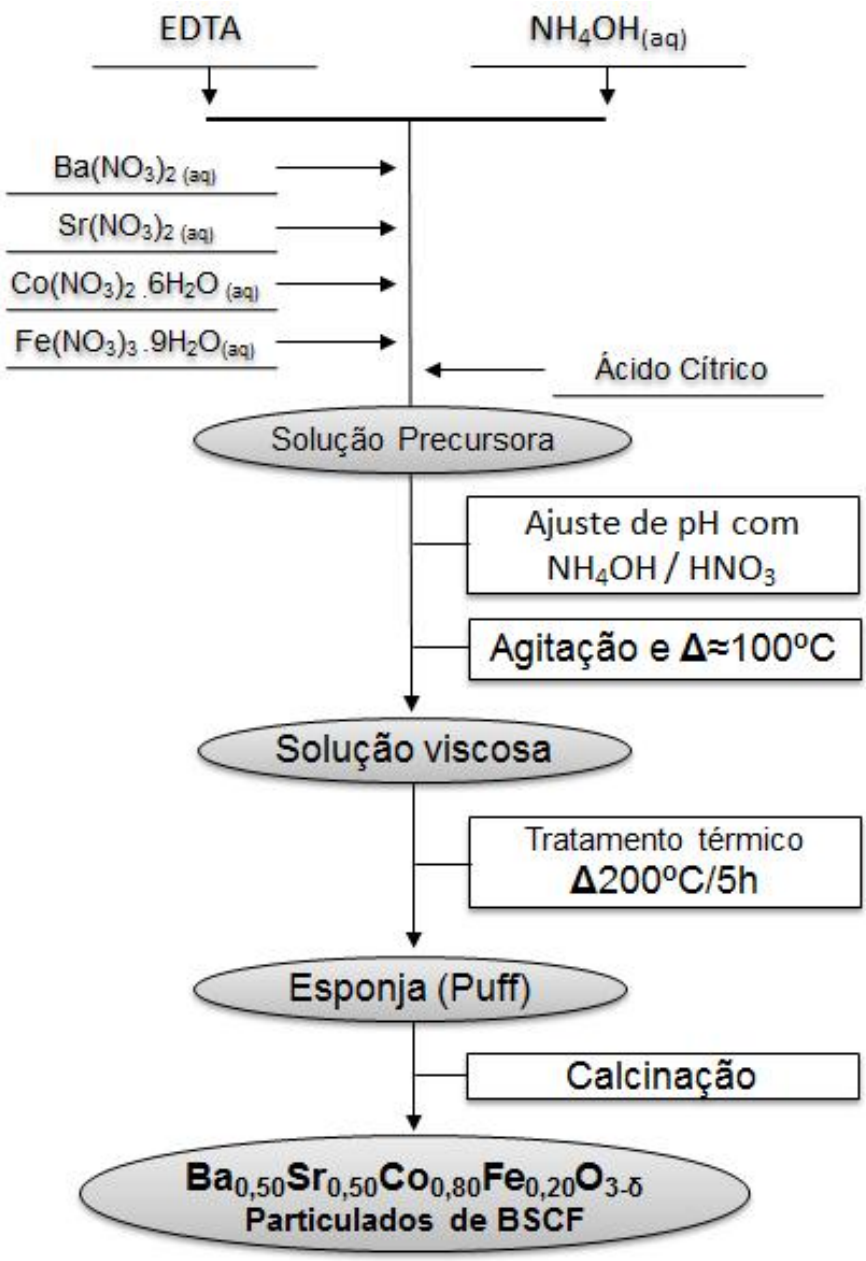


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de síntese via Método Citratos-EDTA para obtenção de particulados de BSCF.

Primeiramente, toma-se a parte de EDTA em um béquer, acrescentando solução de hidróxido de amônio suficiente para dissolução completa do material particulado. Em seguida, acrescentaram-se os sais de nitrato em água, suficiente para dissolução completa dos mesmos, atentando para a necessidade de aquecimento da solução com nitrato de bário, devido ao seu baixo produto de solubilidade em temperatura ambiente. Após o preparo dos reagentes, acrescentou-se o as soluções de nitrato à solução de EDTA+NH_4OH,

sob agitação constante. Em seguida adicionou-se a solução de ácido cítrico até a completa mistura do sistema.

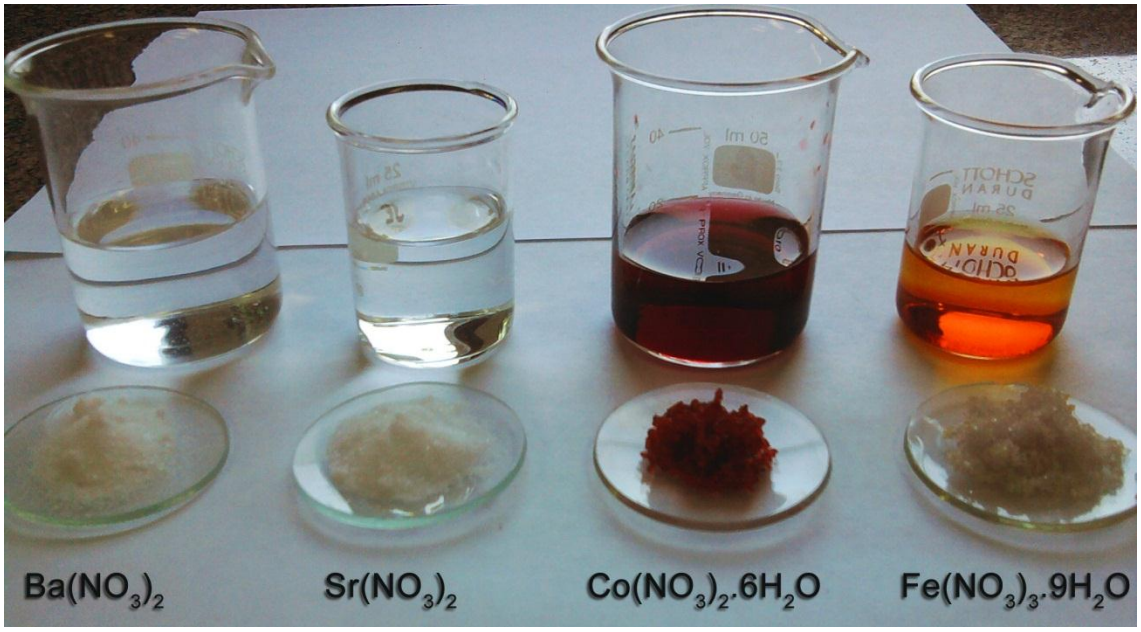


Figura 4.2 – Sais de nitrato de bário, estrôncio, cobalto e ferro e suas respectivas soluções aquosas.

A necessidade de controle do pH da solução precursora é de fundamental, visto a influência do mesmo no processo de síntese, devido a variações nas propriedades de complexação dos agentes usados.[17,66] Nesse sentido, após a mistura dos reagentes, o uso de um pHmetro com eletrodo de vidro para meio aquoso se fez necessário para o controle do pH da solução. Quando houve variação, o pH foi corrigido com hidróxido de amônio caso o meio fosse ácido, ou, com ácido nítrico caso o meio fosse básico, dependendo do valor de pH escolhido como padrão para a reação.

Após a correção do valor de pH, a solução passou a ser aquecida, sob constante agitação, até a temperatura limite de sua pressão de vapor, em torno de 100ºC, até a evaporação da água presente na solução e posterior formação de uma fase gel, pouco viscosa e de tom escuro, como pode ser visto na figura 4.3.

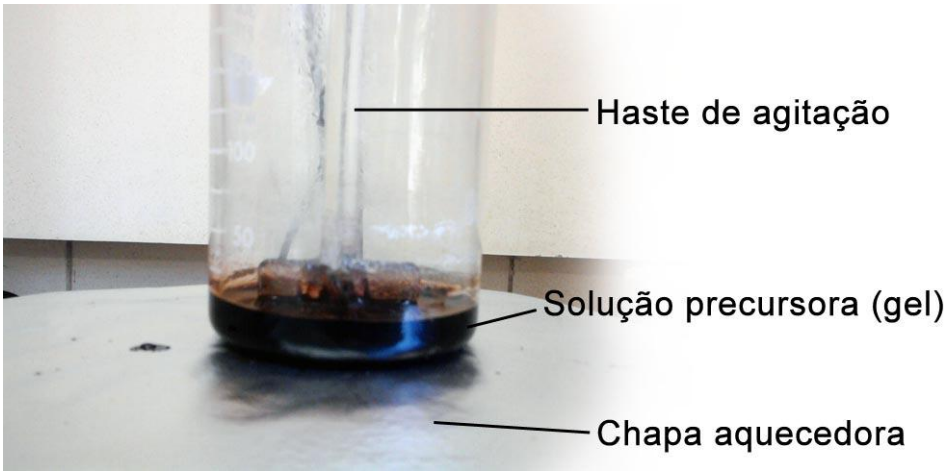


Figura 4.3 - Conjunto de agitação e aquecimento da solução precursora da síntese de complexação por EDTA-Citratos.

Com o aquecimento em chapa térmica, o volume da solução diminuiu consideravelmente, resultando num gel de baixa viscosidade e de coloração marrom avermelhado. Essa mistura então foi levada a um forno do tipo mufla, pré-aquecido em 100ºC, para pré-tratamento térmico. Após a transferência do béquer para o forno, sua programação foi alterada para atingir a temperatura de 200ºC, e assim a mistura permaneceu por 5 horas. O resultado foi uma estrutura porosa, chamada de esponja, de volume maior que sua mistura de origem, devido a reações de liberação de gases (NO_x e CO_2) pela queima de parte dos compostos orgânicos e dos nitratos presentes no meio reacional, como pode ser visto na figura 4.4.

(a) (b) (c)

Figura 4.4 - Sequência de preparação do material particulado BSCF, indicando a) a solução viscosa (gel) antes do pré-tratamento térmico, b) o béquer com estrutura porosa após pré-tratamento térmico a 200ºC por 5h e c) a esponja antes da desaglomeração.

Após a obtenção da esponja, o material foi então desaglomerado com a ajuda de um gral e pistilo de ágata, para reduzir seu tamanho e formar um material particulado que foi posteriormente levado ao forno do tipo mufla para etapa de calcinação.

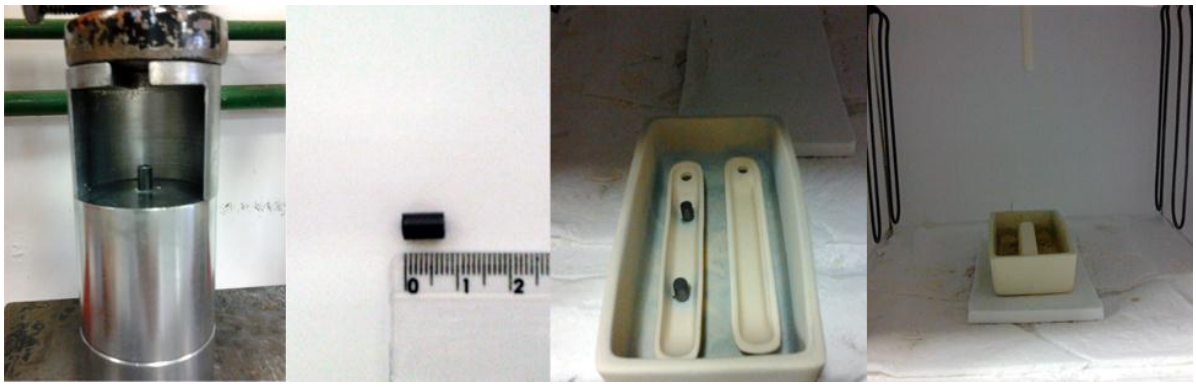
4.2.2. Caracterização dos particulados

Os particulados de BSCF, não calcinados, foram analisados por **Análise Termogravimétrica (ATG)** para a verificação da perda de massa em função da temperatura (*TGA50H, Shimadzu*), com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} em fluxo de ar sintético. O material calcinado foi analisado, quanto a sua cristalinidade e formação da fase cúbica do tipo Perovskita, em um equipamento de **Difração de Raios X (DRX)**, marca RIGAKU®, modelo MULTIFLEX, utilizando radiação KαCu (1,54178 Á), na faixa angular (2θ) de 10° a 90°, com passo de 0,02°/min. Os estudos por refinamento pelo método de Rietveld foram realizados com dados de DRX coletados utilizando radiação KαCu (1,54178 Á), na faixa angular (2θ) de 10° a 90°, com passo de 0,02° e 0,18 s/passo. A estequiometria do elemento oxigênio na estrutura do material calcinado a 900ºC foi analisada e calculada via Refinamento pelo Método de Rietveld, pela análise de **Difração de Nêutrons (DN)** realizada no difratômetro de nêutrons AURORA[66], mediante controle de varredura em 0,02°/min, na faixa angular (2θ) de 10° a 130°, com comprimento de onda (λ) de 1,4119 Å. A técnica de **Fluorescência de Raios X (FRX)** com energia dispersiva foi usada para a identificação da composição química dos particulados de BSCF (*EDX720, Shimadzu*). O estudo do efeito da variação de pH do meio foi feito pela identificação de compostos orgânicos nos particulados após calcinação. Para tanto foi usada a técnica de **Espectroscopia de Infravermelho** com acessório para Refletância Total Atenuada (ATR) de cristal de germânio, da marca (*MB-SERIES, BOMEM*). A morfologia dos particulados foi estudada pela análise por **Microscopia Eletrônica de Varredura** com canhão com emissão de efeito de campo (MEV-FEG), (PHILIPS®, modelo XL30), com o objetivo de observar os

aglomerados. Os particulados foram submetidos à análise de densidade real por **Picnometria utilizando gás Hélio** (*1330 Micromeritics*); análise de **Distribuição granulométrica** em um granulômetro da marca CILAS® *granulometer Micrometrics*, modelo 1064, dispersos com Pirofosfato de Sódio aquoso, em ultrassom, durante 1 minuto; e análise de área de superfície específica, obtida por **Adsorção Gasosa de Nitrogênio (B.E.T.)**, marca Quanta Chroma, modelo NOVA-1200, e a determinação de **Teor de carbono residual** foi realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho (*CS400, LECO*).

4.2.3. Conformação e sinterização das cerâmicas

Os particulados de BSCF obtidos pela rota descrita no item 4.2.1 foram conformados por prensagem uniaxial (250 MPa) em matriz de punção duplo, com diâmetros de 5 mm e 10 mm. Os corpos de prova extraídos da matriz de 5 mm foram avaliados por análise dilatométrica para o acompanhamento da cinética e determinação da temperatura de sinterização, seguindo as demais amostras para a etapa de sinterização em forno do tipo mufla com controle de tempo e temperatura (Figura 4.5).



a b c d

Figura 4.5 - Sequência de conformação e sinterização dos corpos de prova de BSCF, a) matriz em aço inox para prensagem uniaxial, b) pastilha de BSCF após prensagem, c) posição das pastilhas dentro dos cadinhos para sinterização, d) posição do cadinho dentro do forno caixa.

Na Figura 4.6 é mostrado o fluxograma das etapas de conformação e sinterização do BSCF.

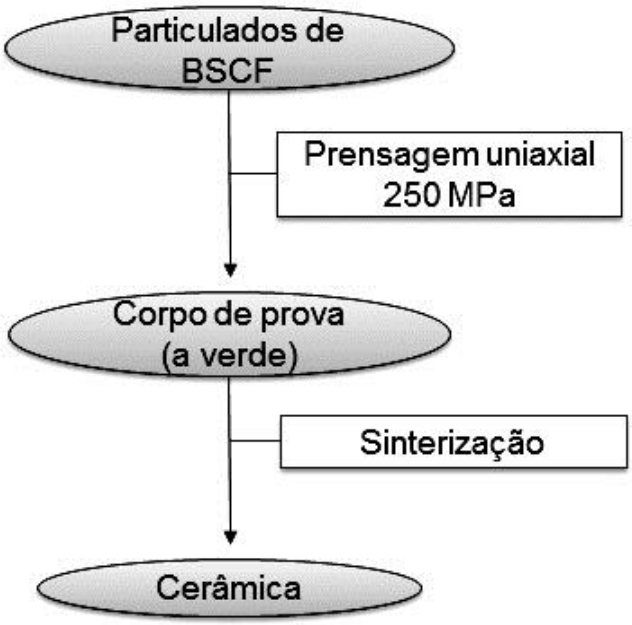


Figura 4.6 - Fluxograma do processo de conformação e sinterização das amostras de BSCF.

A etapa de sinterização dos corpos de prova foi realizada em condições determinadas previamente pela análise dilatométrica realizada nos corpos de prova não queimados (a verde), concentrando-se nas seguintes condições experimentais:

I) Sinterização a 1000ºC por 1h
II) Sinterização a 1000ºC por 2h
III) Sinterização a 1000ºC por 4h
IV) Sinterização a 1050ºC por 1h
V) Sinterização a 1050ºC por 2h
VI) Sinterização a 1050ºC por 4h
VII) Sinterização a 1100ºC por 1h
VIII) Sinterização a 1100ºC por 2h
IX) Sinterização a 1100ºC por 4h

Das condições de sinterização, temos graficamente (figura 4.7):

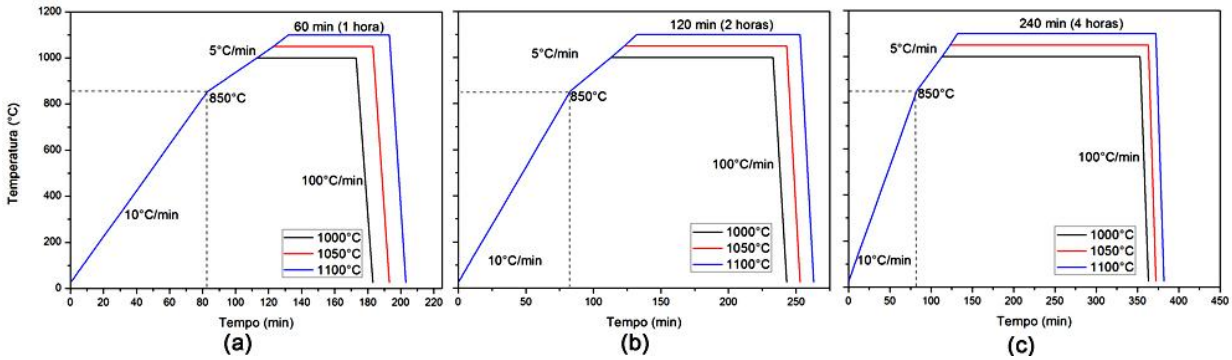


Figura 4.7 - Ilustração das condições de sinterização dos corpos cerâmicos: I, IV, VII (a); II, V, VIII (b) e III, VI, IX (c).

As condições de sinterização têm grande importância para a correta formação do corpo cerâmico durante a sinterização, visto que as taxas de aquecimento devem ser compatíveis com cada etapa de sinterização, facilitando e fornecendo energia para os fenômenos de difusão e acomodação que ocorrem entre partículas e grãos da estrutura do material compactado.

4.2.4. Caracterização das cerâmicas

As pastilhas foram sinterizadas e analisadas quanto a sua cristalinidade e presença de fases secundárias pela análise de difração de raios X. Foi realizada a análise de retração linear em função da temperatura em um dilatômetro da marca (*DIL402E*, *Netzch),* na faixa de temperatura de 25 a 1000°C, num patamar de 2h ao ar, com taxa de aquecimento de 2°C.min^{-1} e resfriamento de 10°C.min^{-1}. As densidades aparentes, avaliadas pelo princípio de imersão em água (*Arquimedes)*, necessárias para os cálculos de porosidade das amostras, foram obtidas usando uma balança analítica, com acessório para medição de densidade aparente, da marca (*Shimadzu, AX200*). As cerâmicas fraturadas foram analisadas por M.E.V. para observação do tamanho e distribuição dos poros após a sinterização e distribuição de grãos na estrutura. Amostras retangulares foram avaliadas quanto às suas propriedades elétricas em função da

temperatura de operação. Essa análise descreveu o comportamento resistivo da amostra pela técnica de medição de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC.

4.3 Técnicas de caracterização

Neste tópico, pretende-se dar uma breve descrição dos princípios de funcionamento e dados obtidos pelas técnicas de caracterização mais importantes usadas no desenvolvimento deste trabalho.

Análise Termogravimétrica (ATG)

Dentro da classe de análises envolvendo uso de temperatura, a análise termogravimétrica (TG) tem seu papel no sentido de auxiliar na determinação da cinética de reações de sólidos, incluindo processos desorção, oxidação e decomposição da amostra. Fenômenos de reação de decomposição e oxidação envolvem ganho ou perda de massa em eventos térmicos, o que permite o uso de uma balança analítica para medição dessa variação de massa no decorrer de um processo de aquecimento da amostra.[69,70,71]

A análise termogravimétrica dinâmica avalia a mudança de massa do composto durante aquecimento controlado de um forno acoplado a balança, medindo assim a relação de variação de massa pelo tempo envolvido no aquecimento. Pode-se avaliar também a variação de massa da amostra sob temperatura fixa, em um determinado intervalo de tempo. Nesse caso a técnica é conhecida como termogravimetria isotérmica.[69,70,71]

A análise de curvas de TG pode descrever muitos processos de reação que estão ocorrendo na amostra em uma determinada temperatura, sempre relacionando esses processos com a variação de massa da mesma. Para melhor visualização das variações mais significativas durante uma curva de TG, é importante analisar a primeira derivada da mesma, podendo assim visualizar fenômenos não vistos na curva original.[69,70,71]

Análise exploratória calorimétrica diferencial (DSC)

O estudo de materiais em altas temperaturas envolve conhecimento de seus respectivos processos térmicos e, nesse caso, das reações endotérmica e exotérmicas provocadas pelas transformações dos compostos presentes na amostra. A análise exploratória calorimétrica diferencial tem por objetivo fornecer dados de fluxo de calor da amostra a ser analisada, em comparação com algum material de referência, que pode ser alumina ou mesmo o suporte vazio.[69,71]

As amostras são aquecidas por uma resistência e dois cadinhos são postos sobre uma placa de material condutor para avaliar sua temperatura mediante fluxo de energia entre os cadinhos. Caso a amostra analisada absorva mais calor que a referência, teremos um fluxo de calor maior voltado para a amostra, levando o equipamento a produzir um sinal elétrico na forma de potencial, correspondente à temperatura da amostra. Caso a amostra libere calor, num processo exotérmico, por equilíbrio, essa energia passará para a base metálica, produzindo outro potencial elétrico que também será registrado pelo sistema eletrônico do equipamento. Sendo assim, a variação de entalpia dos processos termoquímicos da amostra será registrada com precisão de 1-2%.[69,71]

Esse tipo de análise exibe resultados importantes para o entendimento de processos termoquímicos que envolvem desde capacidade calorífica, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa, transições vítrea e de fases, até mesmo temperatura e taxas de cristalização.[69,71]

Os processos físicos e químicos mais estudados em compostos com a técnica de DSC envolvem características únicas de variação de entalpia, sendo alguns endotérmicos, quando exigem calor de fonte externa para ocorrer, normalmente definidos como processos não espontâneos, e existem processos exotérmicos, quando há liberação de energia na forma de calor, pelo composto para o meio externo, responsável pela origem de reações espontâneas. Segue abaixo a Tabela 4.2 com os principais processos físicos e químicos e suas características de variação de entalpia.[69,71]

Tabela 4.2 - Características de variação de entalpia de processos físicos e químicos durante aquecimento.[71]

	Processo	Fenômeno Endotérmico	Fenômeno Exotérmico
Físico	Adsorção		X
	Absorção	X	
	Cristalização		X
	Fusão	X	
	Transição cristalina	X	X
	Dessorsão	X	
	Vaporização	X	
Químico	Combustão		X
	Decomposição	X	X
	Degradação oxidativa		X
	Desidratação	X	
	Oxidação		X
	Polimerização		X
	Redução		X

Difratometria de raios X

Dentre as técnicas de caracterização, a importância de se conhecer a forma como os átomos de um determinado material estão dispostos faz parte da base para avaliação de uma série de propriedades referente àquela determinada distribuição. Para chegarmos nessa profundidade de observação microestrutural, a técnica de difratometria de raios X (DRX) é capaz de fornecer as ferramentas necessárias para realizar esta tarefa.[72,73,74]

A difração de raios X é um fenômeno promovido pela interação da radiação eletromagnética, de faixas de comprimento de onda característicos para os raios X, sobre a estrutura atômica do material de estudo, seja ele amorfo ou cristalino. A geração de raios X acontece num tubo de alto vácuo, onde ocorre a aceleração de elétrons contra um alvo metálico (cobre, molibdênio, etc) (Figura 4.8) e o resultado da interação elétron-átomo (alvo). O deslocamento dos elétrons

mais internos do átomo do alvo promove a transição de elétrons de camadas mais externas da eletrosfera, liberando energia na forma de fótons característicos de raios X.[72,73,74]

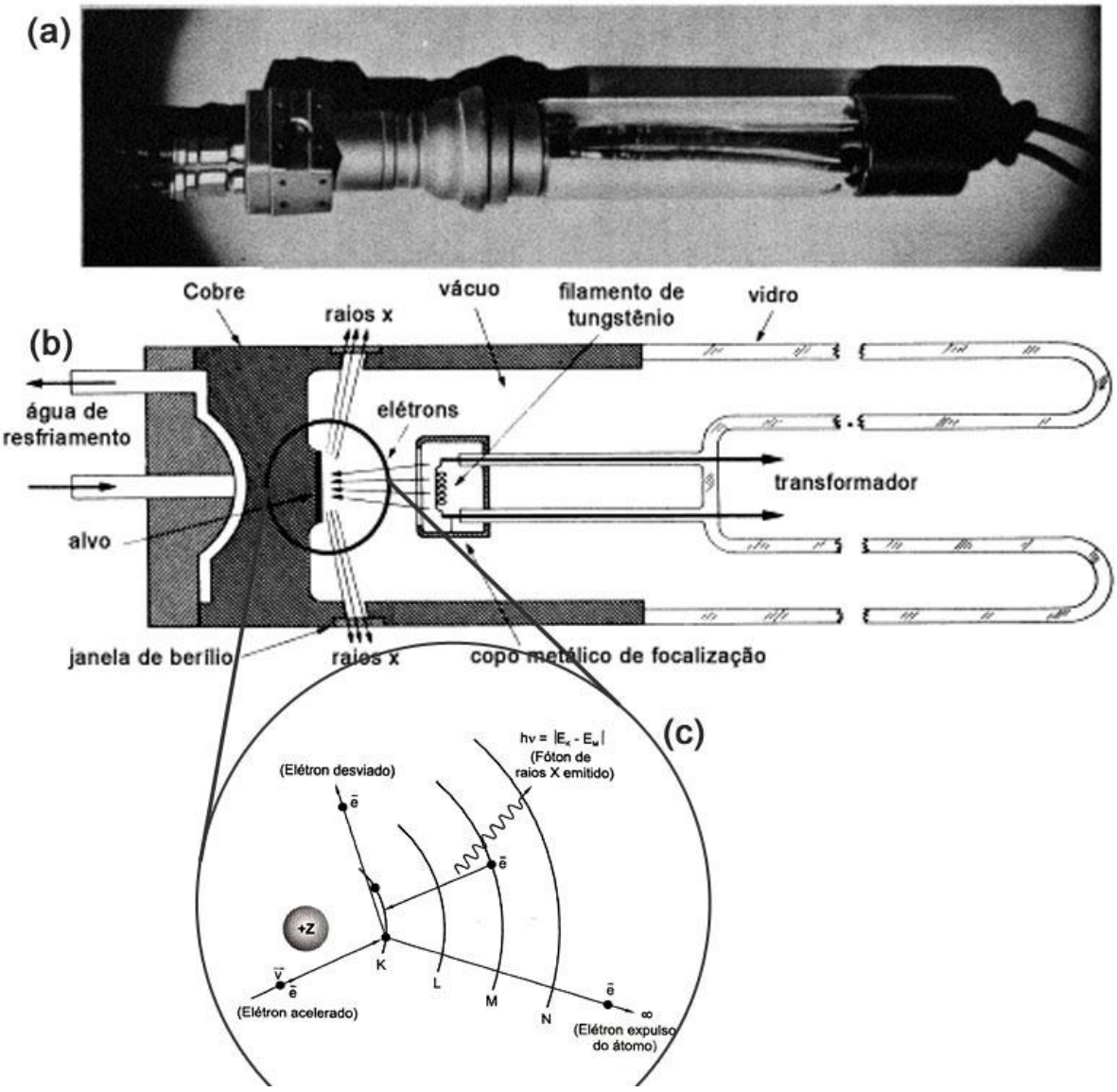


Figura 4.8 - Esquema de geração de raios X: (a) foto de um tubo de raios X; (b) representação esquemática de um tubo de raios X e seus principais componentes; (c) emissão de fótons pela interação de elétrons incidentes sobre um átomo de um elemento metálico. Adaptado de (73,74)

A incidência de feixes de raios X sobre a superfície de um material pode proporcionar interferência construtiva das ondas eletromagnéticas, pela eletrosfera dos átomos da amostra, e consequentemente, provocar difração das

mesmas, dando origem aos feixes difratados que serão contabilizados por um detector em um equipamento chamado difratômetro.[72,73,74]

Na figura 4.9 podemos observar um esquema de interação da radiação eletromagnética de raios X incidente com os átomos de um material cristalino com planos (hkl), com distância interplanar d_{hkl}.

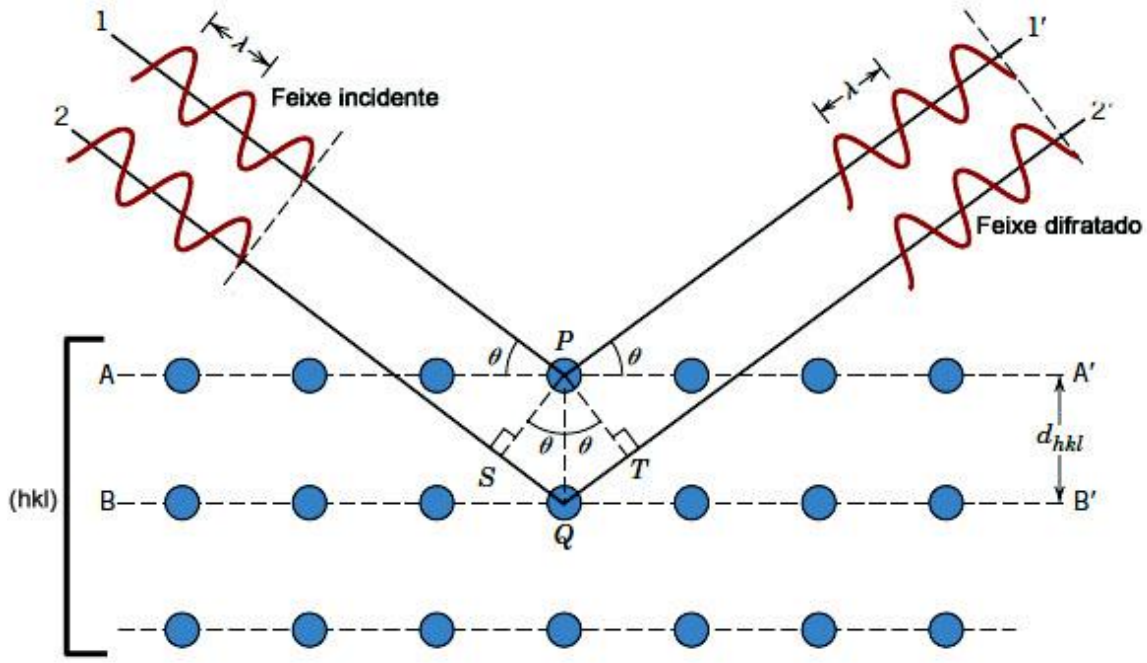


Figura 4.9 - Representação esquemática da interação de feixes de raios X com planos A e B de um material cristalino, promovendo sua difração. Adaptado de (75).

De acordo com a geometria da rede dos planos cristalinos atingidos pelos feixes incidentes, existe uma relação entre o comprimento de onda (λ) incidente e a distância interplanar d_{hkl}, sob um ângulo θ na superfície do plano. Essa relação é expressa pela equação 20.[72,73,74]

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\text{sen}(\theta) \qquad (20)$$

onde n são números inteiros, representando a ordem de difração, λ é o comprimento de onda incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios X.[72,73,74]

Essa relação geométrica favorece a formação de difração dos os raios X usados na técnica, essa relação é chamada de Lei de Bragg. Ainda assim, ela não é o fator único que garante a ocorrência do fenômeno mencionado. Apesar de importante, as demais condições a serem satisfeitas para que ocorra o fenômeno de difração em planos (hkl) não serão discutidos neste trabalho.[72,73,74]

A seguir, satisfazendo as condições de Bragg, o feixe incidente difrata, a presença de feixes difratados chegando ao detector é medida por unidade de tempo, em segundos, o que gera um número de contagens para um determinado tempo e em um determinado ângulo. A varredura da superfície da amostra é feita em ângulos θ, o que chamamos de ângulo de Bragg, enquanto que o registro feito no equipamento define o ângulo de difração, dado em 2θ. Sempre que o feixe sofrer difração em algum ângulo 2θ, o equipamento registrará o número de contagens naquele ângulo (contagens por segundo – cps), criando assim um pico em um difratograma, característico de determinado plano cristalino presente naqueles ângulos específicos, como pode ser visto na figura 4.10.[72,73,74,76]

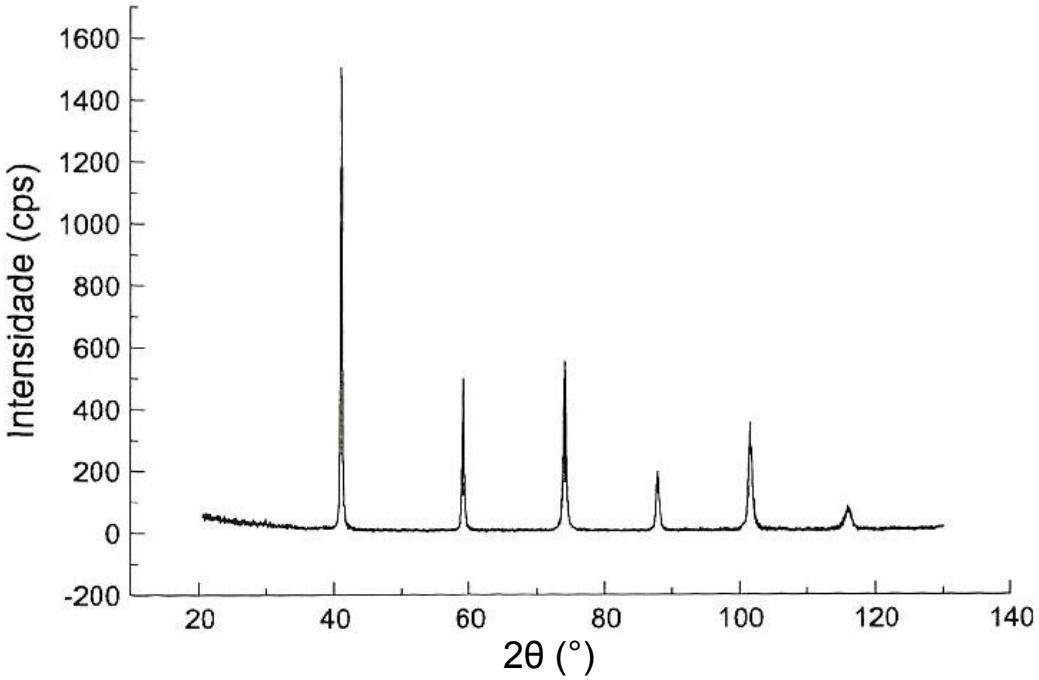


Figura 4.10 - Modelo de difratograma do metal molibdênio.[74]

Vários materiais apresentam a mesma rede cristalina, sendo os átomos presentes nessas estruturas variados de acordo com cada composto. A presença de uma mesma estrutura cristalina pode gerar picos de difração em planos

semelhantes para estes materiais, contudo, a presença de átomos (íons) diferentes, com tamanhos distintos, irá diferir no espaçamento entre esses picos (ângulos de difração), quando os espectros forem comparados.[72,73,74,76]

O estudo dos materiais, baseado na técnica de difração pode ocorrer pela comparação entre o espectro de difração obtido pelo seu material de estudo com padrões de espectros já registrados. A verificação das características entre os espectros da amostra e o padrão, tais como ângulo de difração, largura do pico a meia altura, espaçamento e quantidade de picos é fundamental para identificação do composto presente na amostra, seja ela pura ou uma mistura. Cada composição de uma mistura apresenta estruturas cristalinas diferentes, o que promoverá picos de difração diferentes, assim, a identificação de cada composto, chamado de fase, pode também ser feita mediante a comparação com os padrões de referência já conhecidos.[72,73,74,76]

Esses padrões são publicados em diversos trabalhos científicos e sua base de dados é encontrada num sistema chamado ICDD, do inglês *International Center for Diffraction Data*, agrupado em bancos de dados conhecidos como PDF, antigamente conhecido como fichas JCPDS. A ficha e o espectro padrão para o composto BSCF podem ser vistos no ANEXO A do trabalho.

Difração de Nêutrons

Tratando ainda do estudo microestrutural dos materiais, outra técnica que pode ser usada para dar informações da ordenação atômica em um determinado composto é a Difração de Nêutrons (DN).

A difração de nêutrons tem seu princípio baseado no fenômeno de difração, assim como a difração de raios X, contudo, no lugar de ondas eletromagnéticas, temos o uso de nêutrons incidentes, provenientes de reações de fissão em um reator nuclear. Apesar do uso de partículas (nêutrons), segundo a teoria de dualidade onda-partícula de Broglie, nêutrons também apresentam propriedades de onda, podendo assim seguir as leis de espalhamento e difração de Bragg.[72,73,77]

A interação entre nêutrons com a matéria acontece não pela eletrosfera do átomo da amostra, como é o caso da difração de raios X, mas pelo núcleo do átomo. Os nêutrons incidentes sofrem difração pela interação com o núcleo dos átomos dos planos cristalinos de uma amostra.[72,73,77]

O uso da difração de nêutrons tem sua importância em investigações de materiais formados por átomos leves (de menor número atômico), devido a maior sensibilidade desta técnica nesses casos, em comparação com a difração de raios X. Pode também ser usado para investigação da variação isotópica em amostras, estudo de momento magnético numa determinada estrutura, entre outras aplicações[68,72,73,77]

Os resultados obtidos por esta técnica são coletados e registrados como um espectro de difração de raios X, indicando os ângulos de difração 2θ nas abcissas e as intensidades dadas pela contagem de nêutrons nas ordenadas.[68,72]

Fluorescência de raios X

O estudo de composição química de um determinado material pode ser realizado pela técnica de fluorescência de raios X, esse tipo de caracterização é denominado análise elementar, devido à capacidade de identificação dos elementos químicos presentes na composição da amostra.[76,78]

A importância da confirmação da composição da amostra tem relação com as possíveis alterações de propriedade do material na presença de possíveis elementos contaminantes, que podem promover reações indesejáveis e até mesmo defeitos estruturais na rede cristalina do composto. A verificação estequiométrica também deve ser levada em conta quando a formação da estrutura desejada depende da razão entre os elementos inseridos na reação.[76,78]

O princípio de funcionamento da fluorescência de raios X (Figura 4.11) baseia-se na interação da radiação com os orbitais eletrônicos dos átomos da amostra. Os elétrons presentes nos orbitais mais próximos do núcleo sofrem excitação pela alta frequência da radiação incidente e são ejetados da sua

camada. Com esse desequilíbrio eletrônico, algum elétron de uma camada mais externa perde energia e decai para a camada de onde o primeiro elétron se ejetou, esse mecanismo de decaimento acontece devido à liberação de energia do elétron mais externo. A energia liberada por esse elétron, para promover seu decaimento é caracterizado por ondas eletromagnéticas de raios X característicos da amostra. Esses raios X liberados são conhecidos como fluorescência, sendo posteriormente detectado e analisado para dar informações sobre o átomo que o originou.[76,78]

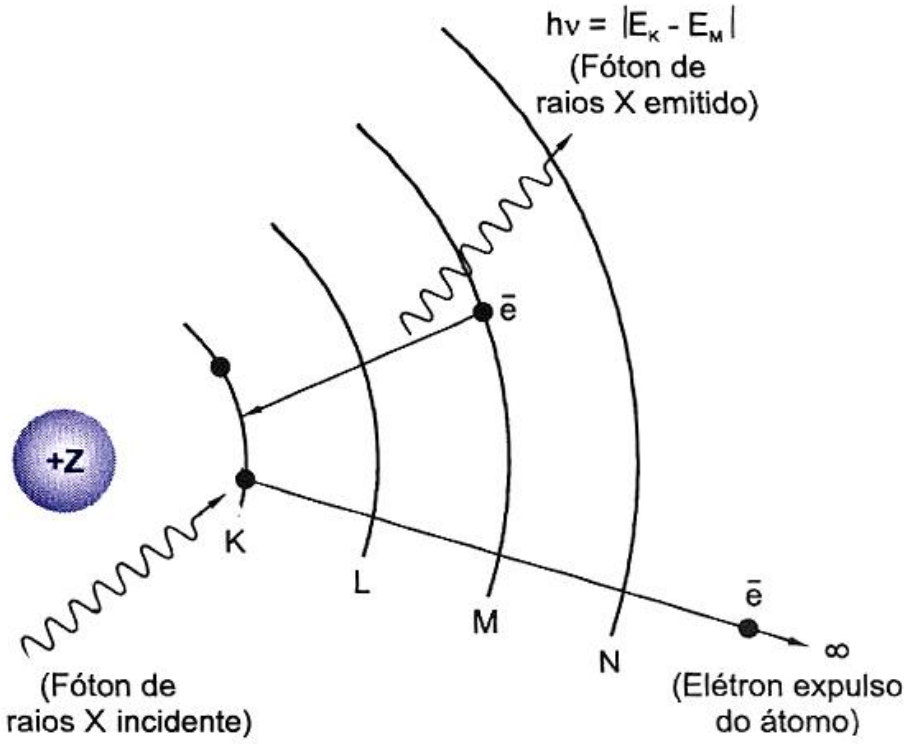


Figura 4.11 - Mecanismo de formação de fluorescência de raios X. Adaptado de (74)

As formas de análise utilizando a técnica de fluorescência de raios X podem variar entre as configurações a) análise qualitativa, na qual é possível trabalhar apenas com a identificação dos elementos presentes na amostra; b) análise quantitativa, na qual é possível quantificar determinados elementos de interesse. Os dados quantitativos podem ser emitidos em % em massa, % atômica ou ainda em ppm.[76,78]

Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

O método de síntese usado na obtenção dos particulados de BSCF, nas quais as reações em fase líquida acontecem na presença de agentes orgânicos, podem dar origem a determinados contaminantes no produto final. O estudo de tais compostos orgânicos e suas variações durante o processo de síntese e tratamentos térmicos deve ser levado em conta para garantir a estabilidade final da composição desejada. Para isso, uma técnica capaz de analisar esses orgânicos justifica a importância dada à etapa de controle da síntese, tornando a espectroscopia uma das técnicas utilizadas durante a caracterização e avaliação de rotas de síntese e produtos finais.[76,78-81]

A espectroscopia vibracional baseia-se no estudo de transições vibracionais entre átomos que compõe uma molécula. As moléculas apresentam modos vibracionais que se alteram de acordo com a geometria molecular e o tipo de átomo envolvido na ligação química, sendo analogamente comparada a um sistema de oscilador harmônico.[82] A interação da radiação infravermelha pode fornecer energia para os modos vibracionais da molécula, sendo assim a energia da radiação acaba absorvida pela estrutura que apresenta configuração eletrônica mais adequada para a frequência da radiação usada. A espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) é uma classe de espectroscopia vibracional, sendo a espectroscopia Raman outra técnica dentre as conhecidas.[76,78-82]

A espectroscopia no infravermelho é comumente usada na identificação de compostos orgânicos (grupos funcionais e ligações químicas), como também pode ser usada para estudar ligações em compostos inorgânicos como óxidos com elementos metálicos. A configuração dos momentos de dipolo de uma molécula está relacionada com as ligações presentes na mesma e a eletronegatividade dos átomos constituintes. Essa configuração resulta num sistema que apresenta modos de vibração com energia específica, servindo como uma espécie de marcador para aquela estrutura, como uma identificação única.[76,78-81]

A energia de absorção gerada pelos modos vibracionais de uma determinada molécula, seja ele por torção ou estiramento, é subtraída da intensidade total da radiação incidida sobre a amostra, gerando um espectro de

absorção específico do composto para as moléculas/grupos funcionais/ligações presentes na amostra, em função do número de onda da radiação usada.[76,78-81]

Como a interação da radiação é o fator primordial para este tipo de técnica, é importante que as condições ópticas da amostra sejam favoráveis para interação com o feixe incidente. Muitos casos em que envolvem a análise de material opaco, sua característica não translúcida pode dificultar a passagem da radiação e consequentemente inviabilizar a medição do feixe após interação com a matéria. Nesse sentido, as análises por transmitância são pouco indicadas.

Em contra partida, as análises por absorbância são mais eficazes, porém outro problema pode trazer incertezas nas medições, por exemplo, em amostras de coloração escura (preto), que tendem a absorver toda radiação incidida no material.[76,78-81]

Para os casos em que as amostras são opacas e tendem a absorver toda a radiação incidida, podemos usar no equipamento de espectrofotômetro de infravermelho um acessório conhecido como ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*, uma forma de eliminar a radiação de fundo provocada pela absorção da radiação na amostra. Em um ATR temos o feixe incidente sendo direcionado para um cristal, normalmente de germânio. A amostra é posta sobre a superfície do cristal e a radiação que atingir a interface cristal/amostra será parte absorvida e parte refletida, assim a atenuação da radiação incidente pode facilitar a detecção da energia absorvida pela amostra devido às interações já mencionadas anteriormente.[78]

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização de um determinado material pode ser feita pela observação da sua microestrutura, morfologia e composição, para isso o uso de equipamentos que permitam uma visualização em escala microscópica faz parte das técnicas de caracterização estudadas neste trabalho.[72,76,78]

Qualquer material apresenta propriedades físicas e químicas inerentes às características da sua formação, isso se dá pela evolução da microestrutura formada por mecanismos específicos de ordenação atômica. Quando há

alterações, variações e interferências, essa microestrutura pode apresentar defeitos e assim promover trincas, segregação, tensões etc.[72,76,78]

A importância de se conhecer esses parâmetros faz com que o uso de microscópios potentes se torne fundamental para uma avaliação adequada das propriedades da amostra. Nesse sentido, as técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura (M.E.V.) e eletrônica de transmissão (M.E.T.) são amplamente utilizadas.[72,76,78]

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual um feixe de elétrons é produzido em um canhão de alta voltagem, acelerados por diferença de potencial dentro da coluna enquanto lentes magnéticas focalizam e convergem o feixe para a superfície da amostra centralizada abaixo da coluna, em uma câmara isolada de baixa pressão, como pode ser visto na figura 4.12.[72,76,78]

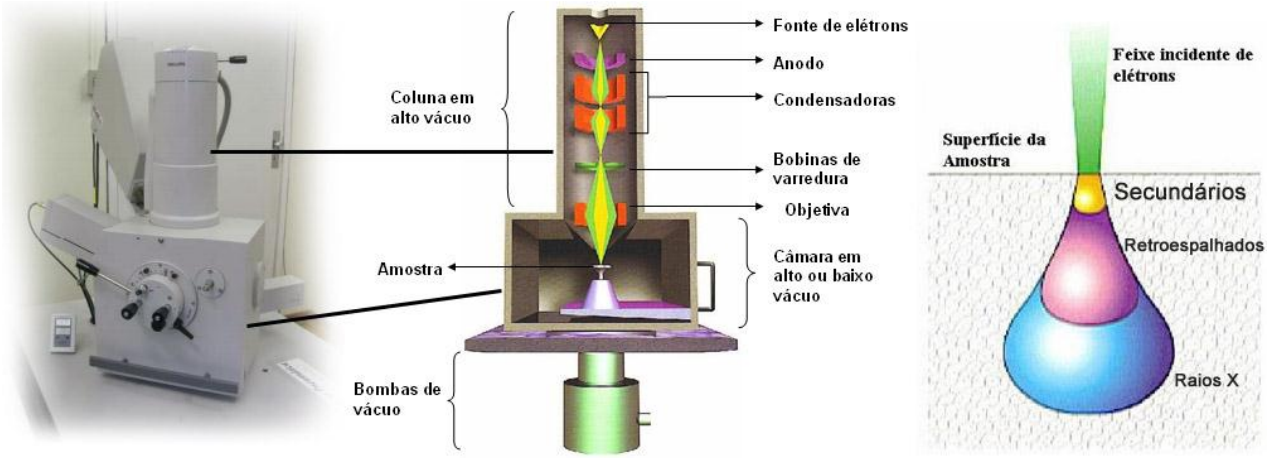


Figura 4.12 - Representação dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura e a profundidade e interação dos elétrons com a amostra. Adaptado de (83)

A interação dos elétrons direcionados para a amostra apresenta características de escape e profundidade (Fig. 4.12) que podem ser divididas em três classes principais usadas na detecção em um MEV: elétrons secundários, responsáveis pelo detalhamento superficial da amostra, com boa resolução e capacidade de magnificação de até 600.000 vezes; elétrons retroespalhados, lançados por colisões elásticas na amostra, capazes de dar informação sobre diferença de composição atômica em áreas heterogêneas delimitadas, com baixa resolução em magnificações de até 10.000 vezes; e os raios X característicos, capazes de fornecer informações de composição elementar na área analisada,

sendo detectados por um detector específico, conhecido como EDS (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva), instalado na câmara de baixa pressão.[72,76,78]

Picnometria de Gás

A técnica de picnometria de gás é comumente utilizada para determinação de densidade real de materiais sólidos com porosidade. A densidade, definida pela relação entre massa e volume passa a ser calculada pela variação de pressão numa câmera de volume definido contendo a amostra.[84]

O uso de gás facilita a penetração do fluido pelos poros (abertos) do material, cobrindo todo o volume sem material. O hélio, por ser uma molécula pequena, apresenta maior facilidade de permeação pela estrutura das partículas, possibilitando isolar apenas o material denso, com exceção dos poros isolados que não são alcançados pelo fluxo de gás.[84]

O picnômetro de gás é formado por duas câmaras de volume conhecido. Em uma delas é posto o material a ser medido e na outra, conhecida como câmara de expansão, permanece vazia, apenas com a pressão atmosférica. As câmaras são isoladas por uma válvula e a câmara com o material é preenchida com gás hélio sob pressão, volume e temperatura definidas, ao abrir a válvula que separa as câmaras, o gás preenche o volume da câmara vazia e a pressão total do sistema se ajusta. Assumindo uma condição ideal para o gás, seguindo as Leis dos Gases ideais, com o volume total calculado, subtraindo o volume injetado de gás, obtém-se apenas o volume da amostra. Esse cálculo é feito automaticamente pelo software do equipamento.[84]

Distribuição granulométrica (CILAS)

Existem várias técnicas capazes de medir o tamanho médio de partículas de uma população amostral. Há técnicas manuais para isso, como o uso de peneiras, e há técnicas automáticas como o uso de um equipamento

chamado granulômetro da marca CILAS, que trabalha com a análise de espalhamento de feixe de laser.[85-87]

A técnica mais utilizada atualmente é conhecida como Método de espalhamento de luz laser, ou Método de Fraunhofer. Essa técnica envolve o uso de um feixe de laser He-Ne colimado. O feixe é direcionado por um caminho óptico preenchido com algum fluido seco ou úmido, seja o ar, água ou álcool, por onde é disperso o material a ser analisado. No caso, materiais particulados com boa “molhabilidade” pelo fluido, garantirá sua boa dispersão, evitando assim a formação de aglomerados que podem ser interpretados como partículas de tamanho maior.[85-87]

Segundo o método de espalhamento, o feixe ao atingir as partículas dispersas no meio, sofrerá espalhamento por difração, refração ou reflexão. Então os feixes espalhados são detectados e analisados para obter o cálculo da distribuição volumétrica das partículas com as quais eles interagiram. Todo cálculo de espalhamento é feito considerando partículas esféricas.[85-87]

A importância da caracterização do tamanho médio de partículas está relacionada com as propriedades dos corpos conformados pelas partículas, fatores como compactabilidade, densificação e cinética e mecanismos de sinterização são afetados pela ordem de grandeza das partículas de origem.[85-87]

Área de superfície específica (B.E.T.)

O processamento de corpos rígidos a partir de particulados requer cuidados que vão desde as técnicas de conformação, tamanho e área de superfície das partículas até o uso ou não de aditivos de sinterização. Esses aspectos estão interligados e influenciam fortemente no comportamento do produto final. Com isso, o estudo das partículas, obtidas por uma determinada rota de síntese, deve ser avaliado quanto a sua área de superfície específica, o que significa que a medida mencionada trata-se da área de contato em todas as partículas de uma determinada quantidade de amostra, dada em gramas.[76-78]

A técnica de adsorção gasosa, estudada e desenvolvida pelos cientistas BRUNAUER, EMMETT e TELLER, atualmente conhecida como B.E.T., baseia-se na medição da quantidade volumétrica de um gás, chamado adsorbato,

sobre a superfície das partículas de uma determinada quantidade mássica de amostra, chamada de adsorvente.[76,78]

O nitrogênio é o gás mais comumente utilizado para realizar essas medidas. O material a ser analisado é secado e colocado em um ambiente sob pressão negativa para eliminar possíveis contaminantes previamente adsorvidos na superfície das partículas. Posteriormente a amostra é pesada e posta em um bulbo de vidro de volume definido. Nesse bulbo, a temperatura é mantida negativa e constante, todo o ar de dentro o bulbo é retirado e uma quantidade de gás nitrogênio é inserida no ambiente com a amostra, após algum tempo o equipamento avalia o quanto de gás ficou adsorvido na amostra levando em conta que a mesma é formada por partículas esféricas. Uma curva de adsorção é criada pelo equipamento, que irá calcular a área de superfície específica da amostra, ou seja, a área específica em (m^2) por grama de material.[76,78]

Por esta técnica também é possível avaliar o tamanho médio das partículas, levando em conta sua geometria esférica. A equação 21 mostra a relação entre a área de superfície específica e o tamanho das partículas.[26]

$$D = 6 / (\rho_t \, . \, S) \qquad (21)$$

Onde:

D = diâmetro médio da partícula (μm)
ρ_t = densidade teórica do material (g/cm^3)
S = área de superfície específica do material (m^2/g)

Determinação de Carbono (LECO)

A rota de síntese escolhida para obtenção dos particulados a serem caracterizados neste trabalho envolve um processo de síntese com uso de compostos orgânicos que devem ser eliminados nas etapas de tratamento térmico. A presença de carbono residual no produto da síntese pode comprometer as propriedades de interesse do óxido.

A análise da quantidade de carbono presente nos particulados, após a calcinação, foi determinada pela técnica de análise elementar, utilizando um analisador de Carbono/Enxofre da marca LECO, modelo CS-400.

Este tipo de equipamento, acoplado a um forno de radiofrequência, faz uso de radiação infravermelho para determinar, por absorção de radiação, a presença de carbono e enxofre nos gases liberados durante a combustão da amostra analisada.[88]

Análises termomecânicas

O comportamento dimensional de qualquer material apresenta influência de acordo com a variação de temperatura da sua estrutura, a importância do estudo de fenômenos de dilatação e contração térmica está relacionada com fatores como alteração de volume, resistência mecânica, formação de tensões e até propagação de trincas por ciclagem térmica.[69]

Toda estrutura sólida consiste de agrupamentos atômicos (arranjo atômico) distanciados por ligações químicas e intermoleculares. A vibração atômica/molecular na estrutura dos materiais é influenciada pela energia fornecida ou retirada do sistema na forma de calor. Quanto maior a energia transferida ao sistema, maior será o grau de vibração que os átomos assumirão, consequentemente, maior será a distância entre eles. Esse tipo de comportamento reflete em proporções macroscópicas, alterando o tamanho do material.[69,90]

Em caso de variação no tamanho do corpo estudado, devido a temperatura, o fenômeno termomecânico é chamado de termodilatação, dentro dessa definição, podemos ter dilatação em 1 dimensão, conhecida como dilatação linear, podemos observar dilatação em 2 dimensões, conhecida como dilatação superficial, e temos a dilatação em 3 dimensões, conhecida como dilatação volumétrica.[69,75,90]

As análises termomecânicas são realizadas num equipamento conhecido como TMA, que dispõe de um medidor de deslocamento e um forno acoplado, a amostra então é posicionada sobre a ponta do medidor (*probe*) e uma programação de temperatura é acionada no software para simulação das

condições requeridas para o estudo. O esquema de um TMA pode ser visto na figura 4.13.[69]

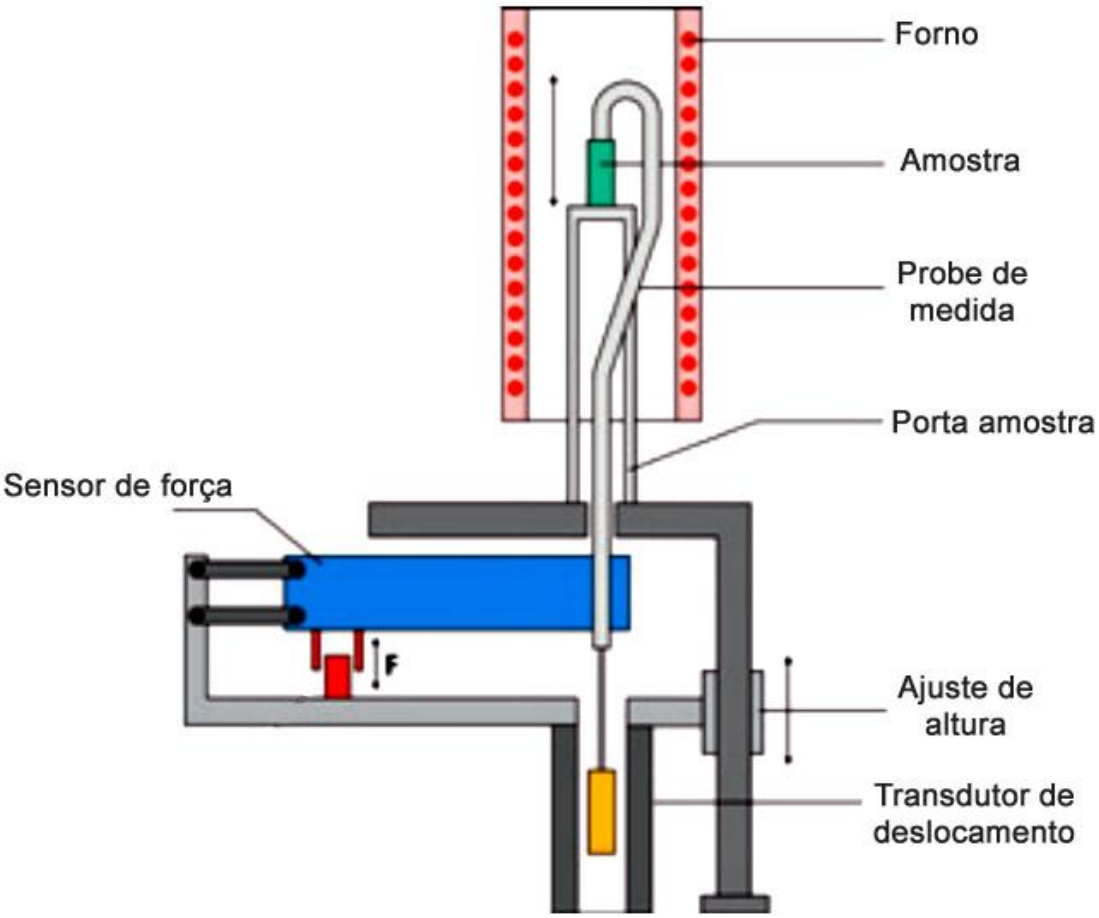


Figura 4.13 - Esquema de um analisador TMA e seus componentes. Adaptado de [89].

Nos estudos termomecânicos de corpos cerâmicos, a termodilatometria tem seu papel na avaliação da contração linear de corpos de prova não queimados (a verde), simulando o comportamento e cinética de fenômenos de difusão durante a sinterização do mesmo, podendo determinar características importantes como ponto de fusão.[69]

A análise de expansão térmica, como parte dos estudos termomecânicos, tem sua importância na definição de dilatação linear de corpos cerâmicos já sinterizados, simulando seu comportamento de expansão devido às altas temperaturas. A curva resultante de uma análise de expansão pode ser usada para calcular o coeficiente de expansão térmica do material (do inglês, *Thermal Expansion Coefficient* - TEC).[69]

Densidade da cerâmica

Os corpos cerâmicos, após tratamento térmico, apresentam densificação característica do processo de sinterização utilizado, sendo importante a avaliação da densidade nessas condições.

A medida de densidade de corpos de prova sinterizados pode ser classificada em densidade geométrica e densidade aparente. A densidade geométrica é calculada pela relação apresentada na equação 22, onde a forma geométrica cilíndrica do corpo de prova é levada em conta como um corpo totalmente denso.

$$\rho_g = m / v_c \qquad (22)$$

onde:

ρ_g = densidade geométrica (g/cm^3)

m = massa do corpo de prova (g)

v_c = volume do corpo de prova cilíndrico (cm^3)

Os corpos de prova sinterizados, quando não apresentam densificação completa, que é muito difícil de ser conseguida na maioria dos materiais, apresentam espaços vazios na sua estrutura, que conhecemos como porosidade. A medida de densidade de corpos porosos, quando os mesmos são poros abertos, pode ser medida pelo método de imersão em água, conhecido como Método de Arquimedes, onde a relação massa/volume é medida com a amostra imersa em um fluido.

A densidade aparente possibilita a medida da relação entre massa e volume de um determinado corpo, não levando em consideração o volume ocupado pelos poros abertos, aproximando a medida de densidade aparente da densidade real do material que compõe a estrutura do corpo cerâmico. Sendo assim, a medida de densidade aparente é feita tomando a massa do corpo de prova imerso em água, a massa do corpo seco e massa do corpo úmido. A relação apresentada pela equação 23 mostra o cálculo da densidade aparente.

$$\rho_A = (m_s \cdot \rho_L) / (m_u - m_i) \quad (23)$$

onde:

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3)

m_s = massa do corpo seco (g)

ρ_L = densidade do líquido usado (água), na temperatura ambiente (g/cm^3)

m_u = massa do corpo úmido (g)

m_i = massa do corpo imerso (g)

A diferença entre a massa medida de uma amostra seca e a massa medida de uma amostra submersa é igual à massa de água deslocada pela amostra. A densidade da água, definida pela temperatura da água, permite o cálculo do volume de água deslocado. O volume de água deslocado por uma amostra é exatamente igual ao volume aparente da amostra. A massa de uma amostra seca dividido pelo seu volume aparente (o volume de água deslocado pela amostra submersa) produz a sua densidade aparente.

O volume da amostra, de uma medição de volume aparente, inclui o volume da amostra mais o volume de toda a porosidade fechada dentro da amostra. Como não há canais para conectar a superfície da amostra com os poros fechados, o líquido não pode preencher esses poros. Mas o fluido pode entrar e preencher os poros abertos, que são poros internos ligados por canais para as superfícies externas. Por esta razão, poros abertos não são fazem parte do volume aparente medido.

A função entre a densidade real, obtida na ficha cristalográfica do composto, ou por picnometria de gás, e a densidade aparente, obtida pela técnica de imersão pode nos dar a informação da quantidade de porosidade (%) no material. A equação 24 apresenta a fórmula para o cálculo da porosidade.

$$P = ([\rho_t - \rho_A] / \rho_t).100 \quad (24)$$

onde:

P = porosidade (%)

ρ_t = densidade teórica (g/cm^3)

ρ_A = densidade aparente (g/cm^3)

O estudo de porosidade tem sua devida importância em materiais com função de membrana, devendo ser poroso caso o interesse de aplicação seja permitir a passagem de gases, como é o caso do material estudado neste trabalho.

Resistividade elétrica (Método de 4 pontas de prova)

O estudo das propriedades elétricas de um determinado material envolve conceitos do seu comportamento eletrônico durante aplicação de um campo elétrico característico. As grandezas diretamente ligadas às propriedades elétricas podem ser a resistência elétrica R, a resistividade ρ e o seu inverso, a condutividade σ.[91]

A resistência elétrica é uma grandeza associada à dificuldade de movimentação de portadores de carga pela estrutura do material, quando o mesmo recebe a ação de um campo elétrico. Essa grandeza varia de acordo com as dimensões e tipo de material do corpo de prova. A resistividade elétrica é uma grandeza característica de cada material, também relacionada com a dificuldade de movimentação de portadores de carga sob a ação de um campo elétrico, dizemos que esta é uma grandeza intrínseca independente das dimensões do material estudado. A relação entre resistência e resistividade é expressa na equação 25.[91]

$$R = \rho . \frac{l}{A} \qquad (25)$$

onde:

R = resistência (Ω)

ρ = resistividade ($\Omega.cm^2$)

ℓ = comprimento entre os contatos de medida (cm)

A = área da amostra analisada (cm^2)

As análises de resistividade elétrica do material estudado foram realizadas em um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Caracterização Elétrica de Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido, do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN-CNEN/SP.

O dispositivo mede a resistência elétrica do material pelo método de 4 pontas de prova DC. Este método analítico de medida de resistividade em materiais sólidos consiste da utilização de 4 pontas de contato, duas delas responsáveis pela medida de tensão e outras duas responsáveis pela condução de corrente elétrica pela amostra, com pode ser visto na figura 4.14.

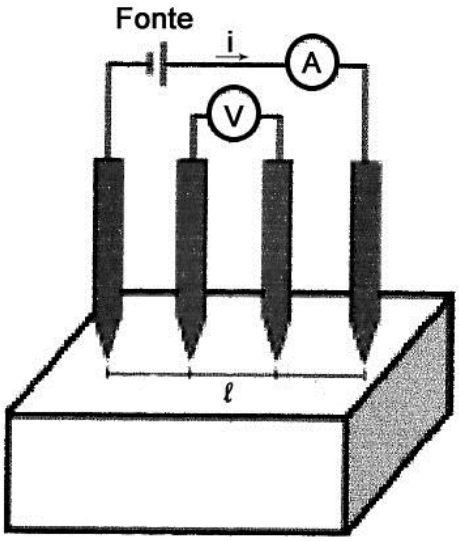


Figura 4.14 - Esquema de configuração para medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova, onde ℓ é o espaço entre a ponta dos contatos. Adaptado de (91)

As análises são feitas em um equipamento formado por um forno resistivo vertical, um porta-amostras feito de Inconel 600, com hastes de alumina e contatos de fio de platina. A excitação de corrente aplicada nas extremidades das pontas de contato externo é enviada por uma ponte de resistência LakeShore 370 AC, operando no modo automático, entre 100 μA e 10 mA. A resistência da amostra é medida pelos contatos internos e armazenadas pelo computador que faz interface com o equipamento, ao passo que a temperatura é monitorada por um termopar tipo K, posicionado próximo a amostra. O dispositivo pode ser visto na figura 4.15.

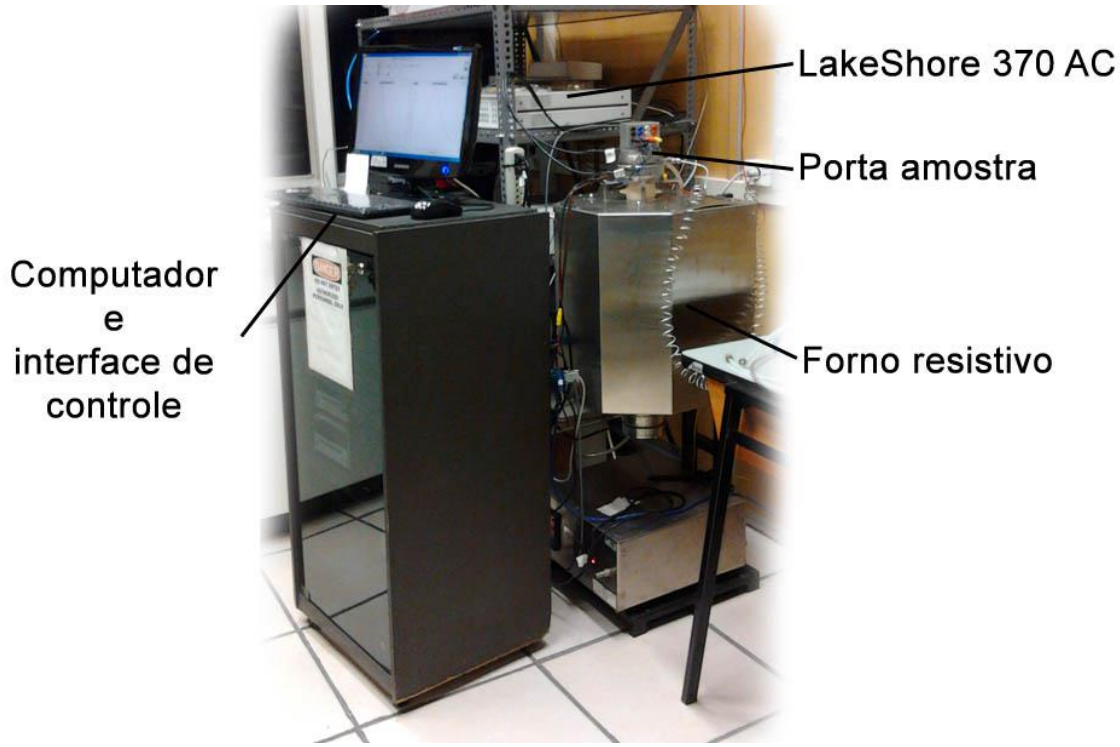


Figura 4.15 - Conjunto de equipamentos para medida de resistividade pelo método de 4 pontas de prova DC.

As medidas são coletadas e armazenadas por uma interface de controle General Purpose Interface Bus (GPIB) da National Instruments, em conjunto com um software alocado na plataforma LabView.

O preparo das amostras envolve a preparação (síntese, conformação e sinterização) do corpo cerâmico a ser estudado. Sua geometria deve ser preparada na forma de um retângulo com medidas precisas. Os contatos elétricos são desenhados (pintados) sobre a superfície da amostra com tinta de prata ou platina e curados em forno mufla a 600ºC por 1h. O esquema pode ser visto na figura 4.16.

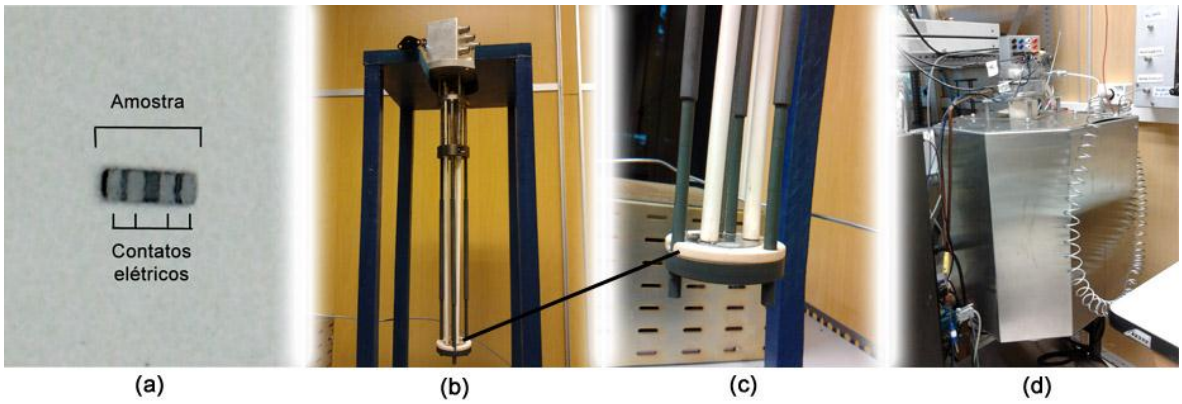


Figura 4.16 - Detalhes de preparo da amostra (a) e disposição do porta-amostras (b) e local de posição da amostra (c) no forno vertical (d) do equipamento de medição de resistividade elétrica 4 pontas de prova.

As análises foram feitas em atmosfera oxidante estática (ar), com variação de temperatura de ambiente (25ºC) até 800ºC, com taxa de aquecimento/resfriamento de 3ºC.min^{-1}. Os pontos foram coletados em intervalos de 5 segundos durante aquecimento e resfriamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados neste capítulo, sendo divididos em tópicos referentes ao estudo do processo de síntese, conformação e sinterização de cerâmicas porosas de $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ utilizadas como cátodo de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária.

Os tópicos estão divididos de acordo com dois principais eixos de estudo, as propriedades do BSCF obtido por síntese com pH 6,0 (BSCF padrão) e as propriedades do BSCF obtido em diferentes valores de pH de síntese. O primeiro eixo envolve a obtenção e caracterização dos particulados e corpos cerâmicos obtidos em diferentes condições de calcinação e sinterização, enquanto que o segundo eixo envolve estudos sobre os particulados e corpos cerâmicos, fruto de síntese em valores de pH variados, produzidos em condições específicas de calcinação e sinterização, definidas de acordo com as melhores condições descobertas nos estudos do primeiro eixo de estudos.

5.1. Estudo das propriedades do BSCF padrão

5.1.1. Caracterização dos particulados de BSCF padrão

5.1.1.1. Análise por Decomposição Térmica

A análise termogravimétrica (ATG) de 10 mg de amostra da esponja polimérica de BSCF evidenciou a perda de massa ocasionada por reações de decomposição do material, em diferentes faixas de temperatura[92,93], sendo assim observado:

De 25ºC a 150ºC, houve uma pequena variação de perda de massa de aproximadamente 5%, decorrente da evaporação de água residual e umidade presente na amostra.

De 150ºC a 250ºC, ocorreu perda de massa de aproximadamente 2,5%, devido à decomposição do ácido cítrico utilizado como precursor na síntese realizada, com possível eliminação de CO e CO_2.

De 250ºC a 300ºC, ocorreu perda de massa de aproximadamente 2%, devido à liberação de NO_2 e, de CO_2. Nesta faixa de temperatura iniciou-se a reação de decomposição dos complexos de EDTA.

De 300ºC a 400ºC, ocorreu perda de massa de aproximadamente 17,5%, devido à eliminação de NO_2 proveniente dos grupos nitrato, até então presentes no material, e da decomposição do EDTA na forma de CO_2.

De 400ºC a 500ºC, ocorreu perda de massa de aproximadamente 7%, decorrente da decomposição de nitratos à NO_2 e, devido à decomposição parcial da estrutura polimérica formada pelo EDTA.

De 500ºC a 800ºC, ocorreu perda de massa de aproximadamente 9,5%, devido à decomposição total da estrutura polimérica formada pelo EDTA com liberação de carbono residual na forma de CO_2, além da volatilização de traços de nitrato na forma de NO_2.

Pela análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC), observaram-se eventos de grande liberação de energia (pico exotérmico) entre 300 e 450ºC, decorrente da decomposição dos nitratos, grupos amina e demais grupos orgânicos provenientes do ácido cítrico e do EDTA[94,95], próximo da temperatura de 800°C é possível observar um pico endotérmico pouco representativo, mas possivelmente gerado por reações de decomposição de carbonato residuais e possíveis transições de fase do BSCF em altas temperaturas, conforme apresentado na Figura 5.1.

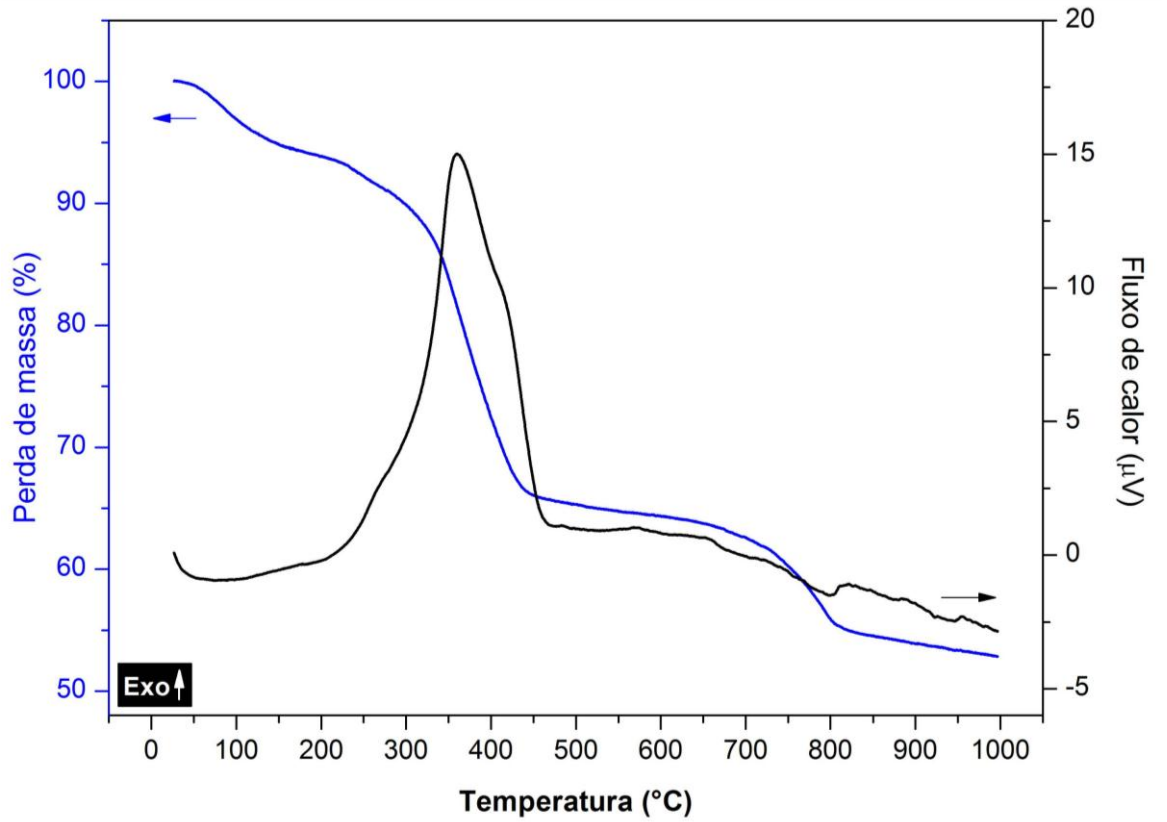


Figura 5.1 - Análise termogravimétrica (ATG) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC) dos particulados de BSCF não calcinados.

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica indicaram que a calcinação do BSCF em temperaturas inferiores a 800ºC pode não ser satisfatória para eliminação de carbono residual dos orgânicos presentes, dificultando a formação do composto com a estequiometria desejada. Para temperaturas acima de 850°C não há perda de massa significativa, indicando estabilidade composicional do material. Contudo, os resultados de BRITO (2009) mostram que existe a possibilidade de traços residuais de carbonatos não decompostos em temperaturas acima de 1000°C, como pode ser visto nas equações 26, 27 e 28.[79]

$$BaCO_3 + MO_2 \longrightarrow BaMO_3 + CO_{2(g)} \qquad T_{decomp} = 400{,}5°C \qquad (26)$$

$$BaCO_3 + BaMO_3 \longrightarrow Ba_2MO_4 + CO_{2(g)} \qquad T_{decomp} = 1002°C \qquad (27)$$

$$BaCO_3 \longrightarrow BaO + CO_{2(g)} \qquad T_{decomp} = 1540°C \qquad (28)$$

onde M representa um metal de transição.

Os resultados de DSC indicam variação de fluxo de calor, referente a processos endotérmicos. Segundo ZHANG et al. (2010), os picos endotérmicos acima de 700°C podem estar ligados a possíveis transições de fase dos óxidos metálicos formados.(94) Segundo MOHARIL et al. (2012), as perdas de massa observadas na curva da análise termogravimétrica estão relacionadas também com a mudança de estado de valência dos íons Co^{4+} e Fe^{4+} após sofrer redução para estados trivalentes Co^{3+} e Fe^{3+} sendo estes mecanismos responsáveis pelo aumento na concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura em altas temperaturas, de acordo com as representações de Kroger-Vink descritas nas equações 29 e 30.(95)

$$2Co_{Co}^{\cdot} + O_O^x \leftrightarrow 2Co_{Co}^x + V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \quad (29)$$

$$2Fe_{Fe}^{\cdot} + O_O^x \leftrightarrow 2Fe_{Fe}^x + V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \quad (30)$$

Os resultados de formação de fase e eliminação de compostos são apresentados no tópico referente aos resultados de difração de raios X das amostras após calcinação.

Seguindo as análises feitas a partir dos resultados de ATG e DSC, as condições determinadas para calcinação das amostras de BSCF foram fixadas nas temperaturas de 700, 800 e 900°C, permitindo o estudo da formação final do composto pretendido.

5.1.1.2. Análise Composicional Elementar

O estudo da composição do material estudado tem sua importância devido às possíveis perdas ocasionadas pelas etapas de síntese e tratamento térmico às quais os produtos intermediários são submetidos. Tais perdas podem influenciar significativamente na formação da fase cristalina de interesse. O BSCF

foi caracterizado pela sua composição elementar, ou seja, a quantidade de cada elemento químico foi determinada utilizando a análise por fluorescência de raios X.

Os resultados da FRX são apresentados em porcentagem em massa (%massa), tomando como base a massa atômica (ANEXO B) dos elementos metálicos de interesse Ba, Sr, Co e Fe, das amostras de BSCF calcinadas em 700, 800 e 900°C por 5 h, de acordo com a figura 5.2 a seguir.

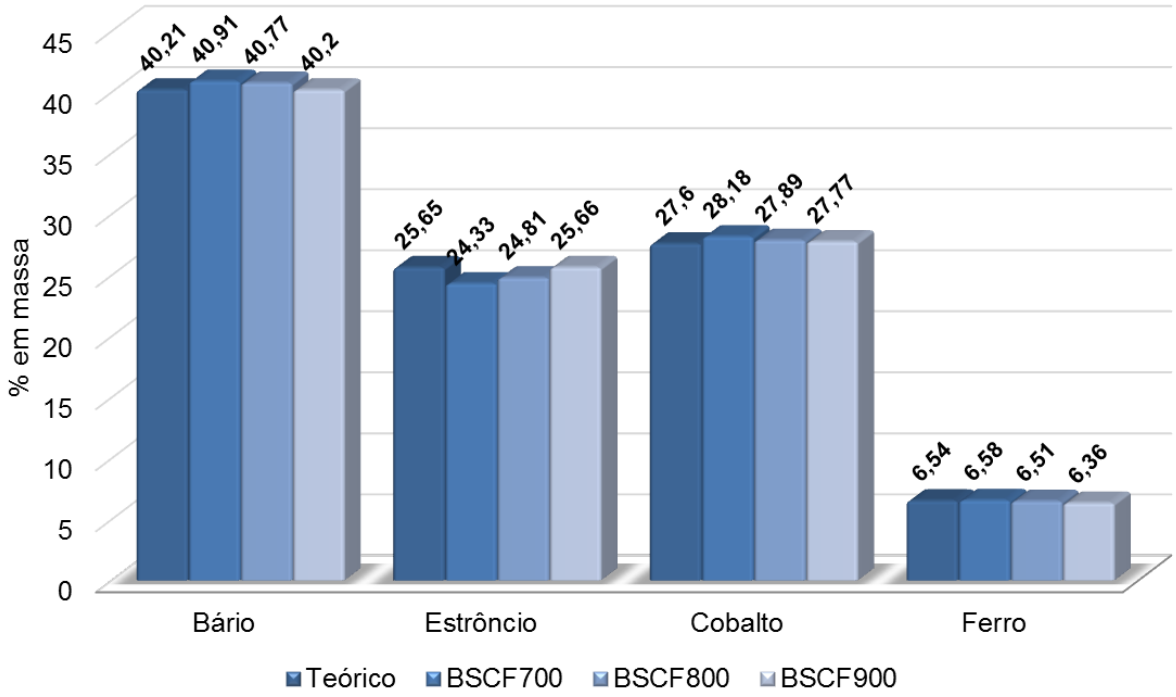


Figura 5.2 - Valores da composição elementar (%massa) do BSCF calcinado a 700°C (BSCF700), calcinado a 800°C (BSCF800) e calcinado a 900°C (BSCF900) comparados com o valor teórico de referência.

Os resultados observados pelas análises de FRX mostraram a proximidade composicional das amostras com relação aos valores teóricos calculados previamente. Dentre os valores apresentados, o BSCF calcinado a 900°C mostrou resultados mais próximos do valor teórico desejado. A pouca variação na quantidade dos elementos adicionados durante a síntese possibilita o processo de formação da fase do BSCF desejada, evitando o excesso ou a falta de algum componente durante os mecanismos de reação que ocorrem durante a síntese.

5.1.1.3. Teor de Carbono Residual

No processo de síntese desenvolvido para obtenção dos particulados de BSCF utilizou-se reagentes orgânicos, aos quais se atribui grande parcela de carbono envolvido na reação de complexação. Essa parcela significativa de carbono é eliminada durante a etapa de calcinação do material, evitando assim a contaminação e consequente influência das propriedades da cerâmica final. Levando em conta a necessidade de eliminação desse composto orgânico nas amostras, realizou-se uma análise elementar quantitativa para determinação de carbono residual após calcinação dos particulados em 700, 800 e 900°C durante 5 h.

A análise de teor de carbono residual evidenciou quantidades significativas de carbono na amostra de BSCF calcinado a 700°C. Quantidades menores, mas ainda significativas, de carbono podem ser vistas na amostra calcinada a 800°C, o que não acontece com a amostra calcinada a 900°C que conta com menos de 0,2% em massa de carbono residual. Os resultados podem ser vistos na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Teor de carbono residual das amostras de BSCF calcinadas a 700, 800 e 900°C por 5 h.

Amostra	**Temp. Calcinação (°C)**	**Carbono residual (% em massa)**
BSCF700	700	4,24
BSCF800	800	0,42
BSCF900	900	0,15

Os resultados expressos na análise de teor de carbono residual corroboram para a evolução da curva de perda de massa obtida na análise termogravimétrica (Fig. 5.1), evidenciando a estabilidade composicional térmica em temperaturas acima de 850°C, contudo, embora pouco expressiva, a quantidade de carbono residual na amostra calcinada a 900°C pode estar ligada a presença de compostos estáveis na referida temperatura e ainda, pode ser

suficiente para promover a formação de fases secundárias como carbonatos CO_3^{2-}, termodinamicamente favoráveis na presença de íons livres de bário.

5.1.1.4. Análise por Difração de raios X

A análise da evolução de formação de fases cristalinas nas amostras precursoras de BSCF, levando a obtenção da fase cristalina pura correspondente ao material estudado pode ser vista pelos resultados obtidos na caracterização por difração de raios X, mostrados na figura 5.3.

Os resultados observados nos difratogramas apresentam a evolução das fases encontradas em cada etapa de tratamento térmico dos particulados de BSCF. A primeira amostra, indicada pela temperatura de 200°C, foi apenas submetida à etapa de pré-tratamento térmico por 5h, as demais amostras passaram por esta etapa e foram levadas para calcinação na temperatura indicada, também por 5 horas.

Os picos indexados na amostra calcinada a 900°C foram confirmados pelos dados apresentados na ficha cristalográfica do composto $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ disponível no banco de dados PDF-2 sob o número #01-075-6980, como pode ser visto no ANEXO A.

O difratograma obtido do material apenas tratado termicamente a 200°C por 5h apresenta um perfil típico de um material pouco cristalino e sem fases definidas. A etapa de pré-tratamento térmico teve a função de promover a pirólise dos produtos formados pelos agentes complexantes usados na síntese, evidenciando a evolução da decomposição dos produtos formados, resultado da perda de massa indicada na análise termogravimétrica do material não calcinado.

Os picos do difratograma referente à amostra calcinada a 700ºC por 5h indicam um estágio evoluído de formação da estrutura cristalina do BSCF, as posições de cada pico foram pesquisadas nos bancos de dados de estruturas cristalográficas e as possíveis fases presentes neste material calcinado podem ser consultadas no ANEXO C.

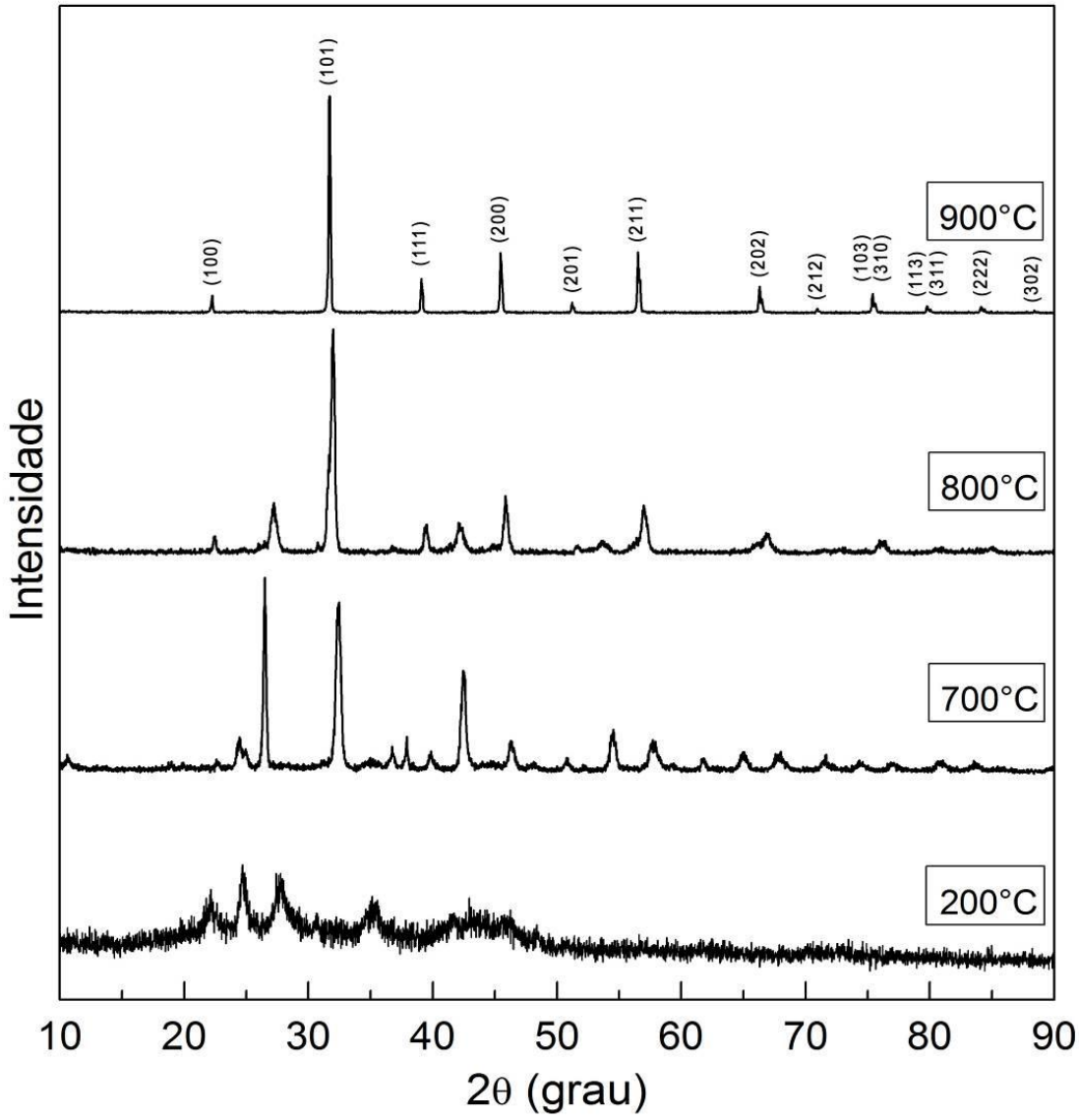


Figura 5.3 - Difratogramas de raios X dos particulados de BSCF obtidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

A presença de picos referentes aos compostos como o $SrCoO_{3-d,}$ $(Ba,Sr)CoO_{3-d}$ e $(Ba,Sr)FeO_{3-d}$ é indicada por Yáng et al. (2009), sendo citados como parte de formação do sistema cristalino da estrutura perovskita do BSCF.[96]

A amostra calcinada a 800°C por 5h apresentou difratograma mais próximo do padrão para a estrutura do BSCF, sendo identificadas as fases $BaCoO_2$ e $BaFeO_3$ com as quais a estrutura ainda sofrerá alterações e interações para formar o BSCF de fase cristalina pura. A identificação dos picos de cada fase pode ser vista no ANEXO D.

Outras fases podem ser identificadas em sistemas que contenham os elementos Ba, Sr, Co, Fe e O, essas fases podem apresentar estruturas

diferentes de acordo com cada temperatura e tempo de calcinação trabalhados. Segundo Müller et al. (2012), as possíveis fases que podem ser encontradas em sistemas como o BSCF podem variar desde estruturas cúbicas, como $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ e $(Fe,Co)_3O_4$, assim como fases de estrutura hexagonal, como $Ba_{0.75}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$, $Ba_{0.75}Sr_{0.25}CoO_{3-d}$ e $BaCoO_2$, dentre outras possíveis formações com estruturas diferenciadas.[97]

O resultado obtido para o material calcinado a 900°C por 5h foram confirmados como sendo a estrutura cristalina cúbica do tipo Perovskita, característica do $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$, com picos indexados em todos os planos cristalinos de 10° a 90° (2θ), de acordo com o difratograma apresentado na figura 5.3.

A evolução dos difratogramas apresentados mostram as fases intermediárias da formação do BSCF em sua estrutura cristalina cúbica característica. Autores como Müller (2012), Yáng (2009), Efimov (2010), entre outros, sustentam a possibilidade de formação do composto BSCF com estrutura cristalina hexagonal, contando ainda com possíveis transições com a estrutura cúbica, porém, que estes mecanismos ocorrem apenas em processos de calcinação acima de 800°C com duração acima de 1.000h.[96-98]

A indicação da temperatura de calcinação em 900°C por 5h, tendo se mostrado suficiente para obtenção do composto BSCF de fase cristalina pura, é precisamente avaliado por cálculos de refinamento que utilizam métodos matemáticos de aproximação e resolução de difratogramas, conhecido como Método de Rietveld.

O método de Rietveld trabalha com refinamentos dos padrões da estrutura cristalina para fornecer informações precisas do difratograma obtido no DRX. A amostra BSCF calcinada a 900°C foi analisada e os resultados podem ser vistos na Figura 5.4.

De acordo com os ajustes realizados na curva calculada pelo refinamento Rietveld, os dados obtidos para os parâmetros de rede da estrutura cristalina Perovskita do BSCF foram a = b = c = 3,985451 Å, α = β = γ = 90°, com um volume de célula unitária de 63,318 Å. O grupo espacial da estrutura refinada foi Pm3m, com densidade teórica de 5,76 $g.cm^{-3}$.

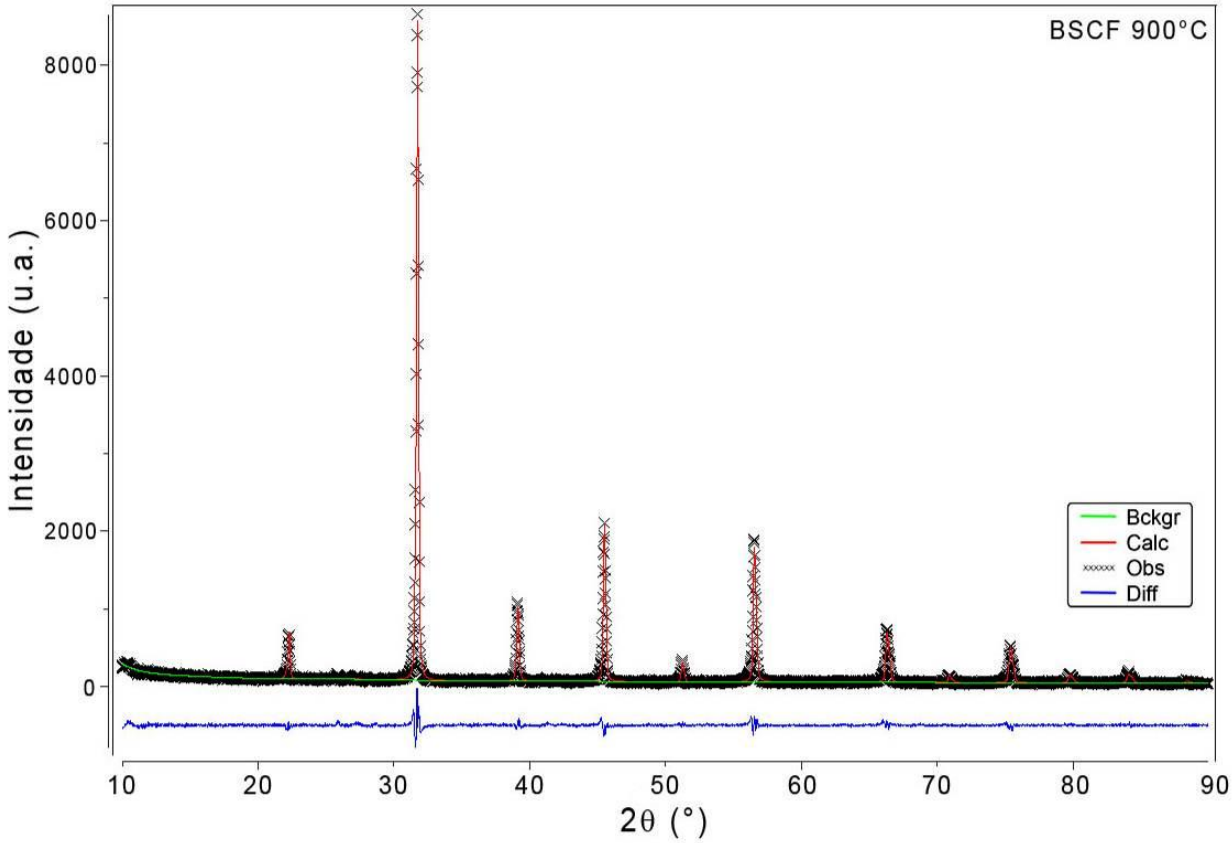


Figura 5.4 - Refinamento pelo Método de Rietveld do difratograma de DRX referente ao BSCF calcinado a 900°C por 5h.

Os parâmetros trabalhados na estrutura refinada, como fator de multiplicidade dos elementos, fator de ocupação, simetria espacial e posições (coordenadas atômicas) podem ser vistos na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros de refinamento Rietveld do difratograma de DRX da estrutura cristalina do BSCF calcinado a 900°C por 5h.

Elemento Químico	Número Atômico	Fator Multiplicidade	Fator de Ocupação	Simetria	x	y	z
Ba	56	1	0,5000	M3M	0,0000	0,0000	0,0000
Sr	38	1	0,5000	M3M	0,0000	0,0000	0,0000
Co	27	1	0,8000	M3M	0,5000	0,5000	0,5000
Fe	26	1	0,2000	M3M	0,5000	0,5000	0,5000
O	8	3	0,7923	4/MMM001	0,5000	0,5000	0,0000

Os resultados obtidos confirmam a formação cúbica da estrutura, apesar da baixa sensibilidade dos raios X para elementos de núcleo leve, o fator de ocupação do elemento químico oxigênio foi refinado, chegando a um valor de 0,7923, o que indica um valor estequiométrico de 2,3769, indicando a sub-estequiometria deste elemento na estrutura cristalina. O perfil estatístico do refinamento gerou um valor de distribuição qui-quadrado (X^2) de 1,765, indicando a confiabilidade dos resultados alcançados.

5.1.1.5. Análise por Difração de Neutrons

Com a análise de difração de raios X, o valor do fator de ocupação do elemento químico oxigênio foi de 0,7923, contudo, a técnica tem maior sensibilidade para análise de estruturas com elementos de núcleo atômico pesado, por ser mais favorável o fenômeno de difração das ondas eletromagnéticas características dos raios X.

Para confirmar o valor estequiométrico do oxigênio, um elemento que promove pouco espalhamento de raios X, a técnica de difração de nêutrons, comumente utilizada para avaliação de elementos leves, foi utilizada para determinação do elemento na estrutura cristalina do BSCF.

Os dados obtidos por difração de nêutrons, dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h, foram refinados pelo Método de Rietveld (Figura 5.5). Os valores obtidos para os parâmetros de rede da estrutura cristalina Perovskita do BSCF foram a = b = c = 3,980312 Å, α = β = γ = 90°, com um volume de célula unitária de 63,060 Å. O grupo espacial da estrutura refinada foi Pm3m, com densidade teórica de 5,531 $g.cm^{-3}$.

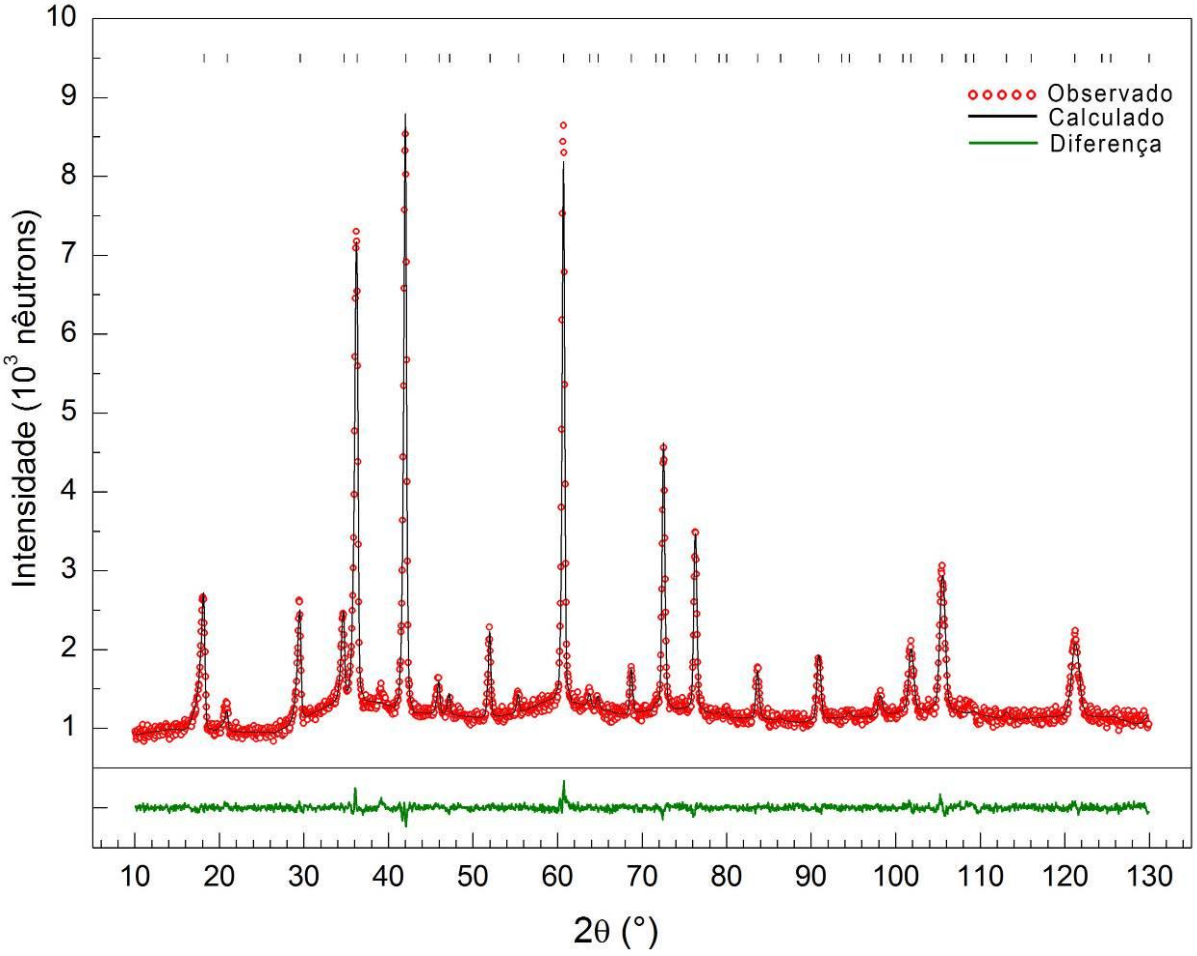


Figura 5.5 - Refinamento pelo Método de Rietveld do difratograma de Difração de Nêutrons (com λ = 1,4119 Å) referente ao BSCF calcinado a 900°C por 5h.

Os parâmetros trabalhados na estrutura refinada, como fator de ocupação, simetria espacial e posições (coordenadas atômicas) podem ser vistos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros de refinamento Rietveld do difratograma de Difração de Nêutrons da estrutura cristalina do BSCF calcinado a 900°C por 5h.

Elemento Químico	Número Atômico	Fator de Ocupação	Simetria	x	y	z
Ba	56	0,5000	M3M	0,0000	0,0000	0,0000
Sr	38	0,5000	M3M	0,0000	0,0000	0,0000
Co	27	0,8000	M3M	0,5000	0,5000	0,5000
Fe	26	0,2000	M3M	0,5000	0,5000	0,5000
O	8	0,8180	4/MMM001	0,5000	0,5000	0,0000

A análise por difração de nêutrons, considerada mais precisa para avaliação da estequiometria do oxigênio, permitiu o refinamento do fator de ocupação do elemento, tendo sido encontrado o valor de 0,8180, de acordo com a tabela acima. A estequiometria do oxigênio é calculada pelo produto do fator de ocupação pelo fator de multiplicidade do oxigênio, que corresponde a 3, sendo assim, o valor estequiométrico para este elemento, na estrutura cristalina do BSCF é de 2,454.

No refinamento foi levada em consideração a estrutura magnética do material, devido às interações nucleares (espalhamento nuclear) dos nêutrons com os momentos magnéticos da estrutura antiferromagnética do BSCF. O perfil estatístico do refinamento gerou um valor de distribuição qui-quadrado (X^2) de 1,696, indicando a confiabilidade dos resultados alcançados.

O valor subestequiométrico para o elemento oxigênio da rede cristalina proporciona ao material a característica de condutividade iônica, pela concentração de vacâncias de oxigênio, permitindo a mobilidade dos íons O^{2-} pela estrutura do composto.

5.1.1.6. Análise de Densidade por Picnometria com gás Hélio.

A caracterização física dos particulados de BSCF contribui para a avaliação do comportamento mecânico e estrutural dos corpos cerâmicos confeccionados mediante mecanismos de conformação e sinterização das amostras.

Os resultados obtidos pela técnica de medicação de densidade por picnometria utilizando gás Hélio podem mostrar a influência das temperaturas de calcinação pelas quais os particulados foram submetidos. Os valores de densidade podem ser vistos na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados de densidade dos particulados de BSCF calcinados, medido por Picnometria com gás Hélio.

Amostra	$T_{calcinação}$ (°C)	Densidade ($g.cm^{-3}$)	Desvio padrão
BSCF700	700	4,69	0,01
BSCF800	800	5,77	0,01
BSCF900	900	5,63	0,01

A importância dos estudos de caracterização física dos particulados está intimamente ligada à capacidade de analisar os possíveis comportamentos dos particulados, fica claro a variação de densidade entre as amostras calcinadas a 700°C e 900°C. A presença de compostos intermediários presente na estrutura do material calcinado a 700°C influencia na densidade do material como um todo. A presença de compostos orgânicos ainda não volatilizados nessa temperatura, como pode ser visto na curva de análise termogravimétrica (Fig. 5.1), pode ter contribuido para a diminuição da densidade do material, já a amostra calcinada a 900°C, sua densidade é a que mais se aproxima das densidades calculadas por difração de raios X, por difração de nêutrons e pela ficha cristalográfica (PDF) do BSCF puro (ANEXO A).

5.1.1.7. Análise de Distribuição granulométrica (CILAS).

Os particulados de BSCF calcinados foram analisados quanto ao seu perfil de distribuição granulométrica por espalhamento laser. Os resultados obtidos são referentes aos particulados sem moagem e com moagem em moinho de alta energia por 2 horas (BSCFXXX-2H) e por 4 horas (BSCFXXX-4H) em álcool isopropílico. Sendo XXX a temperatura de calcinação dos particulados.

As curvas de distribuição granulométrica dos particulados calcinados a 700°C por 5h podem ser observadas na figura 5.6.

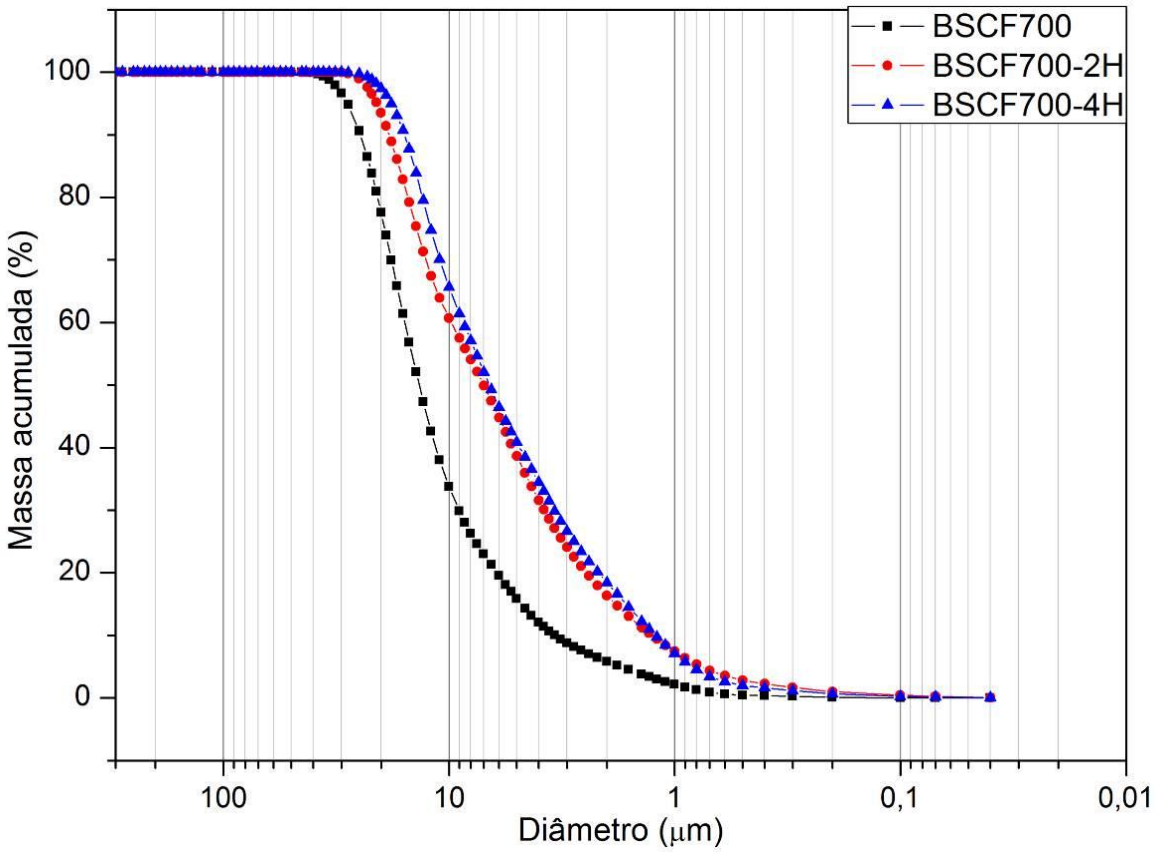


Figura 5.6 - Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF calcinado a 700°C por 5h sem moagem (BSCF700), com moagem por 2 horas (BSCF700-2H) e com moagem por 4 horas (BSCF700-4H).

Apesar dos resultados de análise termogravimétrica indicarem que a temperatura de calcinação em 700°C ainda não foi suficiente para eliminar os compostos orgânicos para formação do BSCF, nos resultados de difração de raios X, as fases intermediárias de formação da fase cúbica cristalina pura do BSCF, os particulados de BSCF700 foram avaliados quanto a sua distribuição granulométrica. Verificou-se que os maiores resultados de diâmetro médio se dão em amostras sem moagem e observou-se que o tempo de moagem de 2 h e 4 h pouco influencia nos resultados de tamanho dos particulados. Os valores de diâmetro médio das partículas estão apresentados na figura 5.9.

Os resultados de distribuição granulométrica para os particulados de BSCF calcinados a 800°C mostraram a relação de moagem efetiva nos particulados submetidos à moagem por 2 e 4 horas. Os particulados sem moagem apresentaram resultados de diâmetro médio maior que os resultados de diâmetro médio dos mesmos com moagem. Entre as amostras que foram

submetidas à moagem, os resultados mostram uma diferença significativa nos respectivos diâmetros médios das partículas. As curvas de distribuição do BSCF800 podem ser vistas na figura 5.7 e os diâmetros médios dos particulados na figura 5.9.

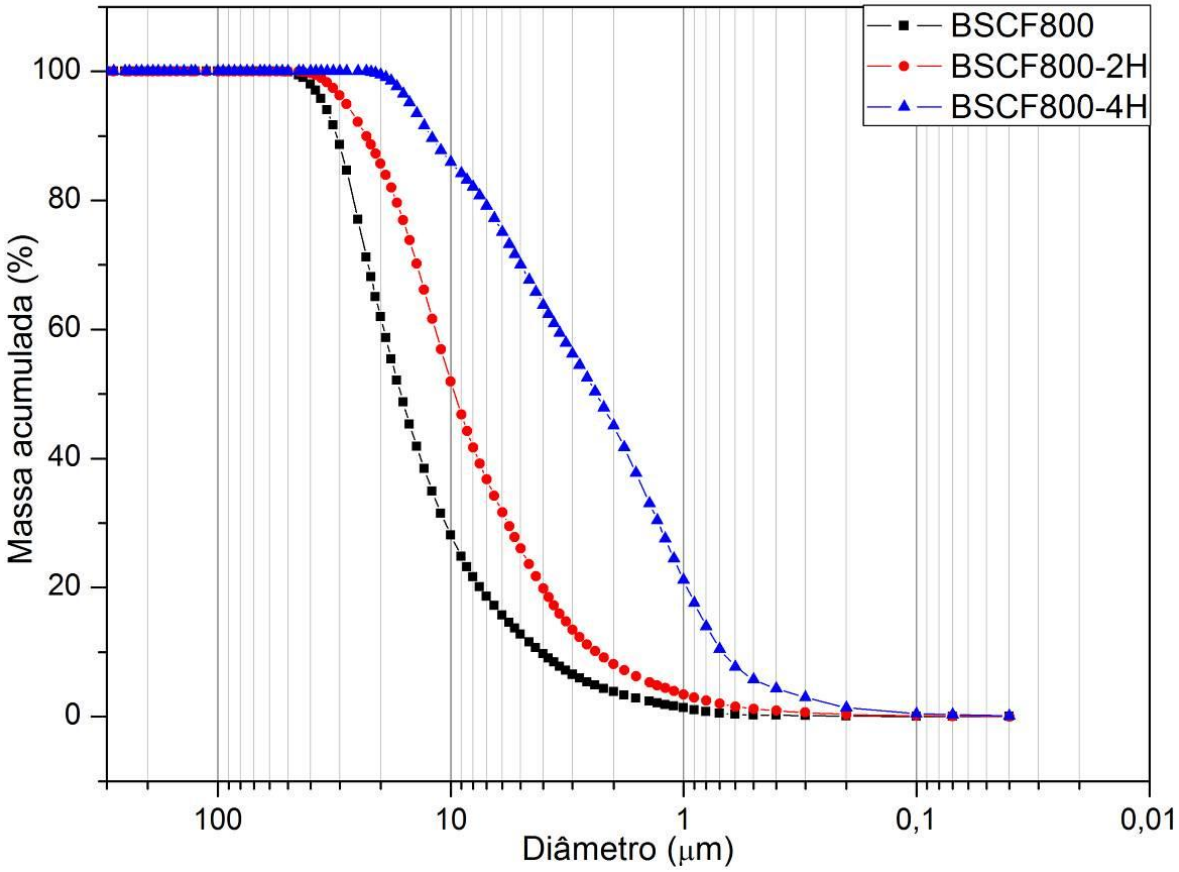


Figura 5.7 - Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF calcinado a 800°C por 5h sem moagem (BSCF800), com moagem por 2 horas (BSCF800-2H) e com moagem por 4 horas (BSCF800-4H).

Os dados obtidos pela análise de distribuição granulométrica para os particulados calcinados a 900°C evidenciaram uma boa redução no tamanho médio das partículas para as amostras com moagem e tamanhos superiores para os particulados não moídos. As curvas podem ser vistas na figura 5.8.

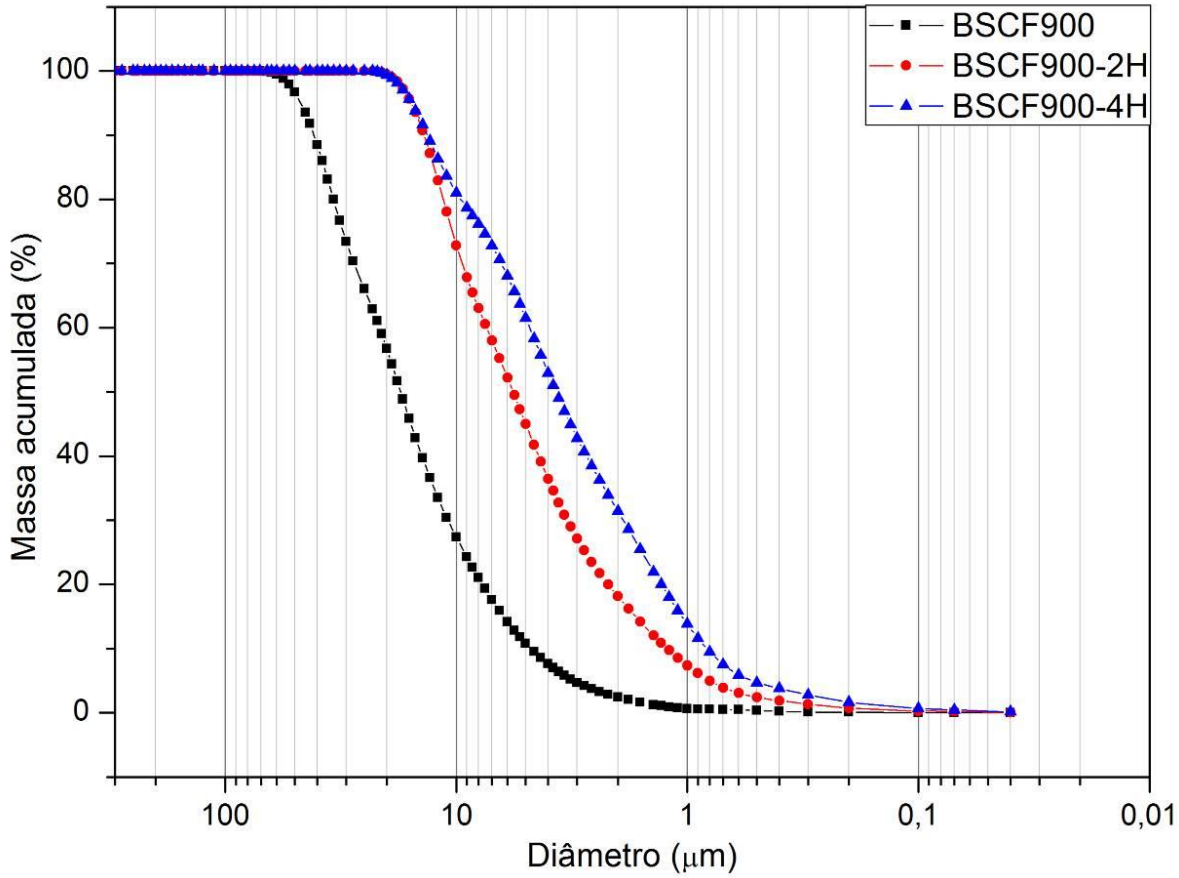


Figura 5.8 - Curvas de distribuição granulométrica dos particulados de BSCF calcinado a 900°C por 5h sem moagem (BSCF900), com moagem por 2 horas (BSCF900-2H) e com moagem por 4 horas (BSCF900-4H).

As medidas de distribuição granulométrica podem ser analisadas pelo valor de Diâmetro Médio Fraunhofer. Os resultados obtidos das curvas de diâmetro médio em cada amostra calcinada a 900 °C podem ser vistos na figura 5.9.

A observação dos resultados de diâmetro médio mostra a forte relação entre o tamanho médio das unidades (partículas ou aglomerados) medidas sem e com moagem. Segundo Baumann et al. (2010), os processos de moagem influenciam fortemente o tamanho e a morfologia das partículas de BSCF.[99]

Os valores obtidos pelos dados de distribuição sugerem a presença de aglomerados nas amostras, levando em consideração o tamanho relativamente alto encontrado o que não poderia ser atribuído a possíveis partículas. Autores como Baumann (2010) e Niedrig (2011) afirmam ter obtidos valores de diâmetro médio de partículas da ordem de 0,6 μm e 2,4 μm, respectivamente.[99,100]

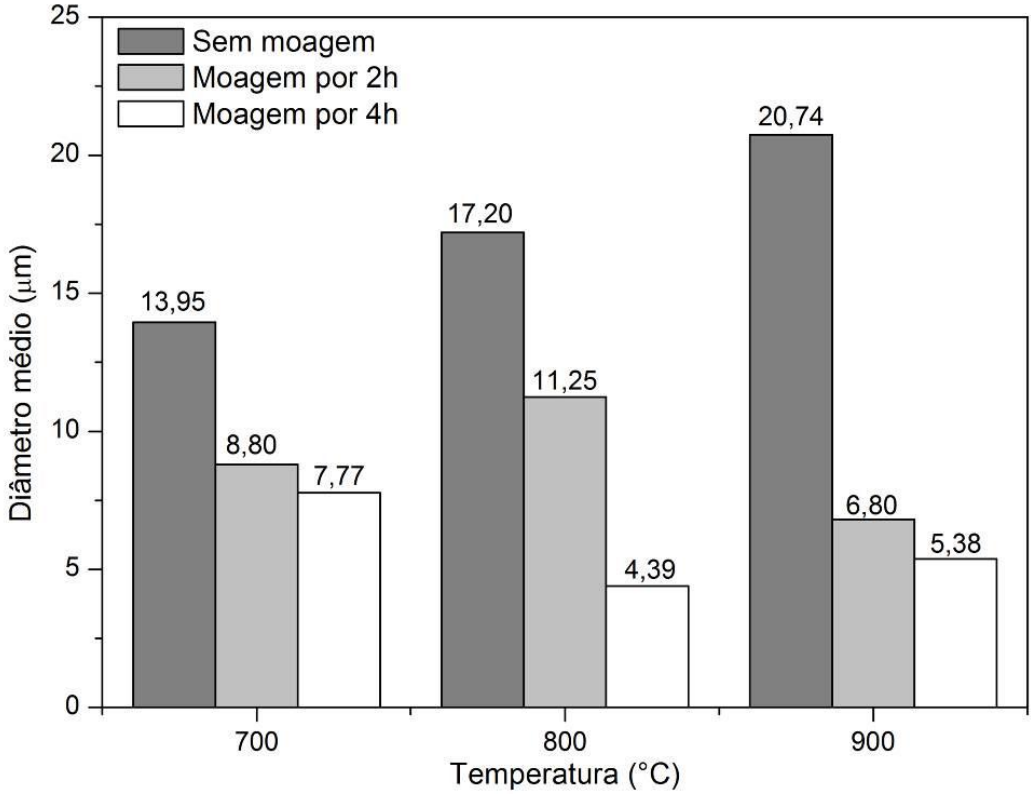


Figura 5.9 - Valores de diâmetro médio Fraunhofer obtidos por CILAS para as amostras de BSCF calcinadas a 700, 800 e 900°C por 5h, sem e com moagem por 2 e 4h.

A partir dos dados observados pelas medidas de diâmetro médio, as amostras sem moagem mostram-se com comportamento crescente em tamanho de aglomerados/partículas em função do aumento da temperatura de calcinação, sendo que as análises de microscopia eletrônica de varredura poderão evidenciar a formação destas unidades.

É de interesse do trabalho a obtenção de partículas mais homogêneas possível, assim como de tamanho maior para formação de corpos cerâmicos mais porosos. Logo, pensando nas propriedades desejáveis às cerâmicas utilizadas como cátodo de Células a Combustível, as amostras de particulados sem moagem, por formarem estruturas mais porosas, representam maior viabilidade para produção dos corpos de prova adequados a permeação de fluxos de gás.

5.1.1.8. Análise de Área de Superfície Específica (BET).

Os valores de área de superfície específica determinados por adsorção gasosa (BET) são listados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores de área de superfície específica (m^2/g) das amostras de BSCF.

AMOSTRA	Sem moagem	Com moagem	
		2 horas	4 horas
BSCF700	4,85	28,69	31,30
BSCF800	2,03	13,14	3,96
BSCF900	0,93	1,25	2,91

A área de superfície específica das amostras confirma o efeito da moagem pelo aumento do valor de acordo com as condições as quais os particulados foram submetidos, sendo apenas contraditório para o caso do BSCF calcinado a 800°C e posteriormente submetido à moagem por 4h, tendo resultado num valor abaixo do valor encontrado para moagem do mesmo material durante 2h. Estes valores podem ser relacionados à presença de partículas com diâmetros médios menores, promovendo a consequente formação de aglomerados fortes e maiores.

De acordo com os trabalhos de Baumann (2010), a diminuição dos valores de área de superfície específica para os particulados calcinados em temperaturas de 700, 800 e 900°C está relacionada com a alta atividade de sinterização e pequeno tamanho das partículas.[99]

A partir dos valores de área de superfície específica, podemos calcular o diâmetro médio das partículas, assumindo que as mesmas possuem forma geométrica esférica. Os dados obtidos para as amostras BSCF sem moagem e com moagem estão listados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores de diâmetro médio das partículas (μm), calculado pela área de superfície específica das amostras de BSCF.

AMOSTRA	Sem moagem	Com moagem	
		2 horas	4 horas
BSCF700	0,26	0,04	0,03
BSCF800	0,63	0,08	0,26
BSCF900	1,38	0,83	0,36

$\rho_{t\ (BSCF700)}$ = 4,69, $\rho_{t\ (BSCF800)}$ = 5,77, $\rho_{t\ (BSCF900)}$ = 5,75 ($g.cm^{-3}$)

Estes valores confirmam a discussão realizada sobre os dados de diâmetro médio obtidos por CILAS, indicando que o mesmo realiza medidas de possíveis aglomerados enquanto que os valores calculados por BET podem expressar resultados mais confiáveis e significativos para os particulados de BSCF.

O aumento no tamanho das partículas em função do aumento na temperatura de calcinação sustenta a teoria de crescimento de partículas em temperaturas maiores de tratamento térmico.

5.1.1.9. Análise de retração linear (Dilatometria).

A análise de retração linear foi realizada em um corpo de prova cilíndrico prensado com particulados de BSCF (sem moagem) calcinados a 900°C por 5h. A curva de retração pode ser observada na figura 5.10.

O perfil da curva de retração indica o início de retração da amostra por volta de 850°C, assumindo uma queda de valores até a temperatura de 1250°C, aproximadamente, este estágio de retração está relacionado aos mecanismos de sinterização das partículas empacotadas no corpo de prova. A redução na taxa de retração entre 1250°C e 1260°C pode estar ligada a absorção de energia do sistema, atingindo seu ponto de fusão, observado pela queda abrupta da curva após a temperatura de 1260°C.

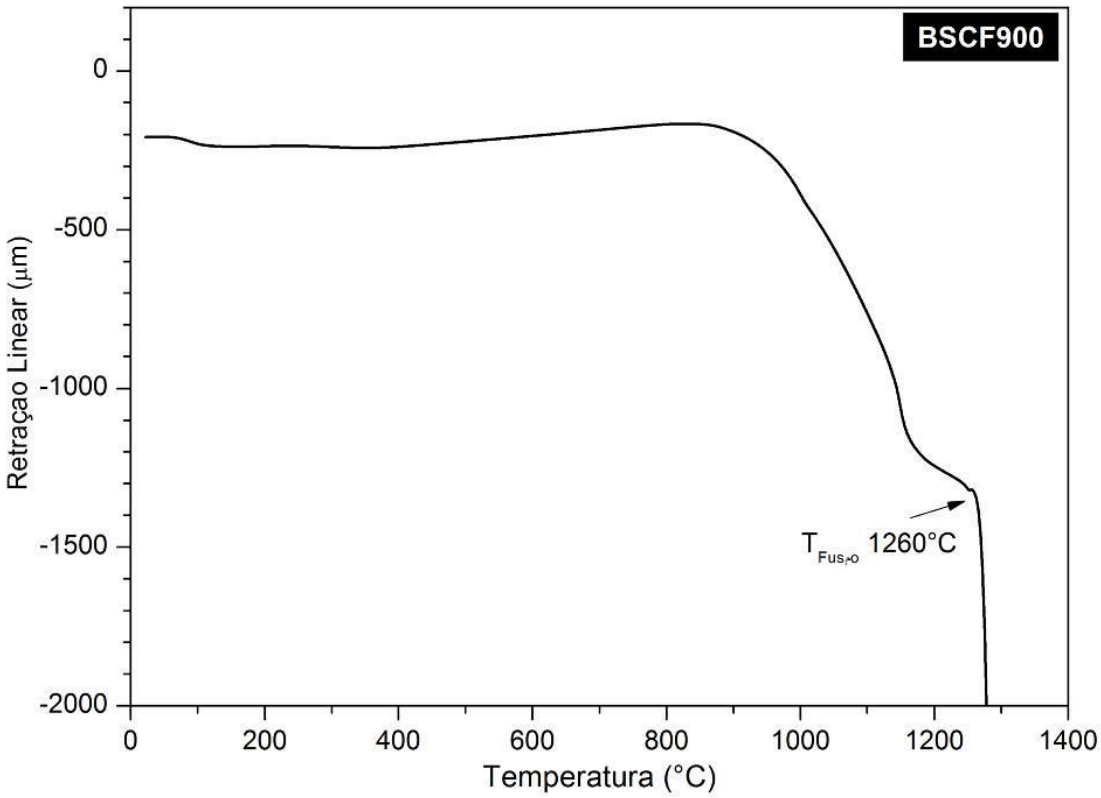


Figura 5.10 - Curva de retração linear do BSCF calcinado a 900°C por 5h, indicando o ponto de fusão do material.

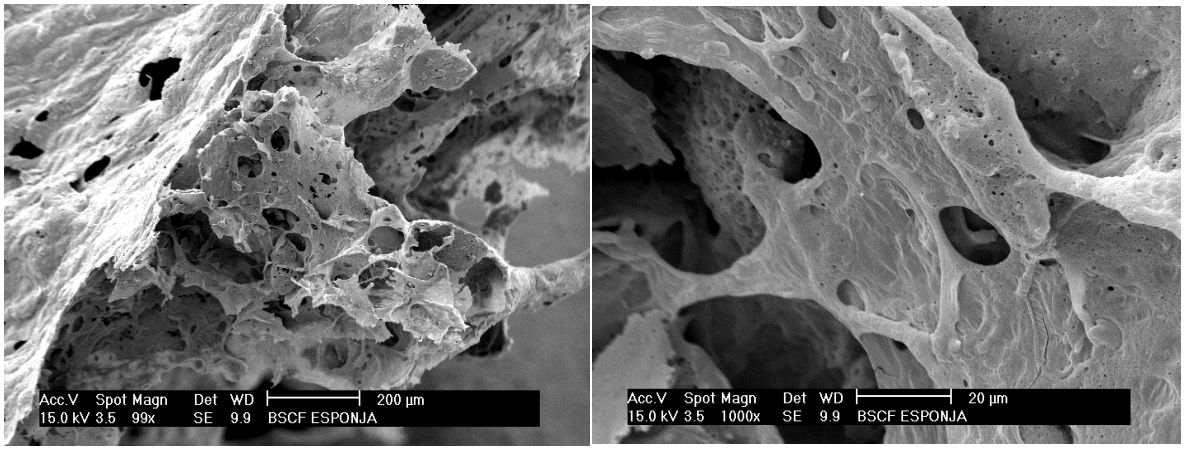
Com os dados extraídos da curva de retração foi possível determinar as possíveis temperaturas de sinterização dos corpos de prova, a faixa de retração entre 850°C e 1240°C indica a maior taxa de retração, de acordo com a primeira derivada da curva, sendo esta a faixa de temperaturas mais termodinamicamente ativas. Com o objetivo de se obter cerâmicas porosas para operar com fluxo de gás oxigênio nas Células a Combustível, a faixa de menor temperatura de interesse para sinterização das mesmas foi selecionada como sendo os primeiros 25% do trecho da curva de maior atividade termodinâmica.

Os valores determinados acima desta determinação inicial de 25% de sinterização foram: 1000°C, 1050°C e 1100°C. Os corpos de prova posteriormente sinterizados nestas temperaturas foram avaliados quanto a sua densificação. Outros autores da literatura, como Mosadeghkhah (2007), trabalharam com estas mesmas temperaturas para estudos de densificação dos corpos cerâmicos de BSCF.[101]

5.1.1.10. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos particulados de BSCF, avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras obtidas após pré-tratamento térmico a 200°C por 5h (denominada esponja), assim como para as amostras calcinadas a 700, 800 e 900°C por 5h, pode ser vista nas micrografias apresentadas a seguir.

A esponja obtida após pré-tratamento térmico consiste de um aglomerado de ligações estruturais formadas por material orgânico complexado, como pode ser visto na figura 5.11.



a b

Figura 5.11 - Micrografia da esponja de BSCF tratada a 200°C por 5h.

É possível observar pelas micrografias a estrutura esponjosa do material que se expandiu devido à liberação de gases durante a combustão em alta temperatura, proporcionada pelo pré-tratamento térmico. A quantidade de poros formados nesta etapa do processo favorece a fragilidade do material. Esta característica facilita a etapa posterior de desaglomeração da estrutura em almofariz, permitindo maior área superficial para que o material possa ser calcinado.

Os particulados calcinados a 700°C por 5h sem e com moagem por 2 e 4 horas apresentam uma morfologia mais característica de material particulado, com boa distribuição de tamanhos e homogeneidade. É possível observar

aglomerados maiores que 2 μm em todas as condições de moagem. As micrografias do BSCF700 podem ser vistas na figura 5.12.

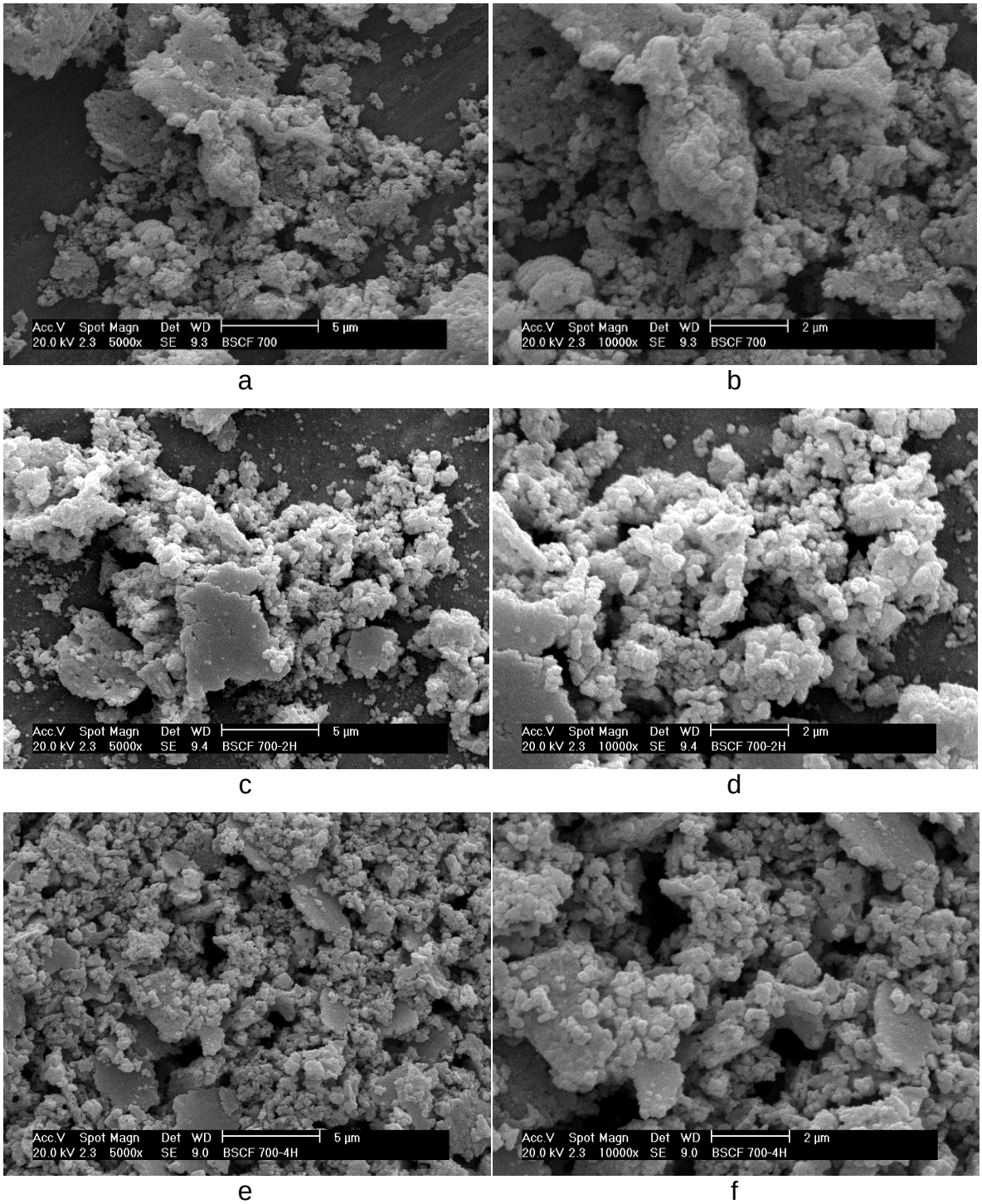


Figura 5.12 - Micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 700°C por 5h sem moagem (a,b), com moagem por 2h (c,d) e com moagem por 4h (e,f).

Os particulados calcinados a 800°C por 5h apresentam morfologia característica de pós calcinados, com boa distribuição de tamanho e presença de

aglomerados de tamanho inferior a 2 μm em todas as condições, de acordo com as micrografias da figura 5.13.

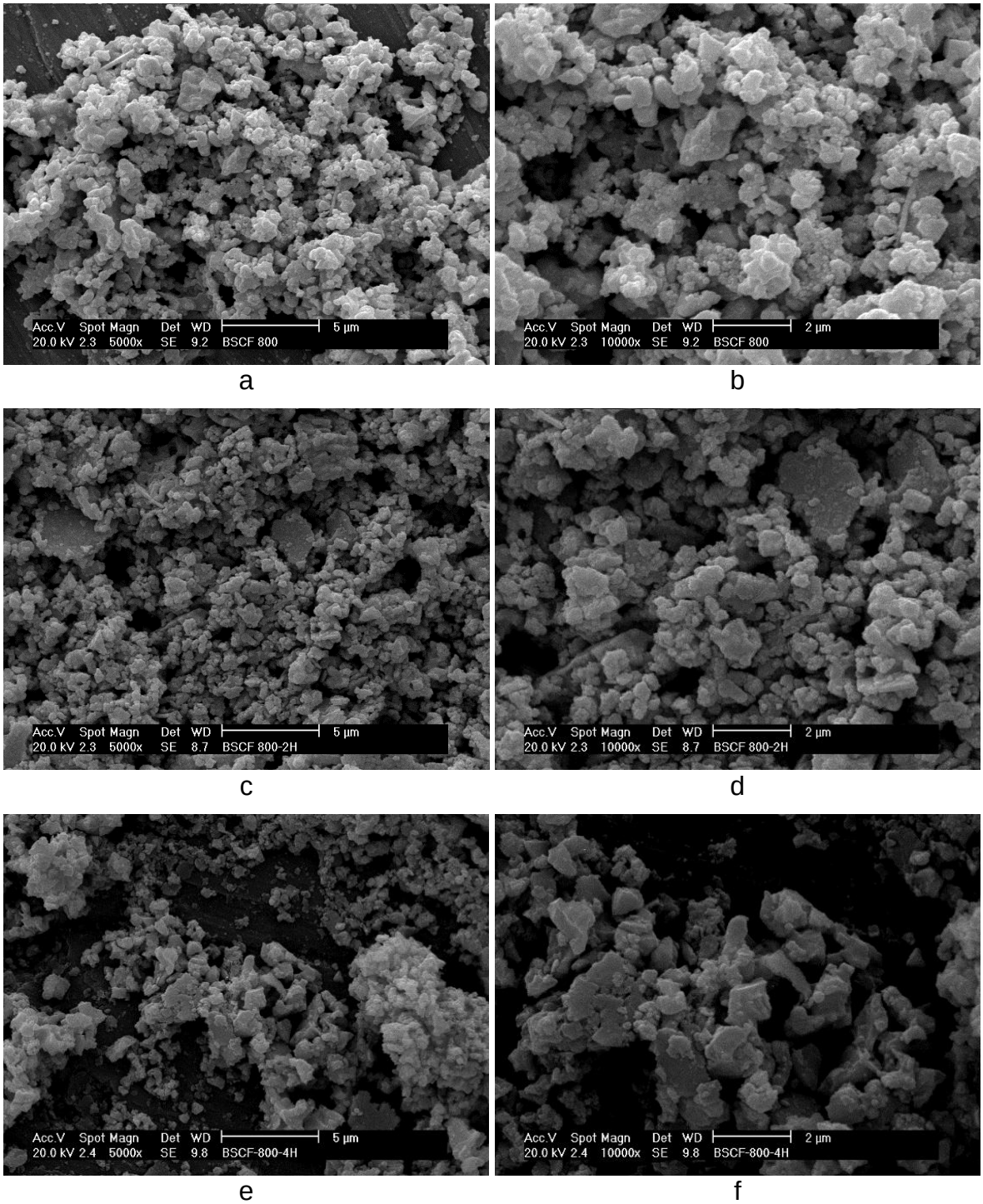


Figura 5.13 - Micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 800°C por 5h sem moagem (a,b), com moagem por 2h (c,d) e com moagem por 4h (e,f).

As micrografias dos particulados calcinados a 900°C por 5h podem ser vistas na figura 5.14.

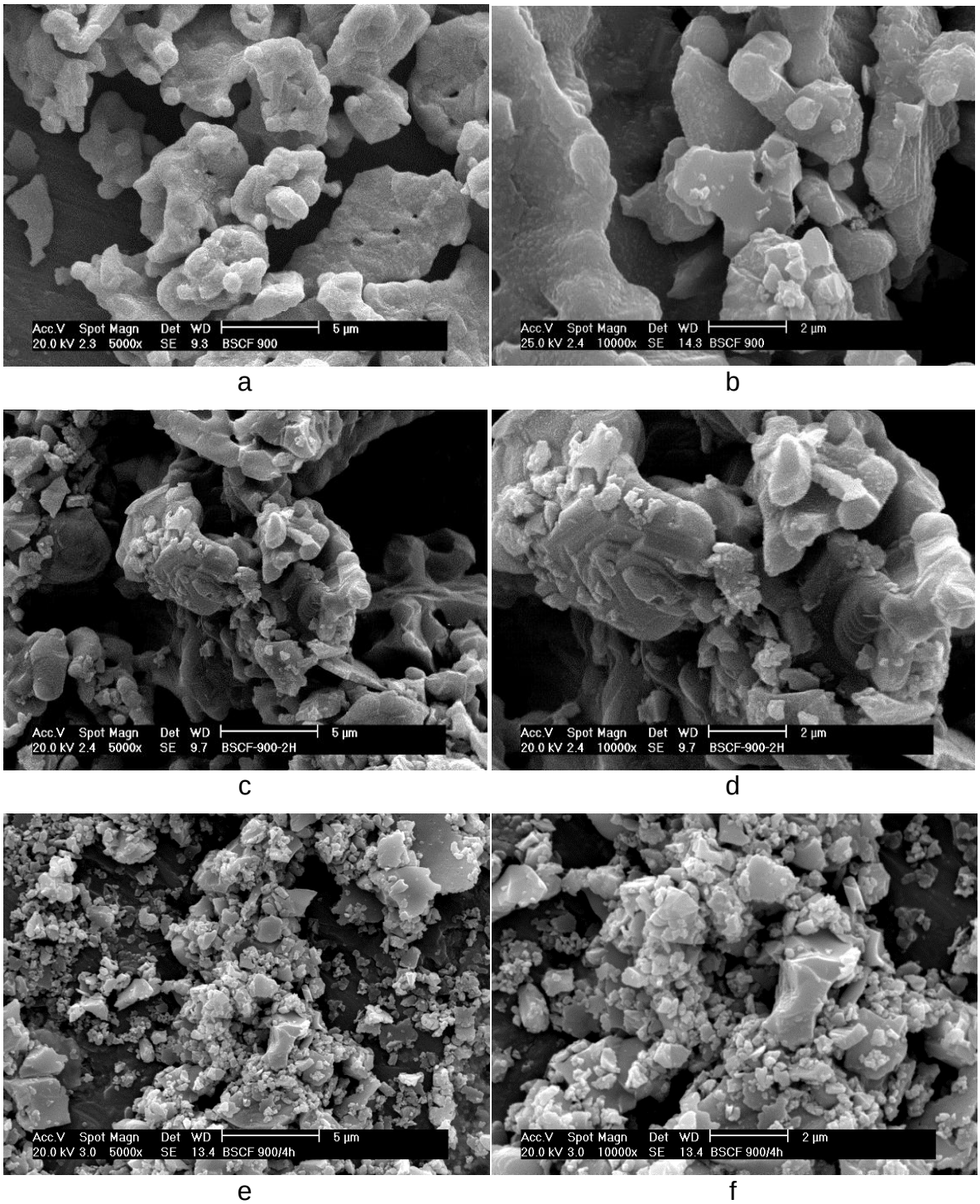
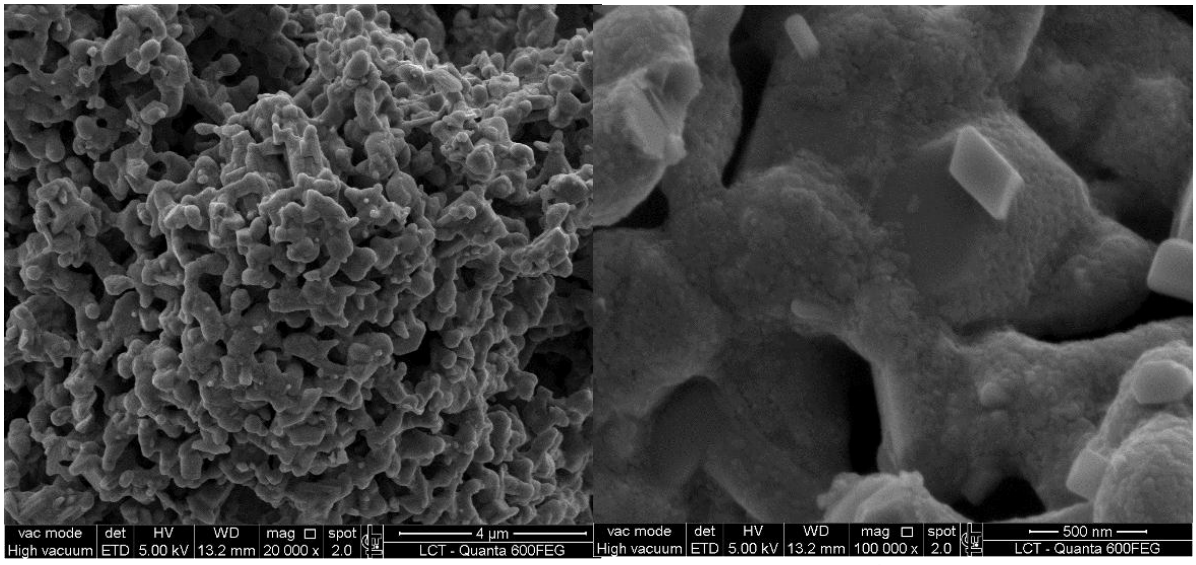


Figura 5.14 - Micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h sem moagem (a,b), com moagem por 2h (c,d) e com moagem por 4h (e,f).

É peculiar a morfologia dos particulados de BSCF calcinados a 900°C, sua morfologia apresenta uma formação característica de materiais em início de processo de sinterização, onde há presença de pescoços (ligações) entre partículas. Fica evidente nas micrografias de BSCF900 sem moagem, a presença

de aglomerados densos de diâmetro superior a 5 μm onde não é possível observar partículas individuais. A morfologia das amostras de BSCF900 após moagem por 2h e 4h é característica de partes de aglomerados densos e quebrados, possivelmente partes dos aglomerados visualizados nas amostras sem moagem.

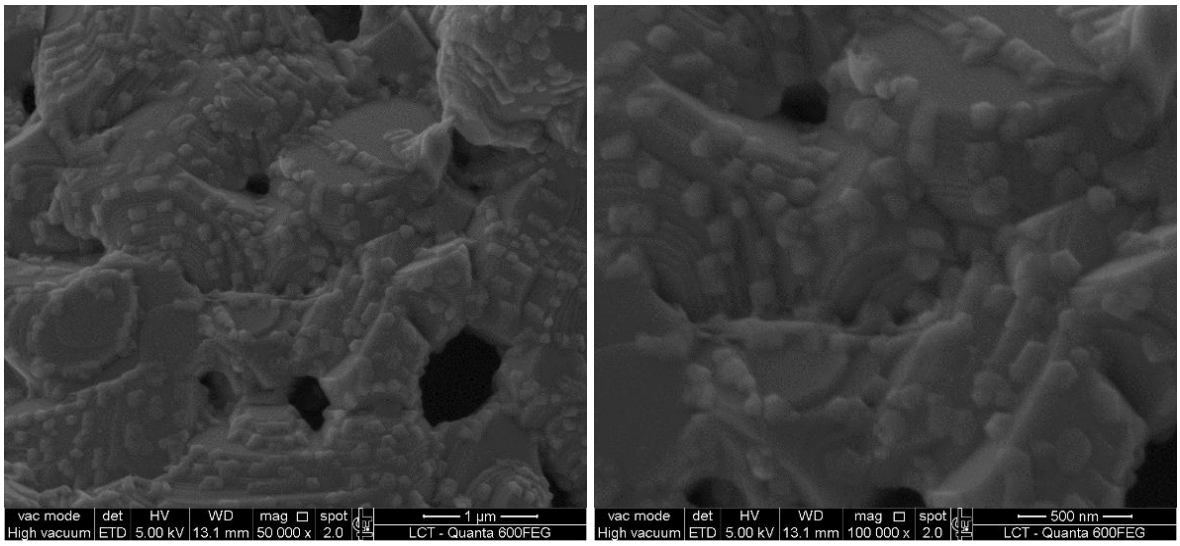
Com o objetivo de observar o tamanho das partículas base das amostras calcinadas a 800 e 900°C, foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG). As micrografias dos particulados calcinados a 800°C podem ser vistas na figura 5.15 e as micrografias dos particulados calcinados a 900°C podem ser vistas na figura 5.16.



a b

Figura 5.15 - Micrografias de alta resolução (MEV-FEG) dos particulados de BSCF calcinados a 800°C por 5h.

Dentre as amostras calcinadas, os particulados de BSCF calcinados a 800°C apresentam estrutura morfológica característica, com a presença de algumas estruturas com formatos geométricos de losango e paralelepípedo, que saltam da superfície da matriz, estas estruturas não foram identificadas. A matriz observada na figura 5.15-b apresenta uma morfologia com textura, que podem ser vestígios de partículas nanométricas de BSCF.



a b

Figura 5.16 - Micrografias de alta resolução (MEV-FEG) dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h.

As micrografias dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h apresentam estrutura morfológica distinta dos particulados calcinados a 800°C, sendo formado por uma matriz densa de crescimento regular e em camadas.

Há uma forte caraterística destas amostras quanto a sua texturização formada por pequenas estruturas que marcam toda a superfície da amostra, o tamanho destas estruturas pode variar entre 90 nm e 200 nm. Sua composição não foi identificada por EDS devido ao tamanho mínimo dos pontos analisados e a profundidade de interação dos feixes da análise e a superfície da amostra, podendo gerar erros de identificação de composição.

5.1.2. Caracterização das cerâmicas de BSCF padrão

Neste capítulo os corpos de prova cerâmicos foram obtidos por prensagem uniaxial de particulados de BSCF calcinados a 800°C por 5h (B5585) e por particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h (B5595).

As cerâmicas foram submetidas à sinterização ao ar em temperaturas de 1000°C (B55X5-10-Z), 1050°C (B55X5-1,5-Z) e 1100°C (B55X5-11-Z), durante 1h, 2h ou 4h.

As amostras foram catalogadas e identificadas de acordo com o seguinte esquema:

B55X5-YY-Z

onde X representa a temperatura de calcinação dos particulados usados para conformar o corpo de prova, YY representa a temperatura de sinterização e Z representa o tempo de sinterização.

Temp. de calcinação	Valor de X	Temp. de sinterização	Valor de YY	Tempo de sinterização	Valor de Z
800°C	8	1000°C	10	1 h	1
900°C	9	1050°C	1,5	2 h	2
		1100°C	11	4 h	4

5.1.2.1. Difração de raios X

Os padrões de difração encontrados para as cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 1h, 2h e 4h podem ser vistos nos difratogramas das figuras 5.17, 5.18 e 5.19.

Os resultados obtidos por difração de raios X das amostras sinterizadas indicam a presença de fase única cristalina característica do composto BSCF, com estrutura cúbica do tipo Perovskita. Os dados foram confirmados por comparação dos picos com os planos cristalinos da ficha cristalográfica do BSCF encontrada no banco de dados PDF sob o número #075-6980, disponível no ANEXO A.

De acordo com os difratogramas das amostras, as variações de temperatura de calcinação nos particulados entre 800 e 900°C, apesar de terem resultados em difratogramas com fases diferentes para os particulados, mostrou-se idêntico após a sinterização, em todas as condições de temperatura e tempo utilizadas, sugerindo que a calcinação a 800°C seja suficiente para gerar cerâmicas com fase única do BSCF. Entretanto, as variações nas condições

morfológicas do material indicam a formação de corpos de prova mais densos para as cerâmicas conformadas a partir de particulados calcinado a 800°C, devido principalmente aos menores diâmetros médios de partículas e aglomerados.

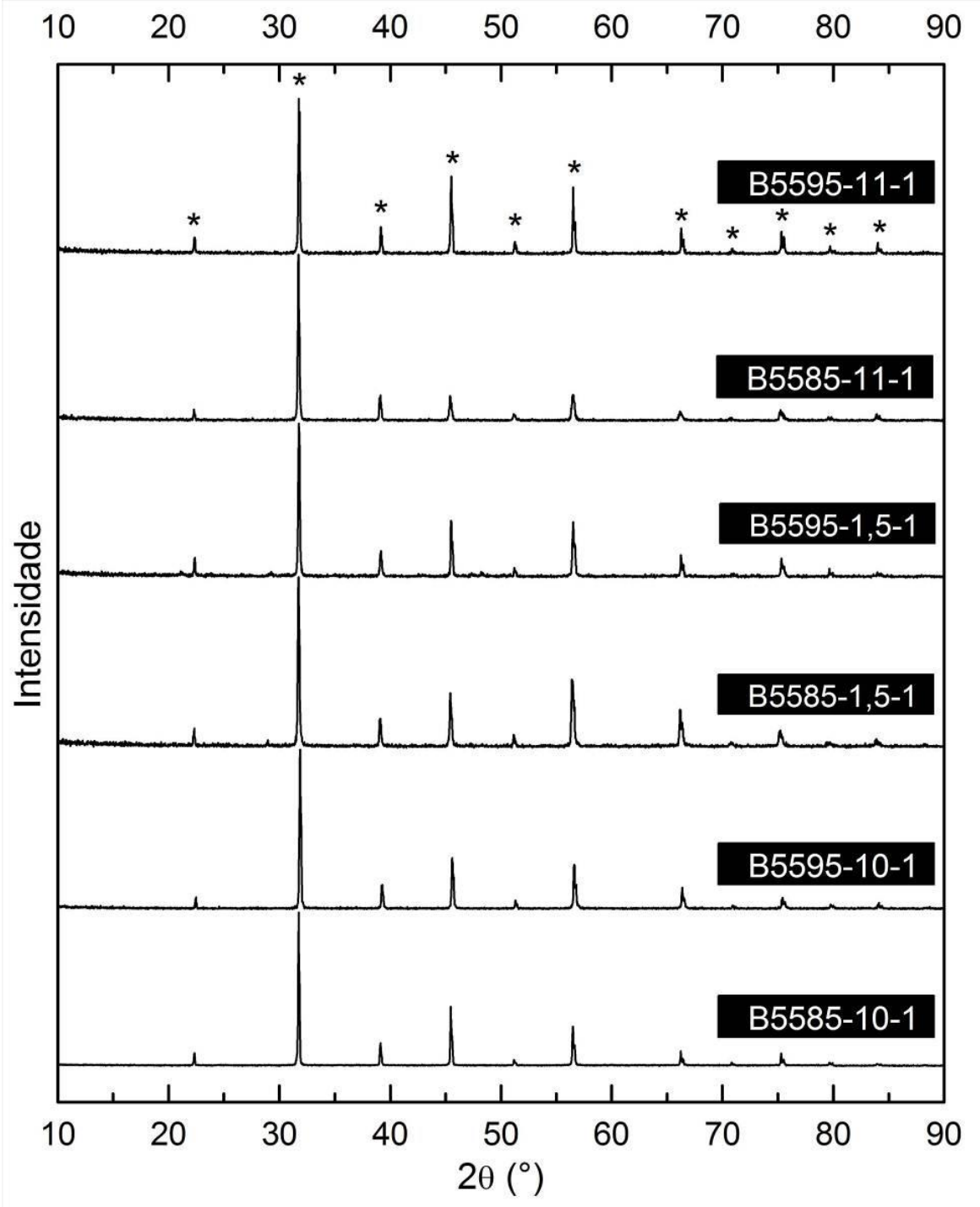


Figura 5.17 - Difratogramas das amostras cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 1h. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica Perovskita do BSCF.

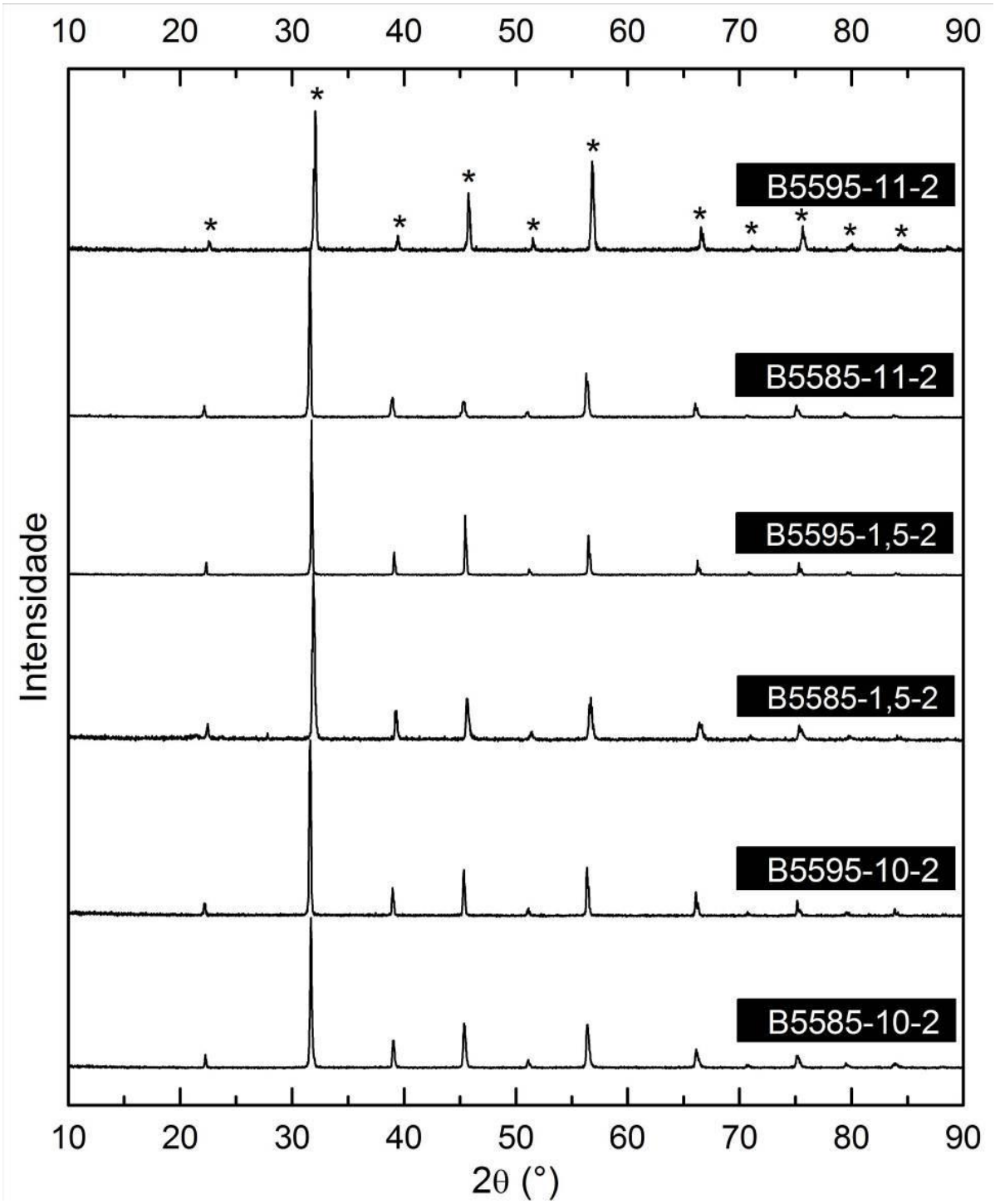


Figura 5.18 - Difratogramas das amostras cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 2h. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica Perovskita do BSCF.

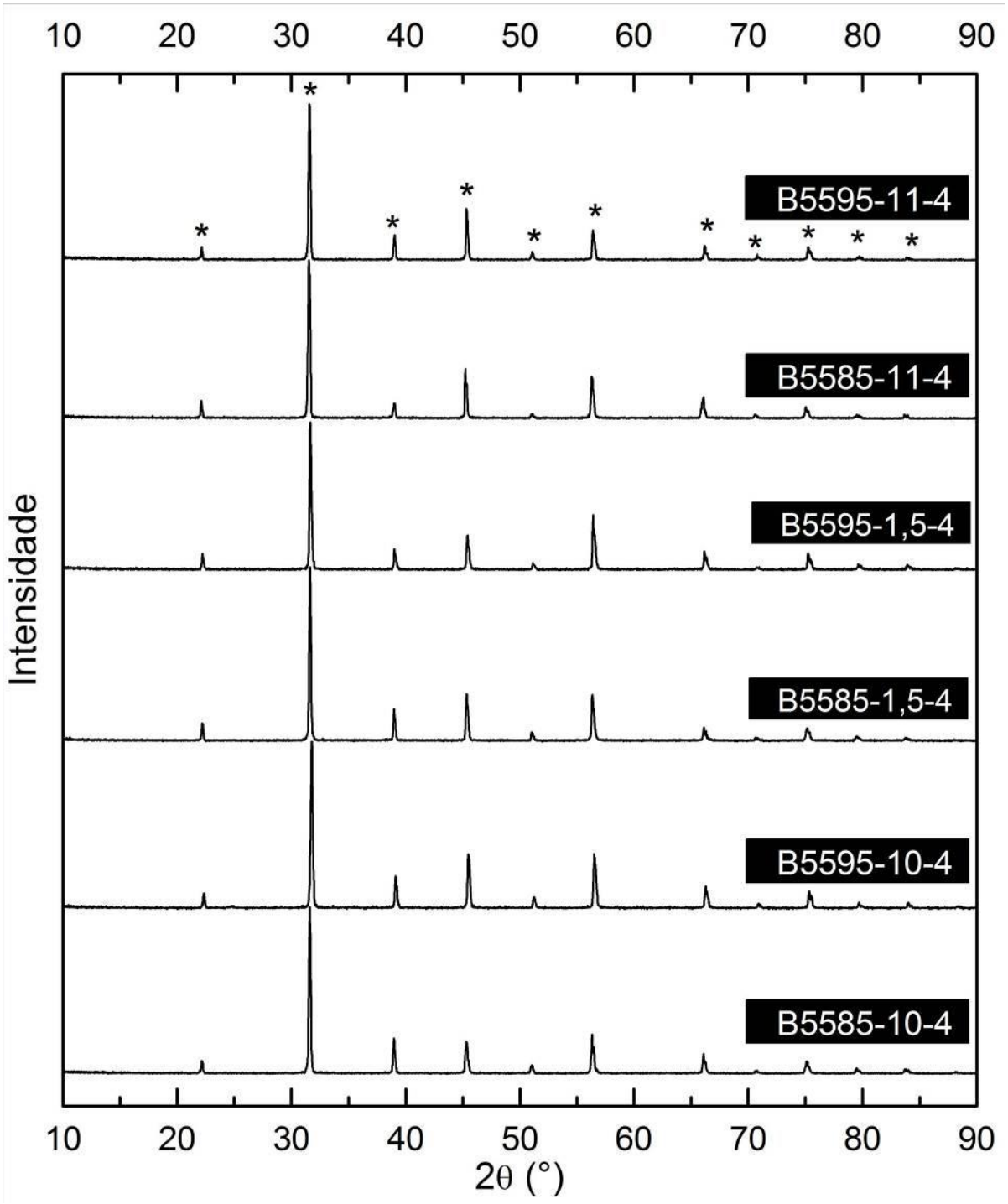


Figura 5.19 - Difratogramas das amostras cerâmicas de BSCF sinterizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 4h. O símbolo (*) indica os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica Perovskita do BSCF.

Os estudos das cerâmicas obtidas a partir de particulados calcinados a 900°C e sinterizados a 1000°C por 1h apresentaram difratogramas com fase

cristalina única de BSCF, dispensando assim as sinterizações em maior temperatura e tempo para obtenção do composto desejado.

5.1.2.2. Densidade Aparente

O processo de sinterização dos particulados de BSCF tem por objetivo a obtenção de corpos cerâmicos resistentes, com boa densidade e porosidade adequada para o trabalho como eletrodo de uma célula a combustível que permita o fluxo de ar/oxigênio até a região de interface com o eletrólito. Os cálculos de densidade aparente foram realizados pelo método de imersão em água, conhecido como método de Arquimedes.

Com o objetivo de avaliar a densificação dos corpos de prova formados por particulados de BSCF sem e com moagem, foram medidas as suas respectivas densidades aparentes, os corpos de prova obtidos com a prensagem de particulados de BSCF calcinados a 800°C e 900°C sem moagem e com moagem por 2h e 4h, posteriormente sinterizados a 1000°C por 1h, podem ser vistos na figura 5.20.

Os resultados indicaram pouca mudança no comportamento de densificação das amostras cerâmicas de BSCF obtidas por particulados calcinados a 800°C, levando em consideração o desvio padrão dos resultados, de acordo com suas respectivas barras no gráfico acima, a variação entre as amostras que não foram submetidas à moagem e aquelas que foram submetidas à moagem por 2h e 4h permanecem constantes, apesar da mudança no tamanho dos aglomerados, indicado pelos resultados de diâmetro médio por CILAS, e também pela redução no tamanho de partículas, calculado pelos resultados de área de superfície específica das amostras.

O aumento na densificação das amostras cerâmicas de BSCF com particulados calcinados a 900°C fica evidente nos resultados apresentados no gráfico acima (Figura 5.20), de acordo com os dados de diâmetro médio de partícula, o comportamento de densificação aumenta em função da diminuição no tamanho das partículas, o que está dentro dos padrões para o estudo de sinterização de particulados.

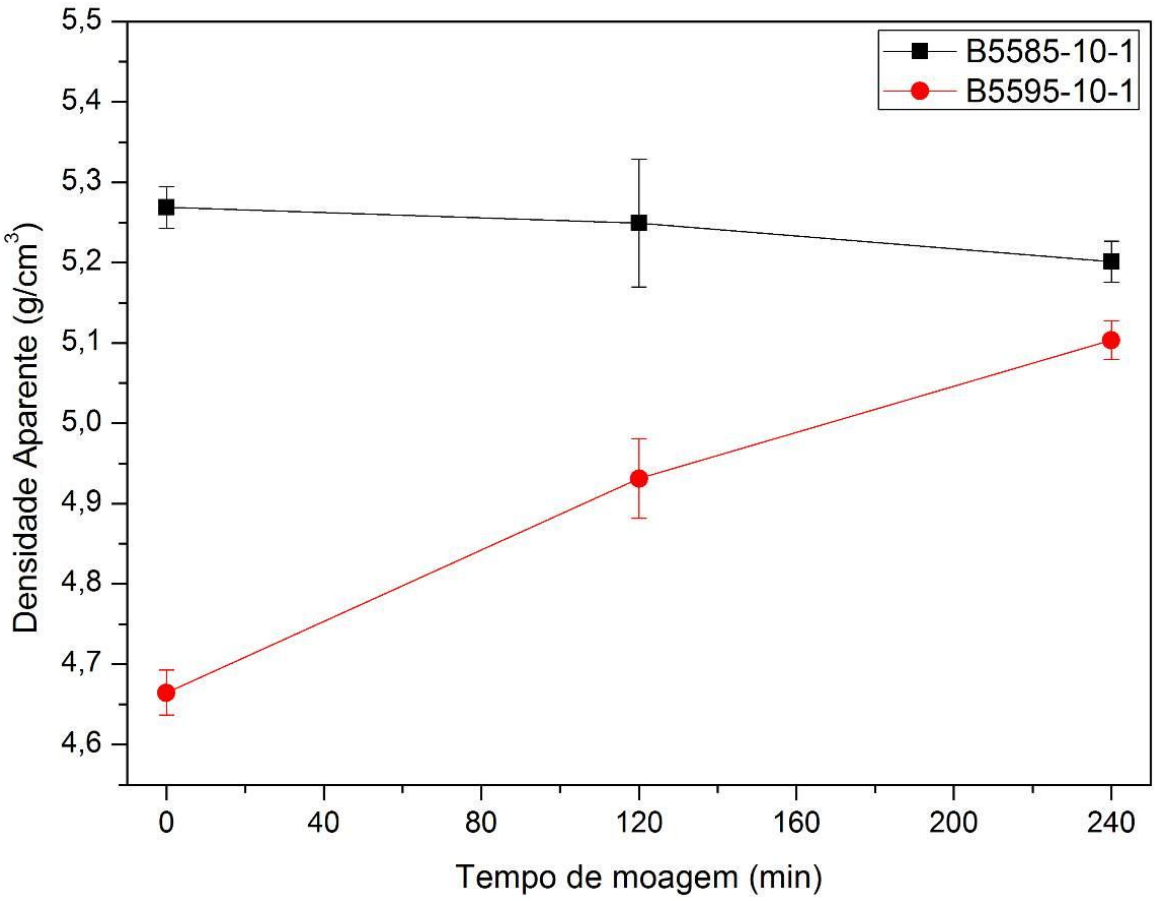


Figura 5.20 - Densidade aparente das amostras cerâmicas de BSCF obtidas com particulados calcinados a 800 e 900°C e sinterizadas a 1000°C por 1h.

Com o objetivo de se produzir cerâmicas mais porosas para fluxo de gás, como função de um cátodo de Célula a Combustível, as cerâmicas obtidas por particulados não submetidos à etapa de moagem permanecem as mais adequadas para os demais estudos deste trabalho.

A seguir, os resultados de densificação dos corpos de prova cerâmicos obtidos por particulados de BSCF, sem moagem, podem ser vistos na tabela 5.7.

Os resultados de densidade aparente indicam maior densificação dos corpos cerâmicos em maiores temperaturas, o mesmo é observado para maiores tempos de sinterização, o que corrobora para a evolução dos fenômenos de sinterização em corpos conformados a partir da prensagem de particulados. O corpo de prova B5595-10-1 apresentou menor valor de densificação, dentre as amostras analisadas.

Tabela 5.7 – Densidade aparente das cerâmicas sinterizadas.

Amostra	Densidade Aparente ($g.cm^{-3}$)	Amostra	Densidade Aparente ($g.cm^{-3}$)
B5585-10-1	5,14±0,04	B5595-10-1	4,48±0,01
B5585-10-2	5,23±0,01	B5595-10-2	4,65±0,01
B5585-10-4	5,25±0,02	B5595-10-4	4,80±0,02
B5585-1,5-1	5,27±0,01	B5595-1,5-1	4,75±0,01
B5585-1,5-2	5,27±0,01	B5595-1,5-2	4,90±0,01
B5585-1,5-4	5,35±0,02	B5595-1,5-4	4,97±0,03
B5585-11-1	5,34±0,01	B5595-11-1	4,96±0,01
B5585-11-2	5,47±0,01	B5595-11-2	4,99±0,01
B5585-11-4	5,37±0,02	B5595-11-4	5,06±0,01

5.1.2.3. Densidade Geométrica

Os corpos de prova cilíndricos sinterizados foram pesados (a seco) e suas medidas de diâmetro e altura foram anotadas para o cálculo da densidade geométrica de cada amostra. Os resultados podem ser observados na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Densidade geométrica das cerâmicas sinterizadas.

Amostra	Densidade Geométrica ($g.cm^{-3}$)	Amostra	Densidade Geométrica ($g.cm^{-3}$)
B5585-10-1	4,14±0,01	B5595-10-1	3,95±0,01
B5585-10-2	4,22±0,01	B5595-10-2	3,92±0,01
B5585-10-4	4,27±0,01	B5595-10-4	3,90±0,01
B5585-1,5-1	4,18±0,01	B5595-1,5-1	3,88±0,01
B5585-1,5-2	4,24±0,01	B5595-1,5-2	4,00±0,01
B5585-1,5-4	4,21±0,01	B5595-1,5-4	3,92±0,01
B5585-11-1	4,25±0,01	B5595-11-1	3,97±0,01
B5585-11-2	4,28±0,01	B5595-11-2	3,01±0,01
B5585-11-4	4,20±0,01	B5595-11-4	3,96±0,01

Os resultados de densidade geométrica dos corpos de prova cerâmicos se encontram na mesma ordem de grandeza, sendo um indicativo da estabilidade estrutural das amostras. As variações indicadas podem estar relacionadas com o mecanismo de prensagem dos particulados que não apresenta precisão, logo, possíveis variações na pressão aplicada durante a conformação sugerem pequenas variações de densificação por compactação.

5.1.2.4. Porosidade

A partir dos valores de densidade aparente, juntamente com os valores de densidade teórica de 5,77 $g.cm^{-3}$ e 5,63 $g.cm^{-3}$ para os particulados calcinados a 800 e 900ºC, respectivamente, obtiveram-se os valores de porosidade nas cerâmicas sinterizadas, como pode ser visto na tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Porosidade (%) das cerâmicas sinterizadas.

Amostra	**Porosidade (%)**	**Amostra**	**Porosidade (%)**
B5585-10-1	10,96±0,72	B5595-10-1	20,43±0,27
B5585-10-2	9,37±0,22	B5595-10-2	17,37±0,18
B5585-10-4	8,95±0,37	B5595-10-4	14,68±0,44
B5585-1,5-1	8,67±0,24	B5595-1,5-1	15,65±0,19
B5585-1,5-2	8,58±0,24	B5595-1,5-2	13,00±0,21
B5585-1,5-4	7,30±0,39	B5595-1,5-4	11,76±0,47
B5585-11-1	7,45±0,24	B5595-11-1	11,91±0,21
B5585-11-2	5,27±0,25	B5595-11-2	11,44±0,14
B5585-11-4	7,01±0,39	B5595-11-4	10,14±0,22

Os dados de porosidade estão diretamente relacionados com os valores de densidade aparente, mostrados na tabela 5.7. Os resultados de porosidade obtidos mostram a formação de maior volume de poros nas amostras com particulados calcinados a 900ºC e sinterizadas a 1000ºC por 1h o que torna a amostra B5595-10-1 a mais adequada para promover a região

termodinamicamente ativa conhecida como tripla fase reacional, onde as moléculas de $O_{2(g)}$ são convertidas a íons de O^{2-} para migrarem pelo cátodo até o eletrólito da Célula a Combustível de Óxido Sólido.

Os valores de porosidade encontrados nas condições de calcinação e sinterização das amostras apresentaram uma variação entre 5% e 21%, cujos valores semelhantes podem ser vistos na literatura. Segundo Baumann (2010), valores entre 2% e 15% de porosidade foram obtidos em amostras sinterizadas a 1000ºC por 12h.[99]

5.1.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As pastilhas sinterizadas a 1000, 1050°C e 1100ºC por 1h, 2h e 4h foram fraturadas e a análise morfológica realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura mostra as características de tamanho e distribuição de poros, observada nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23.

Nas micrografias são apresentadas as porosidades do material, sendo que as amostras calcinadas a 900°C e submetidas à sinterização, evidenciaram maior porosidade, como pode ser confirmado pelos cálculos da tabela 5.9. Dentre os sinterizados, conformados a partir dos particulados calcinados a 800ºC, tratados termicamente a 1000, 1050 e 1100ºC por 1, 2 e 4h, não se observa expressiva mudança no corpo densificado, apresentando em todos os casos uma superfície com poucos poros, de tamanhos entre 1 μm e 2 μm, uniformemente distribuídos.

As altas taxas de sinterabilidade dos particulados de menor granulometria favoreceram a formação de porosidade fechada, sendo a principal característica observada nas cerâmicas obtidas a partir de particulados calcinados a 800°C, os quais apresentaram menores diâmetros médios de partícula. As cerâmicas obtidas a partir da sinterização de particulados calcinados a 900°C, por apresentarem morfologia de aglomerados fortes e maiores, sugere-se uma menor taxa de sinterabilidade entre os aglomerados, dificultando a densificação, o que pode ser observado pela alta concentração de porosidade aberta presente nas micrografias referentes a estas condições.

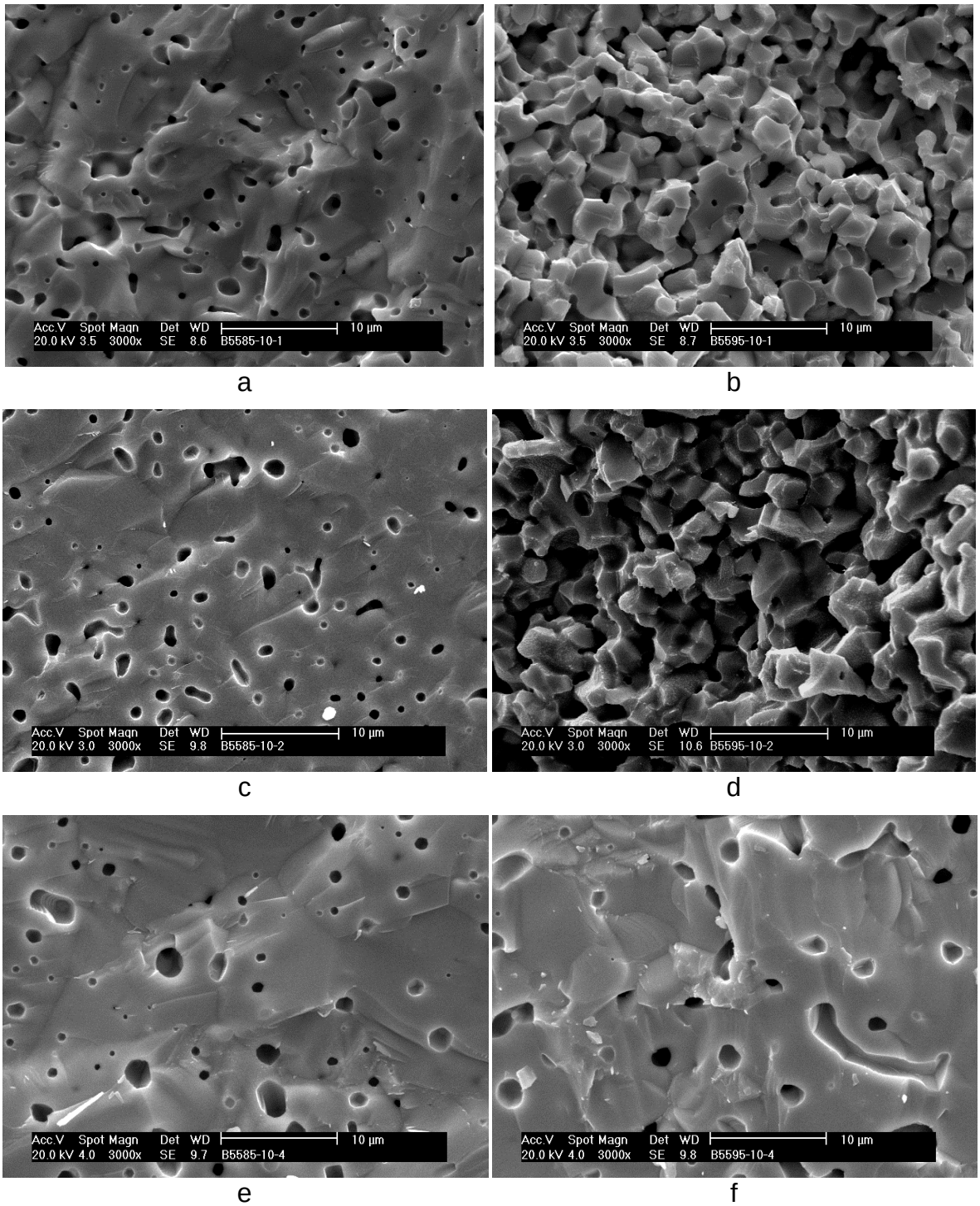


Figura 5.21 - Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 800°C (a,c,e) e 900°C (b,d,f), sinterizadas a 1000°C por 1h (a,b), 2h (c,d) e 4h (e,f).

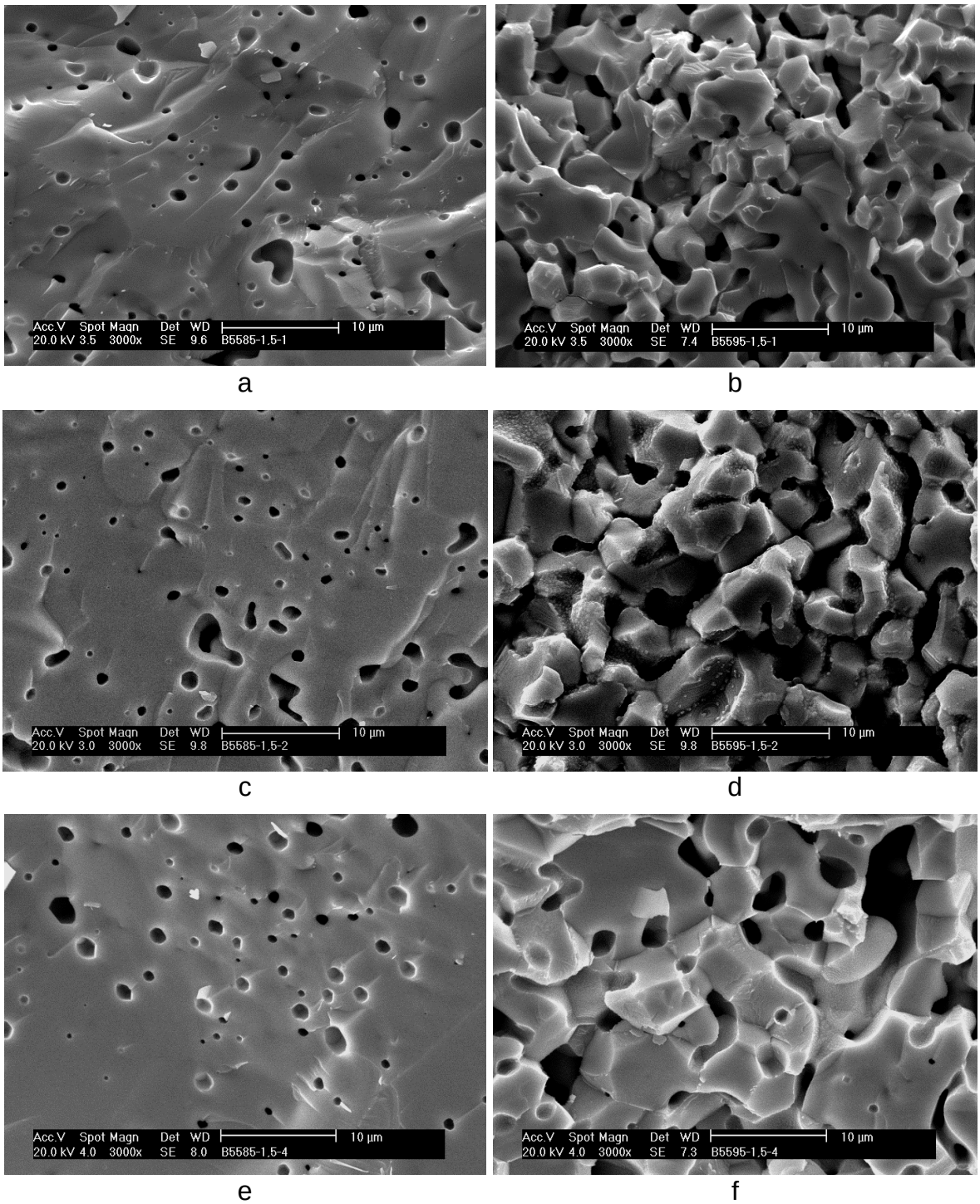


Figura 5.22 - Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 800°C (a,c,e) e 900°C (b,d,f), sinterizadas a 1050°C por 1h (a,b), 2h (c,d) e 4h (e,f).

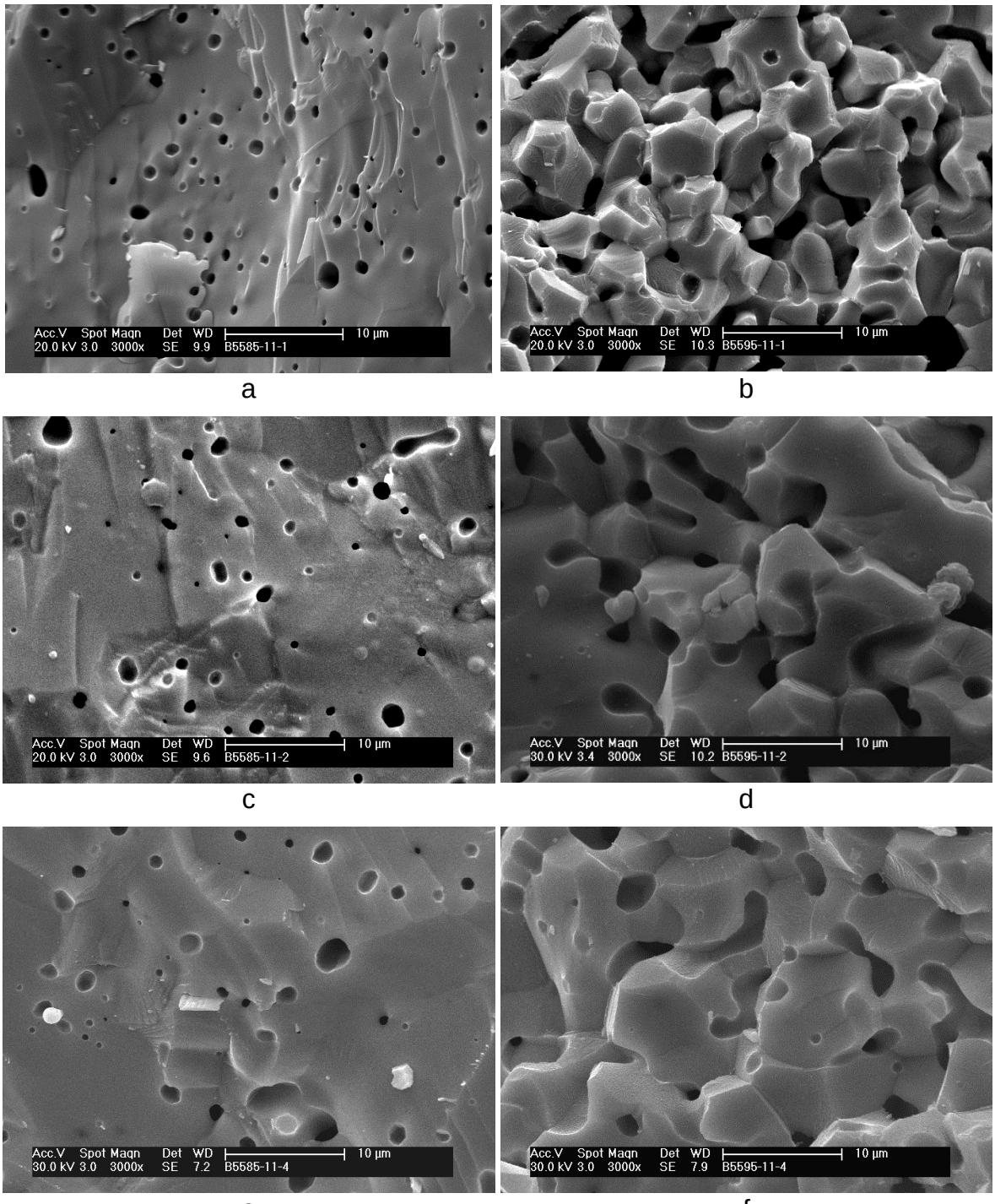
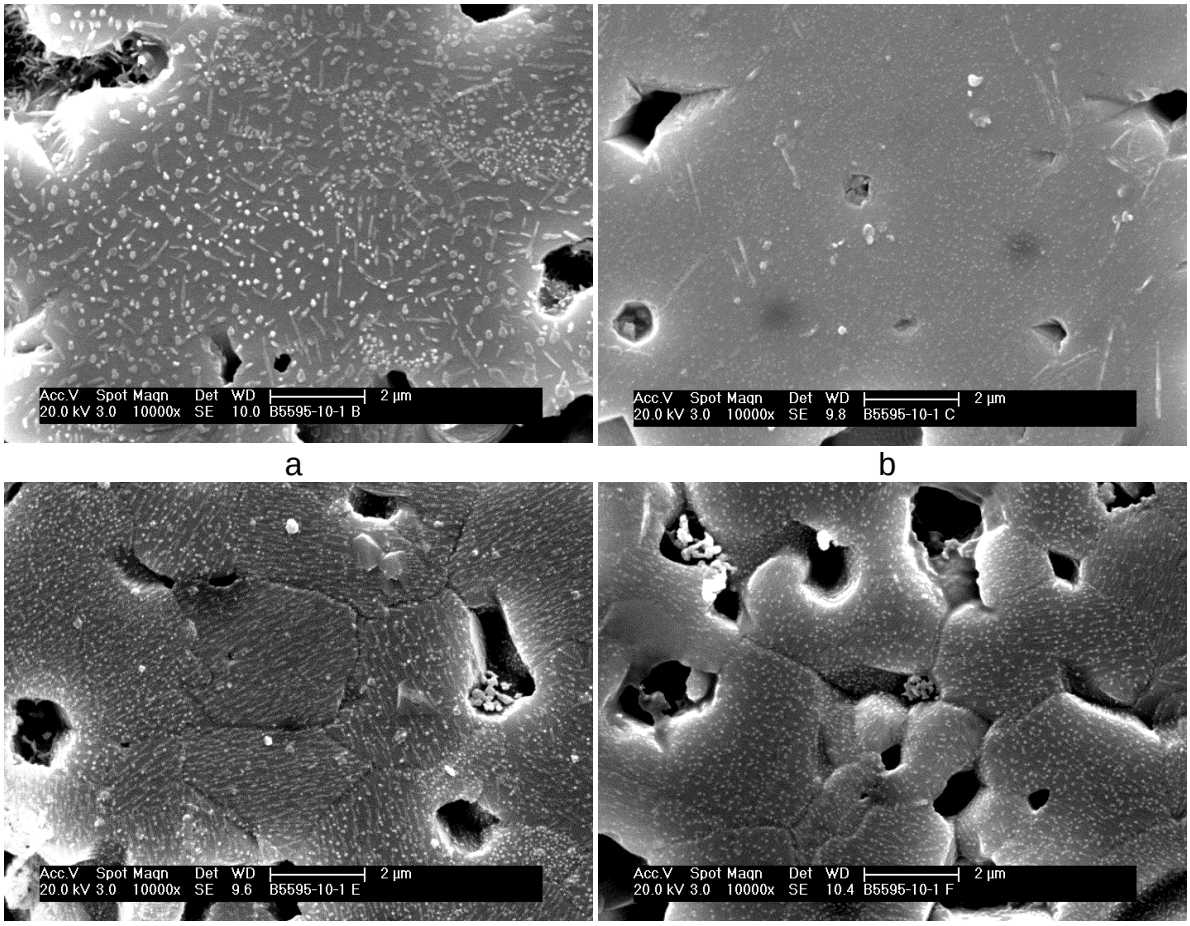


Figura 5.23 - Micrografias das cerâmicas de BSCF fraturadas obtidas com particulados calcinados a 800°C (a,c,e) e 900°C (b,d,f), sinterizadas a 1100°C por 1h (a,b), 2h (c,d) e 4h (e,f).

Observando a morfologia dos corpos cerâmicos de BSCF, as amostras B5595-10-1 foram submetidas a um processo de ataque térmico para revelação dos contornos de grão na estrutura do material. As cerâmicas sinterizadas foram fraturadas, lixadas e polidas com panos de polimento e pastas de diamante para granulometrias de 9 μm, 6 μm, 3 μm e 1 μm por 20 min cada. As superfícies polidas foram expostas a temperaturas de 750°C e 850°C por 20 min e 25min. As micrografias podem ser vistas na figura 5.24.



a b

c d

Figura 5.24 - Micrografias das cerâmicas polidas e atacadas termicamente em 750°C durante 20 min (a) e 25 min (b), em 850°C durante 20 min (c) e 25 min (d), para observação dos contornos de grão.

Nas micrografias das amostras atacadas termicamente podem ser observados os contornos de grãos em temperaturas superiores a 850°C, as amostras preparadas e atacadas a 750°C não apresentam contornos de grão revelados, independente do tempo de exposição.

As amostras atacadas termicamente em 850°C apresentam contornos de grão expostos nas duas condições de tempo de exposição, sendo o tempo de 25 min o que gerou melhor resultado para observação dos contornos.

5.1.2.6. Expansão Térmica

As Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária, por operarem em temperaturas em torno de 500-700ºC, precisam trabalhar com componentes que apresentem comportamento semelhante a altas temperaturas, principalmente no que diz respeito à dilatação térmica sofrida pelos componentes estruturalmente fixos, caso contrário o sistema pode apresentar trincas e tensões devido à diferença de expansão durante o ciclo térmico do dispositivo.

O comportamento durante a expansão térmica da cerâmica de BSCF, calcinada a 900ºC e sinterizada a 1000ºC por 1h (B5595-10-1), é apresentado na figura 5.25.

As medidas foram efetuadas em aquecimento, na faixa de temperatura ambiente até 1000ºC, com taxa de aquecimento de $2ºC.min^{-1}$ e resfriamento de $10ºC.min^{-1}$, em atmosfera de ar sintético.

A partir da curva de dilatação térmica, obtém-se o coeficiente de expansão térmica (da sigla em inglês, TEC) para o respectivo material em estudo. Na faixa de temperatura entre 25 e 1000ºC, para a amostra B5595-10-1, obteve-se coeficiente de expansão térmica da ordem de $13x10^{-6}.ºC^{-1}$, enquanto que para a faixa de temperatura de operação da célula, entre 500 e 800ºC, o coeficiente de expansão térmica foi da ordem de $18x10^{-6}.ºC^{-1}$. Tais resultados estão acordo com valores encontrados na literatura.[18,102]

Os estudos apontam valores de TEC próximos aos encontrados na análise dilatométrica, devido ao aumento das vibrações atômicas que provocam a expansão da estrutura do material.

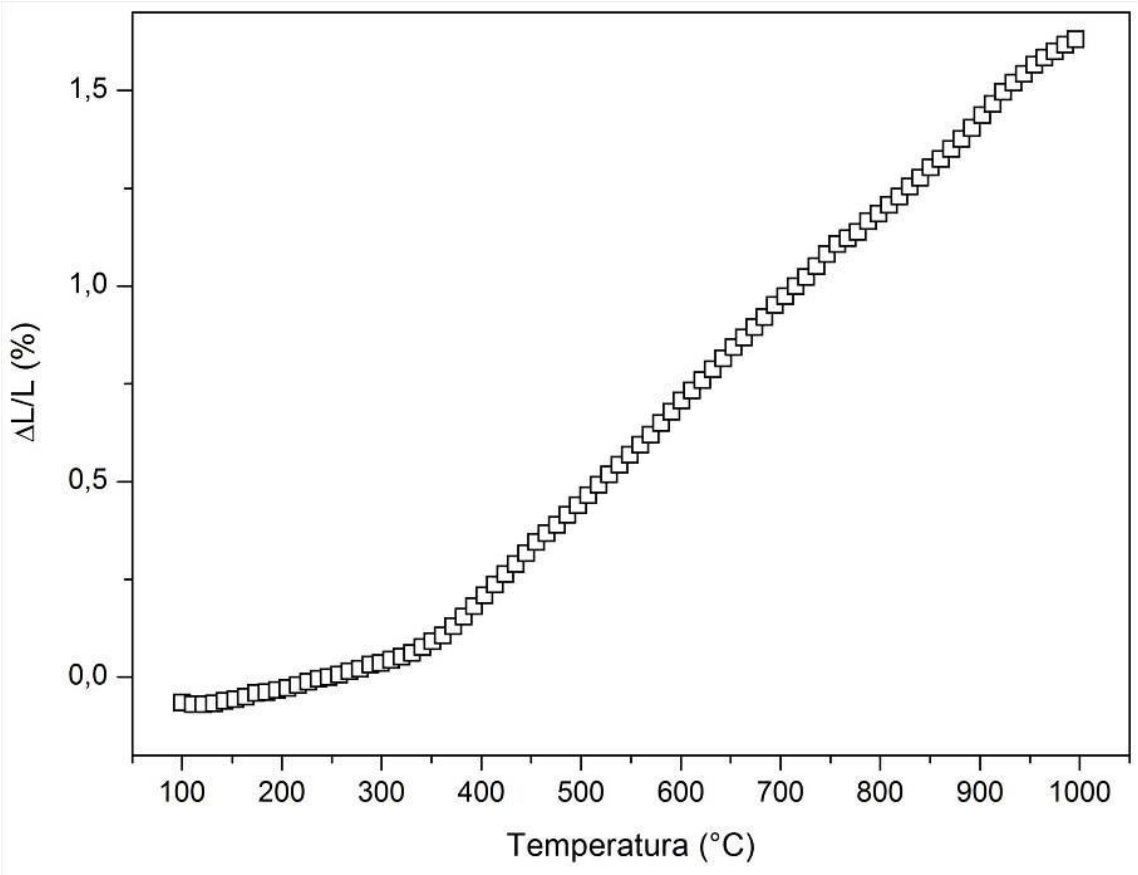


Figura 5.25 - Curva de expansão térmica da cerâmica de B5595-10-1.

De acordo com a literatura, valores menores de TEC podem ser alcançados com a substituição dos átomos do sítio A da rede cristalina da estrutura perovskita[18], a fim de tornar o BSCF compatível termicamente para operar em conjunto com outros materiais usados como eletrólito em IT-SOFC, tais como a Céria dopada com Gadolínia (GDC), com TEC próximo de $13x10^{-6}.ºC^{-1}$, e da Céria dopada com Samária (SDC), com TEC próximo de $12x10^{-6}.ºC^{-1}$, ambos na faixa de temperatura de 25 a 1000ºC.[103]

Segundo Teraoka et al. (1984), o perfil observado na curva de expansão térmica, com pontos de inflexão próximos da faixa de temperatura entre 300°C e 400°C é atribuído à perda de oxigênio na rede cristalina do BSCF. Este mecanismo, chamado de β-desorção de oxigênio, é responsável pela formação de vacâncias de oxigênio características do material.[104]

Trabalhos encontrados na literatura indicam outro possível mecanismo de formação de vacâncias de oxigênio, ocasionando a redução de íons Fe^{4+} e Co^{4+} para Fe^{3+} e Co^{3+} com o propósito de manter a estabilidade elétrica da estrutura cristalina.[105,106,107]

Os mecanismos de redução podem ser observados pelas reações de defeitos expressas nas notações de Kröger-Vink pelas equações 29 e 30 disponíveis no tópico sobre análise termogravimétrica.[54]

5.2. Estudo das propriedades do BSCF obtidos em diferentes valores de pH de síntese.

A rota de síntese por via úmida, em especial o método de complexação por EDTA-Citratos, apresenta possibilidade de ajuste de parâmetros de síntese que podem influenciar nas características do produto final, nesse sentido, de acordo com os agentes complexantes usados, o controle do pH do meio reacional pode influenciar nas espécies iônicas complexadas, o que pode agir como parâmetro para ajustar uma melhor distribuição molecular dos íons complexos.[17,66]

O estudo das propriedades do BSCF obtido em diferentes condições de pH de síntese foram limitados nas condições de conformação, calcinação e sinterização otimizadas nos estudos de particulados e cerâmicas de BSCF padrão.

5.2.1 Espectroscopia por Infravermelho (FT-IR)

A análise de FT-IR permite obtermos informações sobre os grupos orgânicos e inorgânicos, de acordo com a análise dos picos de absorção gerados pelas energias de vibração das respectivas moléculas/grupos presentes na amostra. Os resultados de FT-IR em modo de refletância total atenuada (ATR) para o BSCF, obtida pela reação de complexação em solução com pH 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0, antes (apenas com pré-tratamento térmico a 200°C/5h) e depois da calcinação a 900ºC por 5h. Os espectros das amostras não calcinadas são mostrados na Figura 5.26.

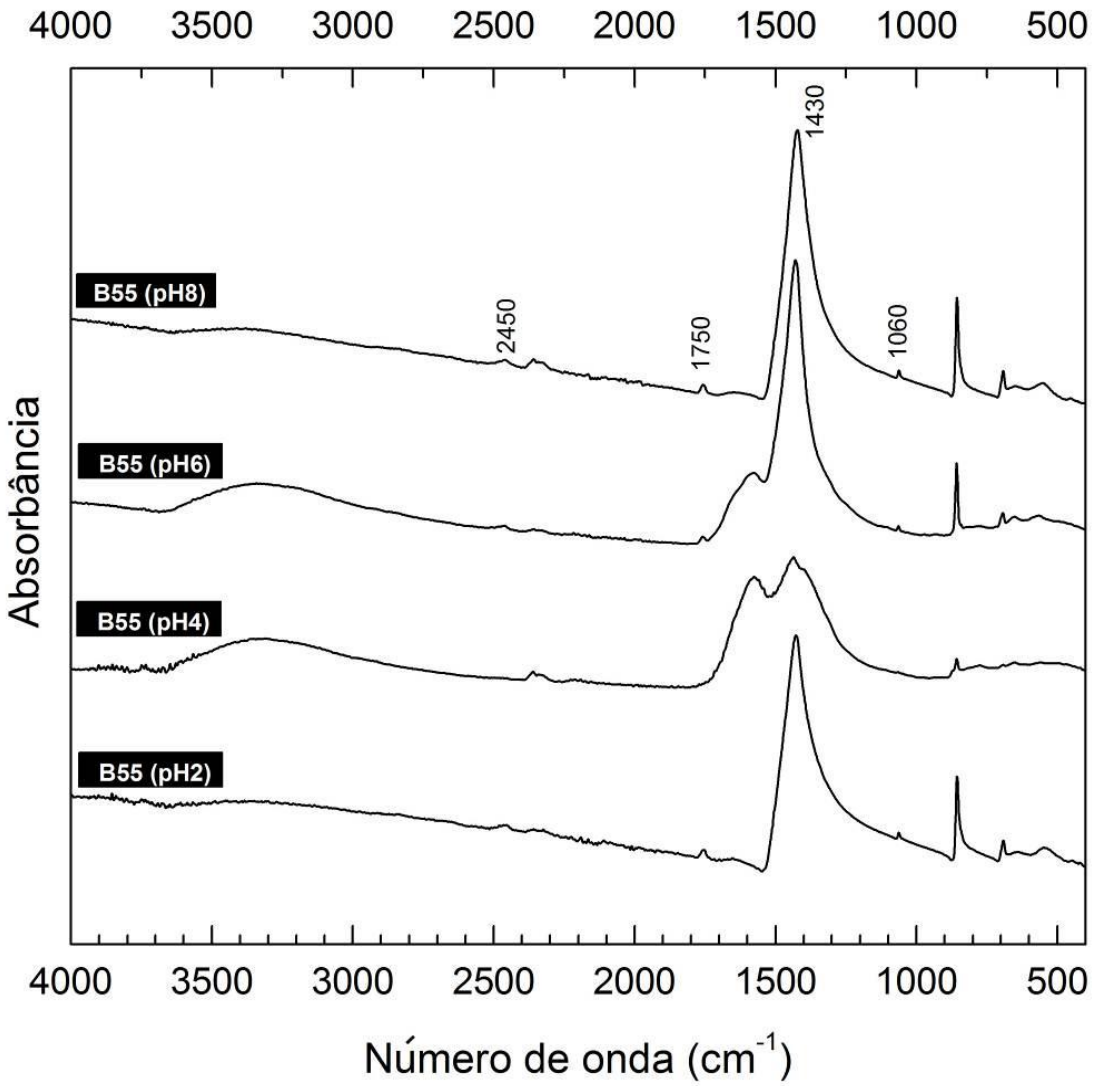


Figura 5.26 - Espectros de FT-IR no modo ATR das amostras de BSCF não calcinadas, obtidas por síntese em pH 2, 4, 6 e 8.

Os resultados das amostras de esponja de BSCF, não calcinadas, obtidas em sínteses com pH em 2, 6 e 8 evidenciam a presença de compostos de carbonato de bário ($BaCO_3$) indicados pelas bandas de absorção em números de onda 1060 cm^{-1}, 1430 cm^{-1}, 1750 cm^{-1} e 2450 cm^{-1}, de acordo com a literatura.[79]

O fenômeno de decomposição térmica, neste caso, pode ser observado pela diminuição da intensidade das bandas correspondentes ao modo vibracional de estiramento (stretching) das moléculas orgânicas. As bandas de absorção, em torno de 1700 cm^{-1} são correspondentes aos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos funcionais carboxílicos presentes nas amostras obtidas em pH 4,0 e 6,0.[66,93,108]

As amostras de BSCF calcinadas a 900°C por 5h, obtidas por síntese em diferentes valores de pH são mostradas nos espectros da Figura 5.27.

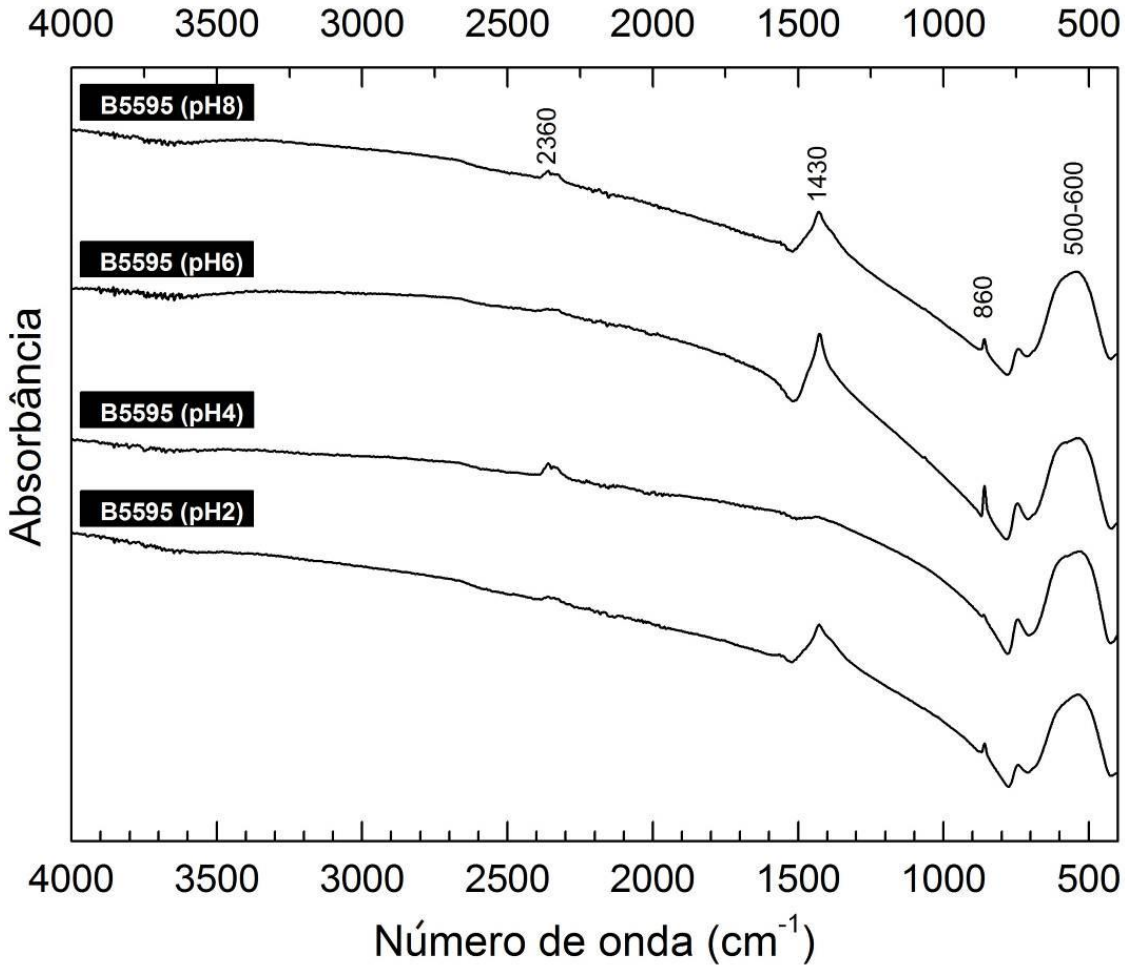


Figura 5.27 - Espectros de FT-IR no modo ATR das amostras de BSCF calcinadas a 900°C por 5h, obtidas por síntese em pH 2, 4, 6 e 8.

Nos espectros da figura 5.27 podem ser observadas duas bandas de absorção em 1430 cm^{-1} e 860 cm^{-1}, nas amostras calcinadas, obtidas em pH 2, 6 e 8, tais bandas são correspondentes aos modos vibracionais de estiramento e torção (twisting) do grupo carbonato CO_3^{2-}, indicando a presença de carbonato estável, devido a decomposição do complexo Ba-EDTA formado na síntese do composto.[66,93,108]

Os espectros das amostras de BSCF sem e após calcinação a 900°C apresentam bandas de absorção em números de onda abaixo de 800 cm^{-1}. Segundo os autores Liu (2007) e Augustin (2005), as bandas referentes a números de onda abaixo de 800 cm^{-1} são referentes às vibrações de ligações

entre metal-oxigênio características dos octaedros BO_6 presentes nas estruturas cristalinas do tipo Perovskita.[109-110]

Após a calcinação dos particulados, as amostras foram sinterizadas nas condições otimizadas encontradas nos estudos com BSCF padrão. A amostra B5595-10-1_pH2, quando imersa em água, perdeu sua estrutura cerâmica e formou um resíduo branco nadante, como pode ser visto na figura 5.28.

Figura 5.28 - Imagens do corpo cerâmico de B5595-10-1_pH2 imerso em água (a), quebrada após 1h (b) e o resíduo sobrenadante formado (c).

A análise deste resíduo sobrenadante foi realizada por espectroscopia de infravermelho, como pode ser vista pelo espectro FT-IR na figura 5.29 (a).

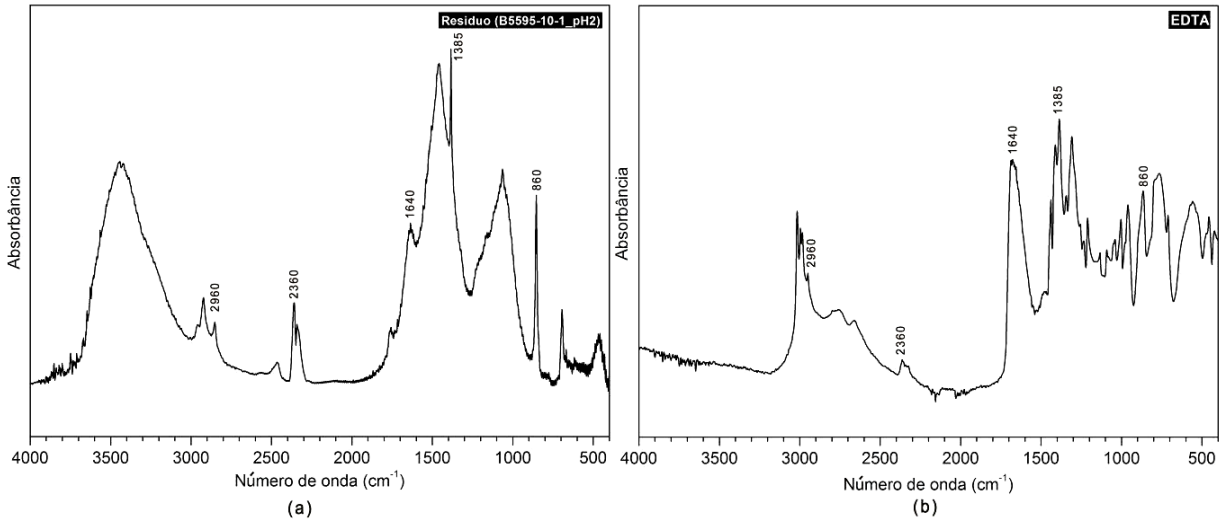


Figura 5.29 - Espectros de FT-IR do resíduo liberado pelas amostras B5595-10-1_pH2 (a) e do agente complexante EDTA (b) utilizado na síntese dos particulados.

Os espectros do resíduo extraído da amostra cerâmica de BSCF obtida por particulados sintetizados em pH2, calcinados a 900°C por 5h e sinterizada em

1000°C por 1h apresentaram bandas de absorção semelhantes às bandas encontradas no agente complexante EDTA puro, utilizado na síntese dos particulados. Esta combinação de bandas indica a presença de grupos carbonato nas amostras B5595-10-1_pH2, suficiente para desaglomerar a estrutura cerâmica do material, permitindo sua destruição em contato com água.

5.2.2. Difração de raios X

O estudo da variação de pH do meio reacional pode ser observado pelos difratogramas dos particulados sintetizados com pH variando entre 2,0; 4,0; 6,0; 5,0 e 8,0. Os resultados podem ser observados na Figura 5.30.

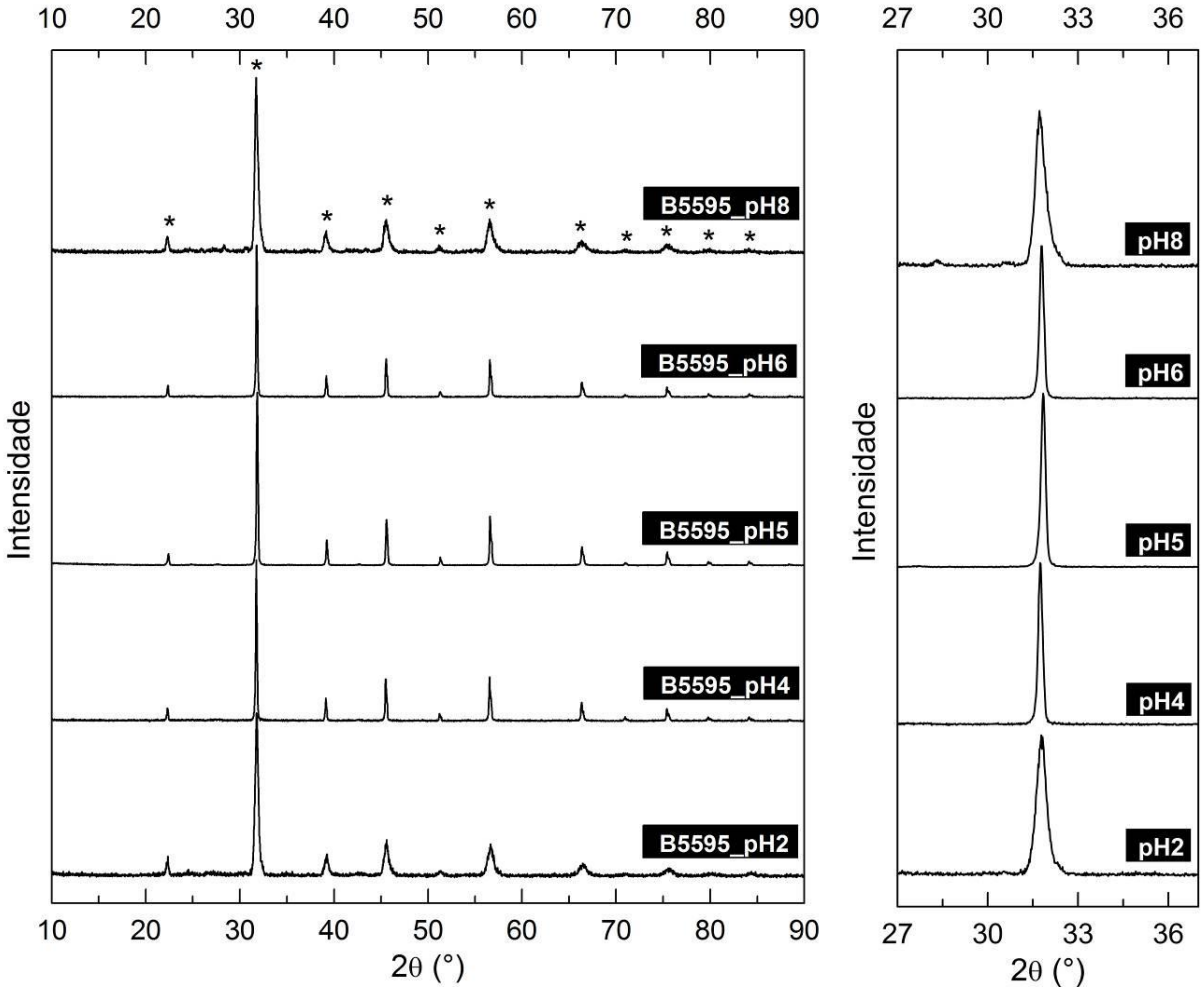


Figura 5.30 - Difratogramas dos particulados de BSCF calcinados a 900°C por 5h, sintetizados em pH 2,4,5,6 e 8 pelo método de complexação EDTA-Citratos.

Os resultados obtidos pela difração de raios X evidenciam os picos de difração referentes aos planos cristalinos da fase cúbica do tipo Perovskita, característico do composto $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$, contando com fases secundárias nas amostras obtidas em pH 2,0 e 8,0.

A análise dos picos em evidência na figura 5.30 sugere uma possível variação no alargamento dos picos em função do pH de síntese dos particulados de BSCF, o que indica possível variação no tamanho de cristalino das amostras. Para confirmar esta variação, foi realizado o cálculo do tamanho de cristalito utilizando a Equação de Scherrer. As amostras foram analisadas por difração de raios X apenas na faixa entre 43° e 48° (2θ), com passo de 0,01° e tempo de coleta de contagens de 10 segundos por passo. Os difratogramas obtidos para o cálculo do tamanho de cristalito podem ser vistos na figura 5.31.

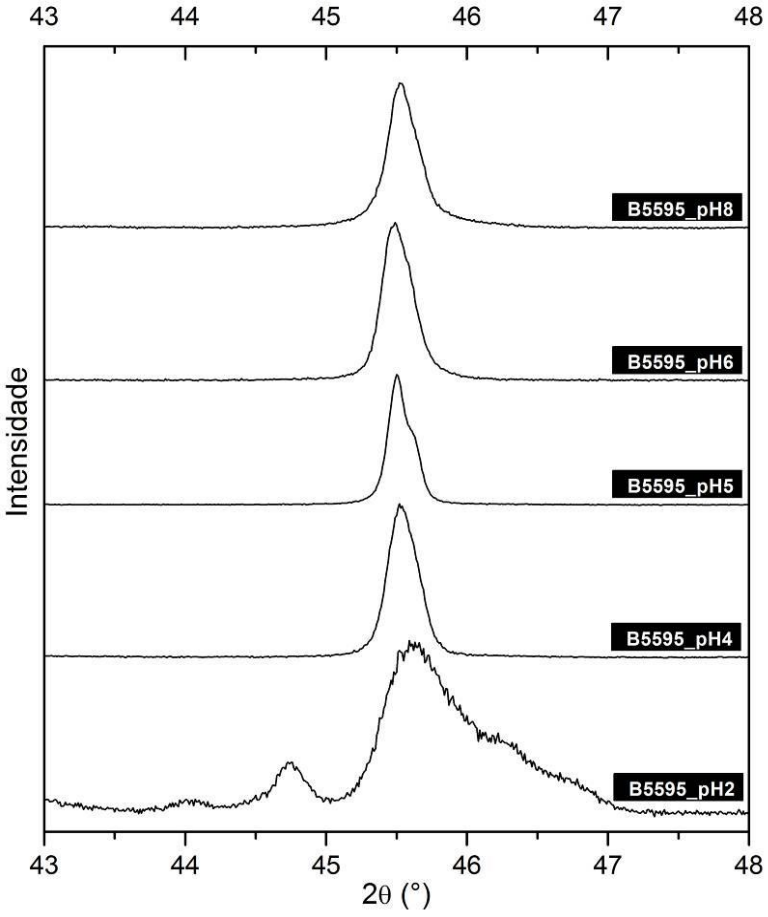


Figura 5.31 - Difratogramas dos particulados de BSCF obtidos em pH de síntese 2, 4, 5, 6 e 8, calcinados a 900°C por 5h, coletados entre 43° e 48° (2θ).

As medidas de tamanho de cristalito evidenciam a variação de cristalinidade em função do pH. Os valores foram calculados mediante ajustes nos perfis dos picos. Foi extraída das curvas a contribuição da radiação K_β que poderia alargar o perfil dos picos. Para os cálculos de largura a meia altura, foi excluído os valores de alargamento instrumental, com o valor de 0,08°. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Valores de tamanho de cristalito das amostras de BSCF obtidas com síntese em pH 2, 4, 5, 6 e 8.

Amostra	pH de Síntese	Pico (2θ)	Tamanho de Cristalito (Å)
B5595_pH2	2,0	-	-
B5595_pH4	4,0	45,51	820,1
B5595_pH5	5,0	45,50	1722,2
B5595_pH6	6,0	45,46	860,9
B5595_pH8	8,0	45,52	861,1

A alteração nos valores de pH de síntese influenciam diretamente nos tamanhos de cristalito das amostras. Os dados confirmam maior tamanho de cristalito para os particulados obtidos em pH 5 enquanto que o menor tamanho de cristalito é encontrado em particulados obtidos em pH 4.

Os cálculos para a amostra B5595_pH2 não foram indicados devido a baixa resolução do pico selecionado para o cálculo. O perfil da curva não se apresenta definido para identificação de seu alargamento, como pode ser visto na Figura 5.31.

5.2.3 Densidade e Porosidade

Os resultados de densidade geométrica, densidade aparente e porosidade das amostras de BSCF sintetizadas em diferentes valores de pH, calcinadas a 900°C por 5h e posteriormente sinterizadas a 1000°C por 1h, estão listados na tabela 5.11. A amostra B5595-10-1_pH2, por ter apresentado

reatividade em contato com a água, não foi possível calcular sua densidade e porosidade devido a destruição da pastilha, conforme mencionado anteriormente.

Tabela 5.11 – Valores de densidade geométrica, densidade aparente e porosidade das amostras de BSCF obtidas com síntese em pH 2, 4, 5, 6 e 8.

Amostra	pH de Síntese	Densidade Geométrica ($g.cm^{-3}$)	Densidade Aparente ($g.cm^{-3}$)	Porosidade (%)
B5595-10-1_pH2	2,0	-	-	-
B5595-10-1_pH4	4,0	4,46	4,63±0,03	17,61±0,49
B5595-10-1_pH5	5,0	4,60	4,70±0,03	16,57±0,58
B5595-10-1_pH6	6,0	4,38	4,55±0,03	19,20±0,55
B5595-10-1_pH8	8,0	4,36	4,55±0,02	19,17±0,34

Os valores de densidade geométrica e aparente foram maiores para as amostras obtidas em pH de síntese em 4,0 e 5,0, enquanto que suas porosidades permaneceram as mais baixas dentre as amostras estudadas. As amostras sintetizadas em pH 6,0 e 8,0 apresentaram os menores valores de densidade geométrica e aparente e consequentemente maiores valores de porosidade, mais adequados para produção de cátodos de Células a Combustível.

Os resultados apresentados na tabela 5.11 podem ser relacionados diretamente com os valores encontrados para o tamanho de cristalitos das amostras nestas mesmas condições. Os valores de densidade para a amostra B5595-10-1_pH5 foram as maiores, assim como seu tamanho de cristalito, em contra partida, o valor de porosidade foi considerado o menor dentre as amostras com pH distintos.

As amostras B5595-10-1_pH6 e B5595-10-1_pH8 apresentam valores de densidades próximos, assim como seus respectivos tamanhos de cristalito, seus valores de porosidade permaneceram próximos, sendo os maiores dentre as diferentes amostras.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos aglomerados de BSCF, produto de reações em diferentes valores de pH, calcinados a 900ºC por 5 horas apresenta características de particulados com diferentes aspectos de textura, como pode ser visto na Figura 5.32.

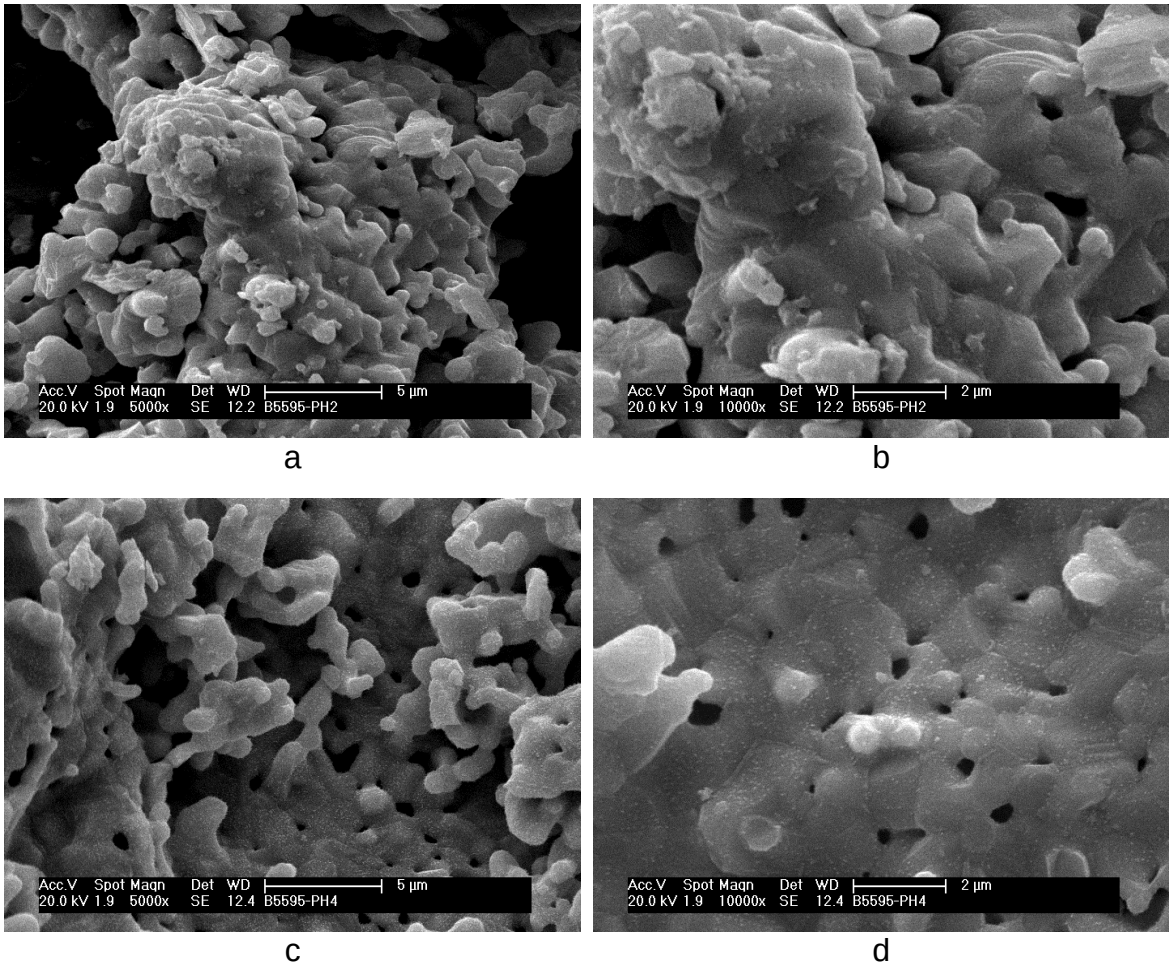


Figura 5.32 - Micrografias das amostras de BSCF obtidos em pH 2,0 (a, b), em pH 4,0 (c,d), em pH 6,0 (e,f) e em pH 8,0 (g,h), calcinados em 900°C por 5h.

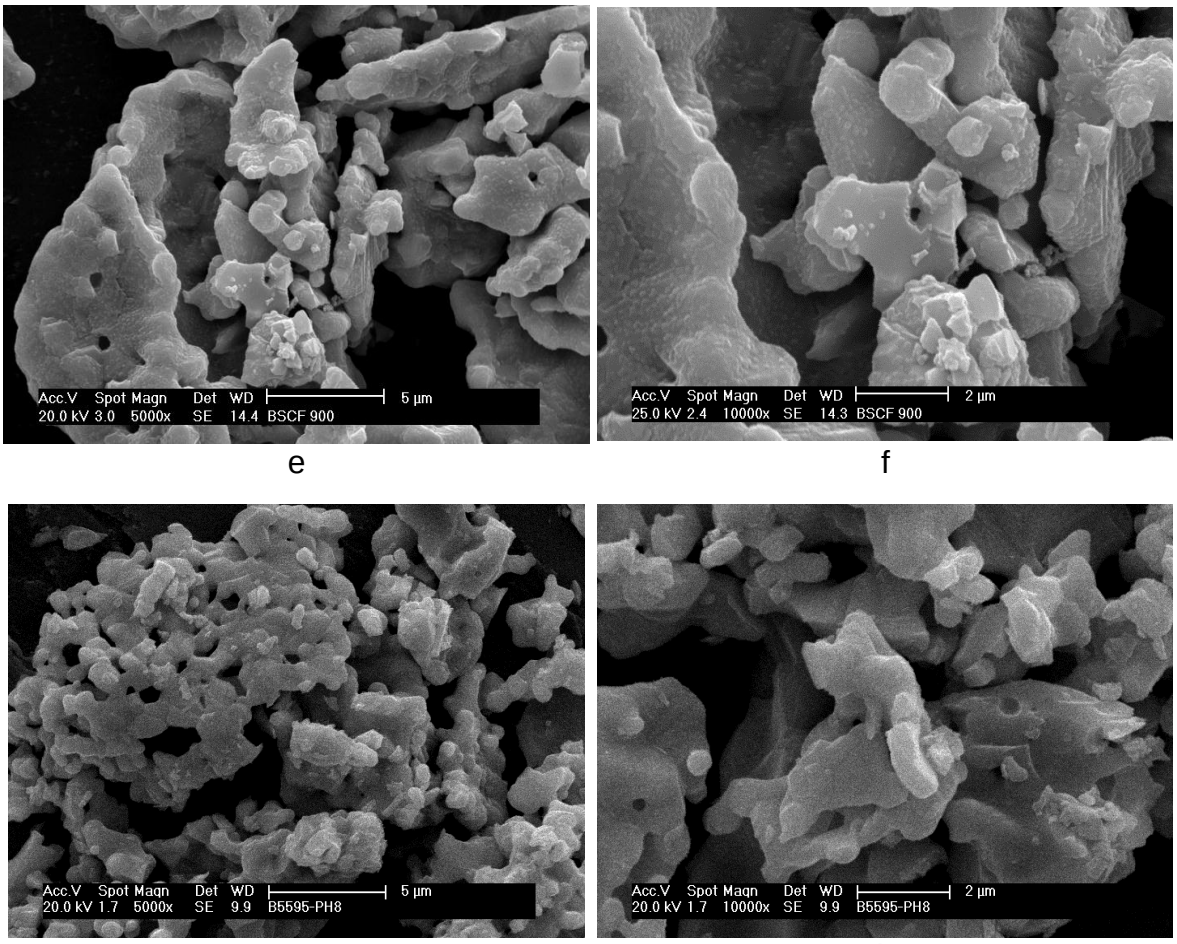
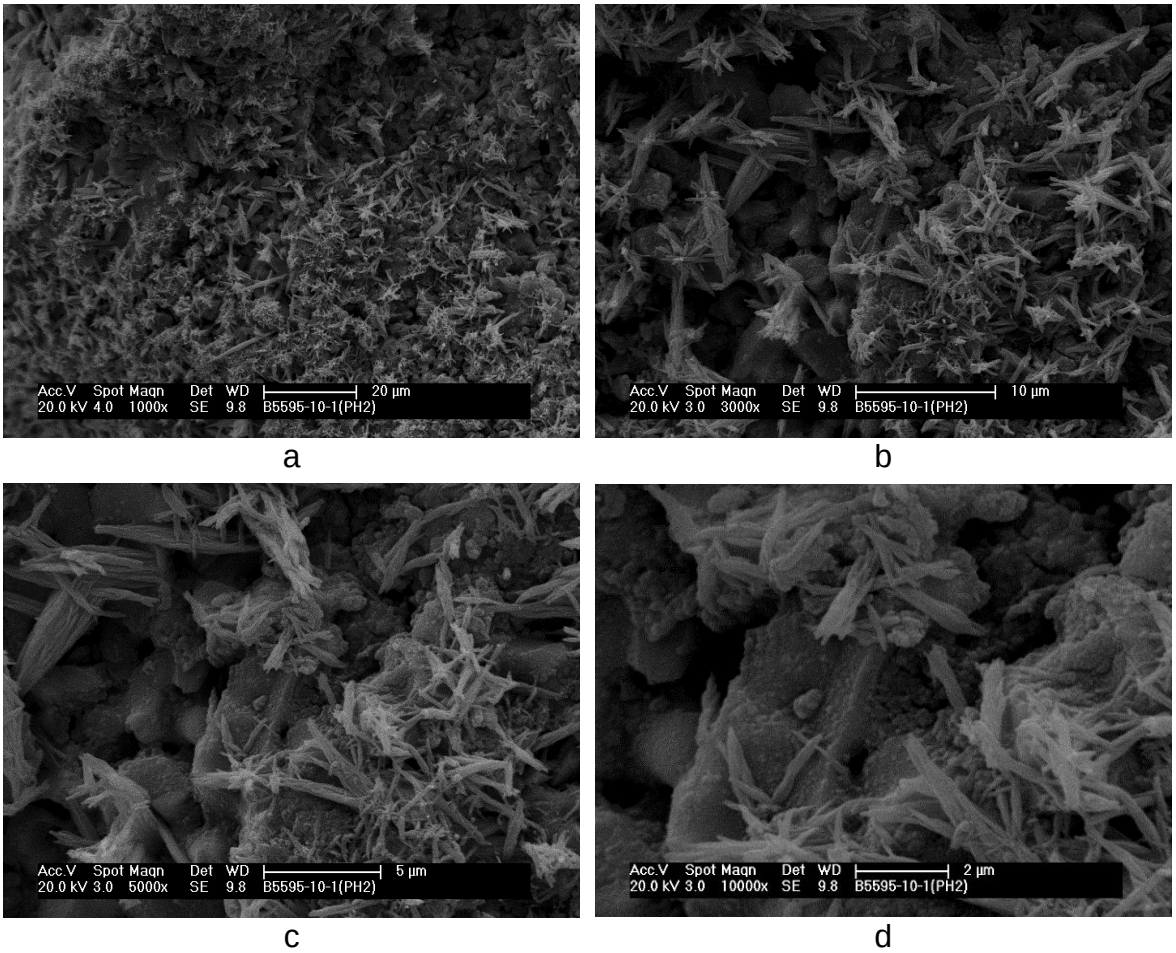


Figura 5.32 - Micrografias das amostras de BSCF obtidos em pH 2,0 (a, b), em pH 4,0 (c,d), em pH 6,0 (e,f) e em pH 8,0 (g,h), calcinados em 900°C por 5h.

As amostras dos particulados obtidos em pH de síntese 2,0 e 4,0 apresentaram morfologia mais aglomerada e consequentemente mais densa, como pode ser visto nas micrografias 5.29 (b) e (d). Os resultados observados nas amostras de particulados obtidos em pH de síntese 6,0 e 8,0 evidenciam a presença de aglomerados menores, em sua maioria, quebrados, indicando menor densidade, de acordo com as micrografias 5.29 (f) e (h).

A morfologia observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura corrobora para os valores obtidos nos cálculos de densidade geométrica, aparente e suas respectivas porosidades (Tabela 5.11). A amostra B5595-10-1_pH4 foi a que teve maior valor de densidade, consequentemente, menor valor de porosidade, esta característica pode ser observada na micrografia desta amostra 5.32 (d), a qual apresenta menos espaços livres entre as estruturas do material, indicando aglomerados maiores e mais densos.

A amostra de BSCF em pH 2,0, calcinada em 900°C por 5h e sinterizada em 1000°C por 1h, apresentou reatividade em meio aquoso, quando preparada para medição de densidade aparente. Esta amostra, após reação com a água, foi analisada por microscopia e as imagens podem ser observadas na Figura 5.33.



a b c d

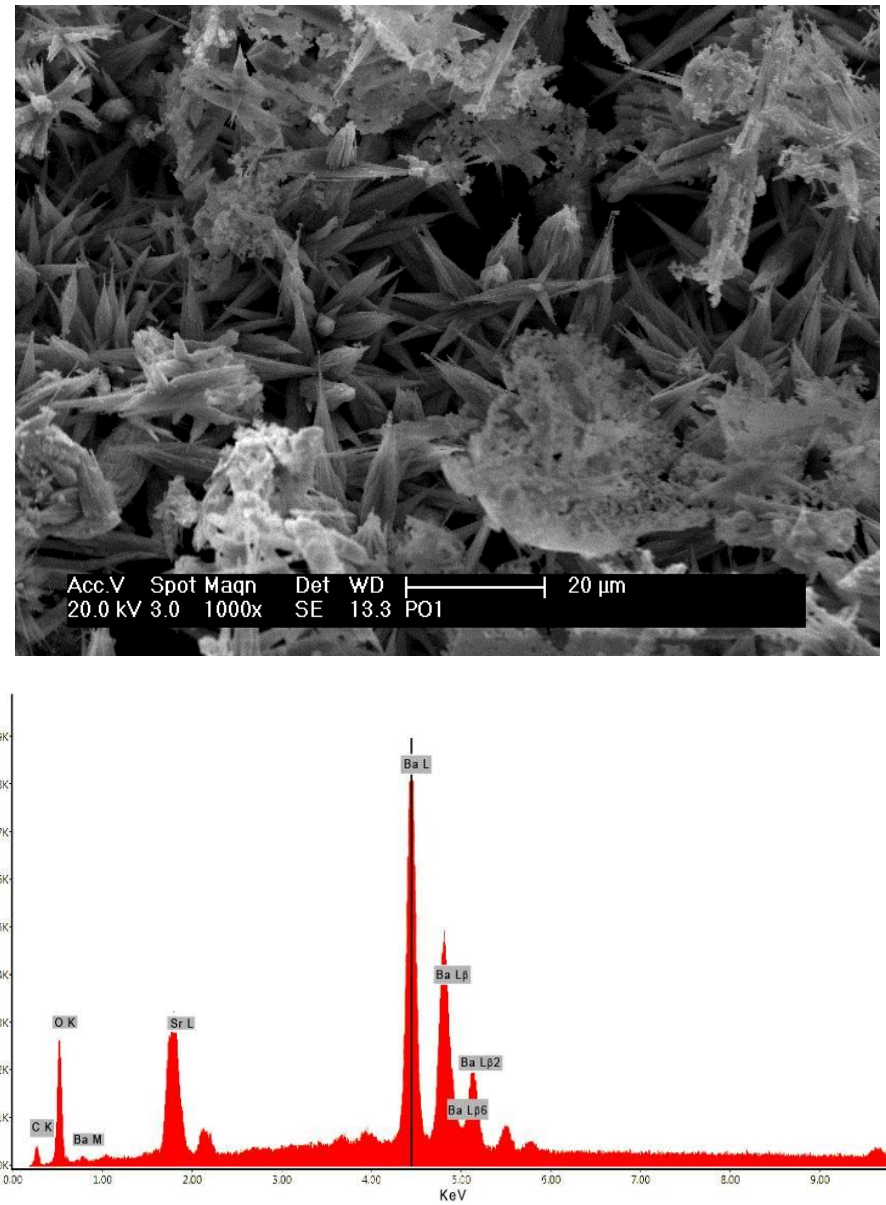
Figura 5.33 - Micrografias da amostra B5595-10-1_pH2 após reação em contato com água.

As imagens dos particulados de B5595-10-1_pH2 foram obtidas dos pedaços do corpo de prova que estavam imersos em água para medir a densidade aparente do material, após secagem em estufa a 80°C por 24h, como visto na Figura 5.28 (a,b).

Após contato com água destilada, o corpo de prova cerâmico se fragmentou, assumindo corpo de fundo no béquer. Este comportamento não previsto para compostos cerâmicos deve-se a presença de outras substâncias presentes na estrutura da amostra, que em contato com água, seria o

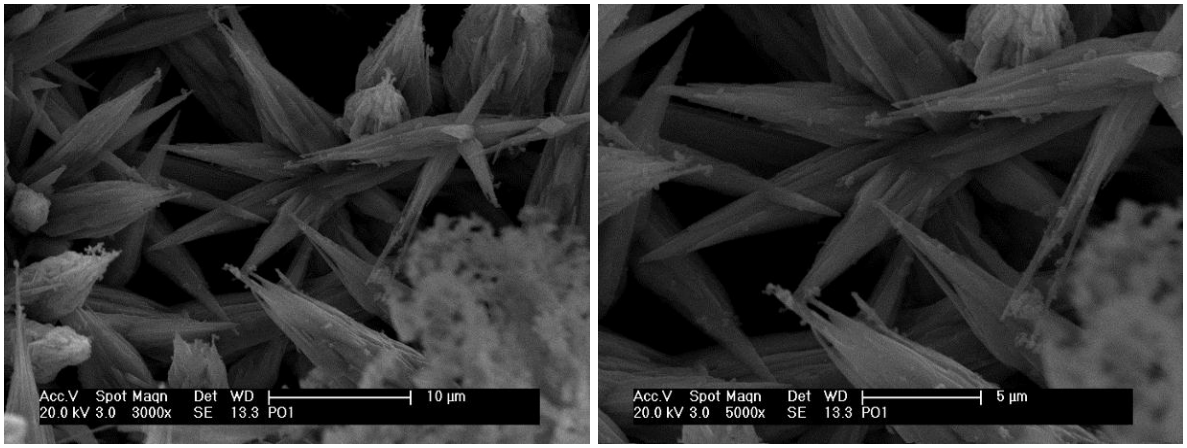
responsável pela fragilização do corpo de prova ou ainda, substâncias de origem reacional da cerâmica com $CO_{2(g)}$ do ambiente e/ou dissolvido na água. Estas substâncias podem ser reconhecidas na forma de estruturas com formato de filamentos, bastões e cones encontrados nas micrografias da amostra.

Foi observado um resíduo sobrenadante de coloração branca após a desfragmentação da amostra, como visto na Figura 5.28 (c), este material foi coletado e analisado por microscopia eletrônica de varredura, como pode ser visto na Figura 5.34.



a

Figura 5.34 - Micrografias e espectro EDS do resíduo coletado da amostra B5595-10-1_pH2 após contato com água destilada.



b c

Figura 5.34 - Micrografias e espectro EDS do resíduo coletado da amostra B5595-10-1_pH2 após contato com água destilada.

De acordo com as micrografias obtidas dos particulados de B5595-10-1_pH2, mostrados na Figura 5.33, as estruturas que aparecem na superfície dos aglomerados são as mesmas que foram coletadas como resíduo após a interação da pastilha cerâmica com água destilada.

Nas micrografias do resíduo podem ser observadas estruturas com morfologia característica, com formações geométricas pontiagudas, como formações estrelares, sendo consideradas impurezas na composição da cerâmica.

No resultado qualitativo de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) do resíduo é apresentado um espectro com picos em energias características dos elementos Ba e Sr. Este resultado, diretamente relacionado com o espectro de FT-IR apresentado na Figura 5.29, indicam a formação de carbonato de bário e estrôncio em quantidades significativas, sendo estes os responsáveis por fragilizar a estrutura das cerâmicas obtidas com particulados sintetizados em pH 2.

5.2.5. Caracterização Elétrica (DC)

Os resultados de resistividade elétrica foram coletados por um equipamento que dispõe de um coletor de corrente, uma fonte de corrente AC/DC

e um forno resistivo vertical. As medidas foram coletadas para as amostras cerâmicas obtidas de particulados sintetizados em pH 4,0 (BSCF pH4) e 6,0 (BSCF pH6), calcinados a 900°C por 5h e posteriormente sinterizadas a 1000°C por 1h

Os resultados de resistividade coletados são expressos pelo seu inverso, plotados no gráfico como condutividade versus temperatura, como pode ser visto na Figura 5.35.

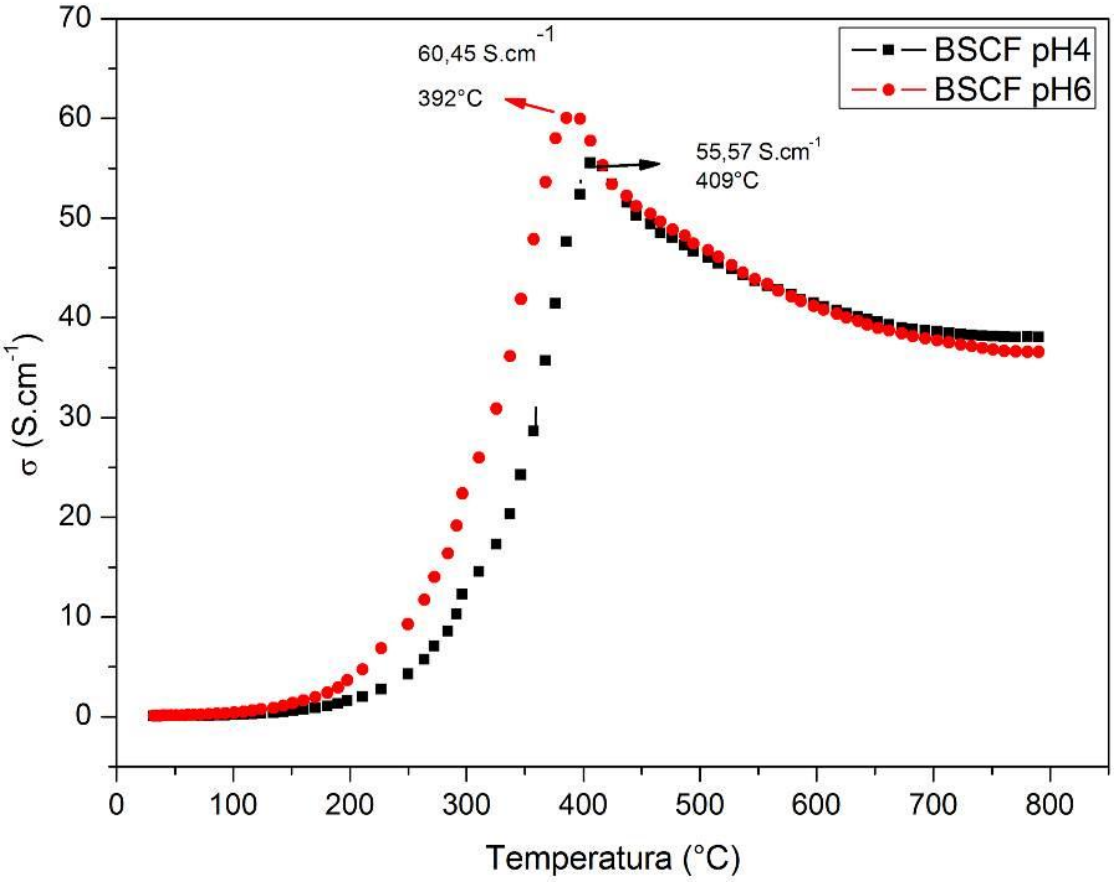


Figura 5.35 - Condutividade elétrica em função da temperatura de medição para as cerâmicas de (BSCF pH4) e (BSCF pH6).

Os resultados de condutividade elétrica do BSCF aumentaram em função da temperatura, atingindo um máximo de condutividade em 392°C para a amostra obtida em pH 6,0 (BSCF pH6) e em 409°C para a amostra obtida em pH 4,0 (BSCF pH4). Os valores de condutividade elétrica máxima encontrados nas análises foram de 55,57 $S.cm^{-1}$ e 60,45 $S.cm^{-1}$ para as amostras BSCF pH4 e BSCF pH6, respectivamente. Tais valores foram comparados com os valores

encontrados na literatura.[54,66,111] Os valores apresentados por outros autores foram menores que os valores encontrados neste trabalho.

Condutores mistos eletrônicos e iônicos, como o BSCF, operam com mecanismos de difusão e mobilidade de vacâncias de oxigênio e buracos eletrônicos, respectivamente. A condutividade elétrica do material pode assim ser mensurada como resultado da contribuição das condutividades eletrônicas e iônicas, característica das cerâmicas com estrutura cristalina do tipo Perovskita.[66]

A condutividade elétrica do BSCF é atribuída a mecanismos de saltos de pequenos polaron, determinado como condutividade tipo p. A diminuição na condutividade em altas temperaturas (acima de 400°C) pode ser atribuída à redução na quantidade de buracos eletrônicos presentes nos íons da rede cristalina do material, redução esta ocasionada pela redução do estado de oxidação dos íons Co^{4+} e Fe^{4+} para íons Co^{3+} e Fe^{3+}, com consequente aumento na concentração de vacâncias de oxigênio.[55,66,112,113]

A partir dos resultados de condutividade, foi possível calcular as respectivas energias de ativação (E_{at}) das amostras de BSCF pH4 e BSCF pH6. O cálculo das energias de ativação foram realizados na faixa de temperatura baixa (abaixo de 400°C), onde predominam os mecanismos de salto de polaron para condutividade[54] e foram calculadas as energias de ativação para faixa de temperatura alta (acima de 600°C).

Os valores de energia de ativação foram calculados pelo coeficiente angular da parte linear da curva de Arrhenius entre a faixa de temperatura de 32° e 400°C, os valores de energia de ativação para altas temperaturas foram calculados pelo coeficiente angular da parte linear da curva de Arrhenius entre a faixa de temperatura de 678°C e 800°C, ambas as faixas de temperatura para as amostras obtidas em pH 4,0 e 6,0.

Os gráficos de Arrhenius das amostras BSCF pH4 e BSCF pH6 podem ser vistos na Figura 5.36.

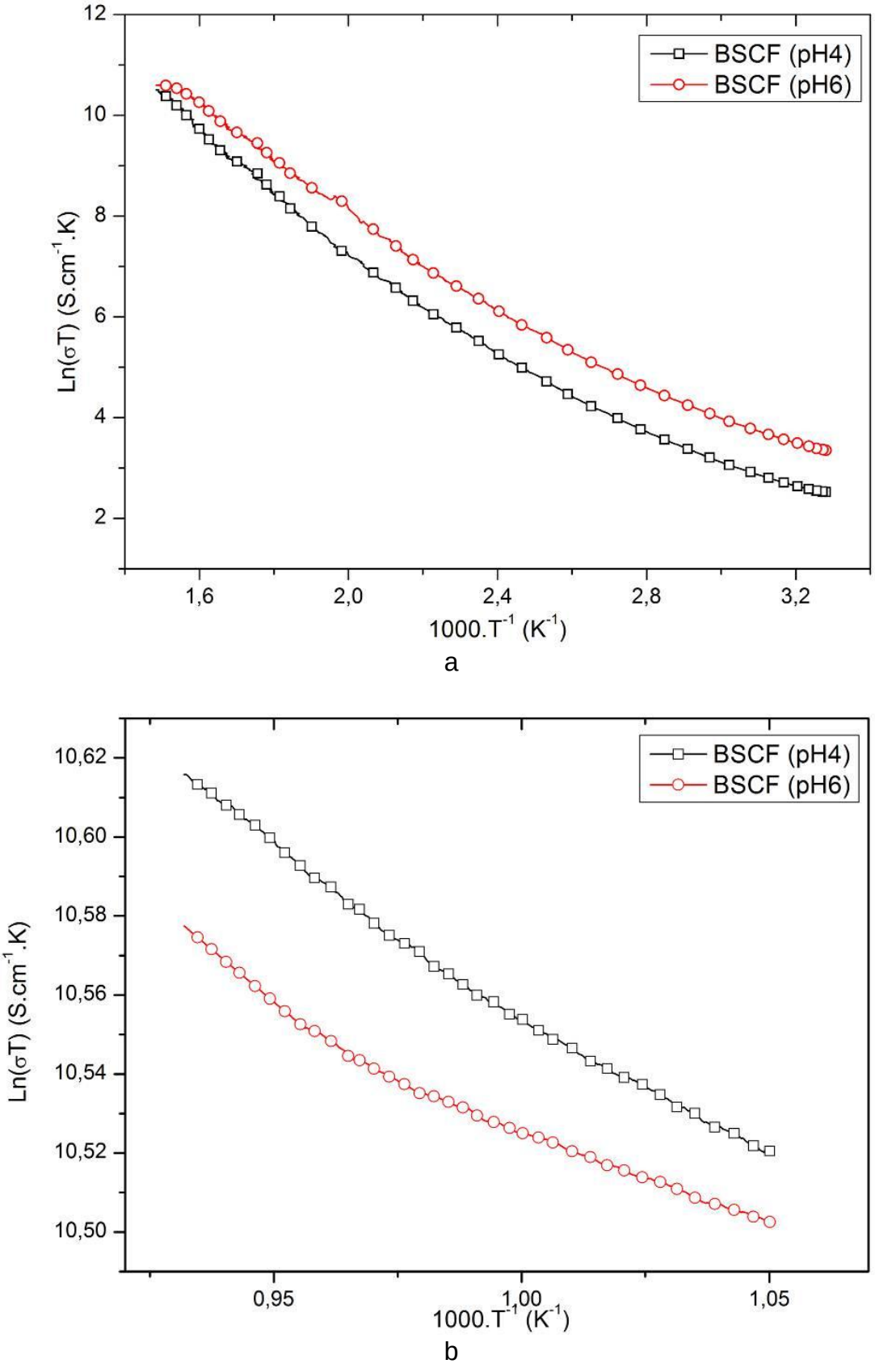


Figura 5.36 - Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica para as amostras de (BSCF pH4) e (BSCF pH6) em baixa temperatura (a) e alta temperatura (b).

Os valores de energia de ativação para a condutividade das amostras cerâmicas de BSCF sintetizadas em pH 4,0 e 6,0 medidas na faixa de baixa temperatura foram de 36,99 $kJ.mol^{-1}$ e 35,09 $kJ.mol^{-1}$, respectivamente. Os valores de energia de ativação para as mesmas amostras medidas na faixa de alta temperatura foram de 6,80 $kJ.mol^{-1}$ e 4,98 $kJ.mol^{-1}$ para as amostras cerâmicas sintetizadas em pH 4,0 e 6,0, respectivamente.

É possível observar que as amostras sintetizadas em pH 6,0 apresentaram os menores valores de energia de ativação em ambas as faixas de temperatura estudas. Os valores de energia de ativação baixos contribuem para os mecanismos de salto de polaron que consequentemente aumentam a condutividade elétrica do material, como pode ser observado para a amostra obtida em pH 6,0.

De acordo com estudos publicados por Wei et al. (2006), os valores de energia de ativação encontrados para as cerâmicas de BSCF obtidas em pH 6,0, de mesma fórmula molecular, foi de 38,6 $kJ.mol^{-1}$, valor este maior que o encontrado nas amostras deste trabalho.[54] Os trabalhos de Jung (2010) indicam valores de energia de ativação da ordem de 56 $kJ.mol^{-1}$ nas mesmas condições de síntese do BSCF[111].

6 CONCLUSÕES

Com base nos estudos apresentados, a rota de síntese por reação em estado líquido estudada, conhecida como Método de complexação por EDTA-Citratos, mostrou-se viável e carece de maiores estudos para a preparação de particulados de BSCF homogêneos, com formação de estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita e estequiometria final próxima à calculada teoricamente.

O método de síntese estudado possibilita o controle de parâmetros, tais como tamanho de cristalito e morfologia dos aglomerados, mediante o ajuste das condições de síntese, como o pH do meio reacional.

Os resultados da análise termogravimétrica confirmaram a necessidade de calcinação em temperaturas acima de 850ºC para o BSCF, evitando assim a presença de compostos orgânicos da matriz polimérica formada pelos agentes complexantes utilizados durante a síntese.

Os resultados de difração de raios X dos particulados indicaram formação de fase secundária para os particulados calcinados a 700 e 800°C e formação de fase única com estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita, característica do material, para os particulados calcinados a 900°C por 5h.

O diâmetro médio dos particulados de BSCF calcinados a 800 e 900°C foram de 17,20 μm e 20,74 μm, respectivamente, tamanho este associado à medida de aglomerados de partículas fortemente atraídas. Propõe-se então o processamento por moagem de alta energia para quebra dos aglomerados a tamanhos próximos de 1 μm, entretanto, este tipo de processamento reduz o tamanho dos aglomerados e facilita a densificação das cerâmicas, o que gera corpos densos e pouco porosos, o que não é adequado para o preparo de eletrodos de Células a Combustível.

A análise de retração da amostra não sinterizada apresentou uma curva dilatométrica na qual foi possível determinar a faixa de temperatura de

sinterização de 1000, 1050 e 1100°C como as mais propícias à formação de uma estrutura cerâmica porosa. Pela análise dilatométrica também foi possível observar o ponto de fusão do material, que se encontra próximo da temperatura de 1260°C.

Os resultados de difração de raios X das cerâmicas sinterizadas mostraram formação de fase única com estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita, em todas as condições de tempo e temperatura estudadas.

As micrografias dos corpos cerâmicos fraturados indicaram maior porosidade nas amostras calcinadas a 900°C, com temperatura de sinterização de 1000°C por 1 hora e os resultados de porosidade confirmam porosidade em torno de 20%. Nessas condições a cerâmica se torna mais adequada à permeabilidade do fluxo de gás no cátodo das células a combustível.

Como componente de uma Célula a Combustível, o BSCF apresenta coeficiente de expansão térmica próxima a dos eletrólitos mais comumente utilizados, tais como GDC e SDC, permitindo o emprego deste como material catódico de propriedades químicas e termicamente estáveis, evitando assim trincas e tensões durante o ciclo de operação das células.

Os estudos das propriedades do BSCF obtido em diferentes condições de pH de síntese confirmaram a relação direta deste parâmetro de síntese com as características do material obtido. Os resultados de FT-IR indicaram a presença de grupos carbonato nas amostras antes e após calcinação a 900°C por 5h, com exceção das amostras sintetizadas em pH 4,0.

As amostras sintetizadas em pH 2,0 apresentaram resíduo de carbonato em quantidades suficientes para desestabilizar os corpos cerâmicos quando em contato com água. Resultados de espectroscopia por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura identificaram a presença dessa impureza.

As análises por difração de raios X apresentaram a fase cristalina cúbica do tipo Perovskita para as amostras obtidas em todas as condições de pH estudadas, entretanto, foi possível verificar a presença de fase secundária não identificada em pH 2,0 e 8,0. Houve alteração no tamanho de cristalito entre as amostras, os cálculos evidenciaram as alterações e indicaram maior tamanho de cristalito para as amostras obtidas em pH 5,0.

Resultados de densidade indicaram menores valores para as amostras sintetizadas em pH 6,0, e consequentemente, maiores valores de porosidade. As

análises de condutividade elétrica indicaram os maiores valores de condutividade e menores valores de energia de ativação para as amostras obtidas em pH 6 em comparação com as amostras obtidas em pH 4,0.

Por fim, embasado em todos os estudos realizados neste trabalho de mestrado, fica evidente que o óxido misto de $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ - BSCF pode apresentar, de acordo com os parâmetros de síntese, conformação e processamento cerâmico utilizados, as propriedades adequadas para ser usado como material catódico de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar particulados de $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ variando sua estequiometria (x e y), com o objetivo de avaliar a influência dos valores de dopagem em função das propriedades dos particulados e cerâmicas de BSCF.

- Estudar processos de síntese para eliminação e/ou redução da formação de impurezas como carbonatos no material.

- Analisar as propriedades elétricas dos corpos cerâmicos em diferentes pressões parciais de oxigênio.

- Estudar os métodos e condições de deposição do BSCF em substratos de eletrólitos como os Céria dopada com Samária (SDC) e Céria dopada com Gadolínia (GDC).

- Avaliar o comportamento eletroquímico do BSCF em contato com diferentes eletrólitos por espectroscopia de impedância (Testes de células).

8 PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

1. Vargas, Reinaldo Azevedo ; **Bonturim, Everton** ; Andreoli, Marco ; Chiba, Rubens ; Seo, Emília Satoshi Miyamaru . Characterization of LSCF-Based Composite and LSCF as Cathodes for Intermediate Temperature SOFCs. Materials Science Forum (Online), v. 727-728, p. 657-662, 2012.

2. **Bonturim, Everton** ; Vargas, Reinaldo Azevedo ; Andreoli, Marco ; Seo, Emília Satoshi Miyamaru . Effect pH Variation of Powder Materials of the Composite Oxide $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_{3-d}$ obtained by Citrate-EDTA Method. Materials Science Forum (Online), v. 727-728, p. 764-768, 2012.

3. Vargas, Reinaldo Azevedo ; **BONTURIM, E.** ; Chiba, Rubens ; Andreoli, Marco ; Seo, Emília Satoshi Miymaru . Synthesis of $Pr_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$ and $Nd_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$ powders by solution-combustion technique. Materials Research (São Carlos. Impresso), v. 14, p. 1-5, 2011.

4. **Bonturim, Everton** ; Vargas, Reinaldo Azevedo ; Andreoli, Marco ; Seo, Emília Satoshi Miymaru . SUSTENTABILIDADE: A Tecnologia do Hidrogênio na Geração de Energia Elétrica. InterfacEHS (Ed. português), v. 6, p. 16-25, 2011.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1.**BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; R. Chiba ; E. S. M. Seo . Caracterização Física E Microestrutural De Cerâmicas Constituídas De $La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-d}$ e $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

2.**BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Caracterização do $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_{3-d}$ obtido pelo método Citratos-EDTA. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - ABCeram, 2011.

3.R.A. Vargas ; **BONTURIM, E.**; Andreoli, Marco ; R. Chiba ; E. S. M. Seo . Preparação E Caracterização De Particulados De $(La_{0,60}Sr_{0,40})(Co_{0,20}Fe_{0,80})O_{3-\Delta}$ Como Cátodo E Cátodo Compósito De ITSOFC. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - ABCeram, 2011.

4.**BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Effect pH variation of powder materials of the composite oxide $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_{3-d}$ obtained by Citrate-EDTA Method. In: Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis - SC. Anais do Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2011. p. 1035-1040.

5.R.A. Vargas ; **BONTURIM, E.**; M. Andreoli ; R. Chiba ; E. S. M. Seo . Characterization of LSCF-based composite and LSCF as cathodes for intermediate temperature SOFCs. In: Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2011, Florianópolis - SC. Anais do Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2011. p. 881-886.

6.**BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Síntese e caracterização de particulados de $Ba_{(0,50)}Sr_{(0,50)}Co_{(0,80)}Fe_{(0,20)}O_3$ obtidos pela técnica dos Citratos-EDTA.. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 2010, Campos de Jordão. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2010. p. 2307-2314.

7.R.A. Vargas ; **BONTURIM, E.**; M. Andreoli ; R. Chiba ; E. S. M. Seo . Influência da concentração de Nitrato de Cobalto na temperatura e tempo de calcinação para a síntese do $La_{(0,60)}Sr_{(0,40)}Co_{(0,20)}Fe_{(0,80)}O_3$. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 2010, Campos de Jordão. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2010. p. 281-288.

8.R.A. Vargas ; R. Chiba ; **BONTURIM, E.**; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Preparação e caracterização de particulados de $La_{(0,60)}Sr_{(0,40)}Co_{(0,20)}Fe_{(0,80)}O_{(3-d)}$ para cátodos de IT-SOFC. In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, São Paulo. Anais do 53 Congresso Brasileiro de Cerâmica. Guarujá, SP: Associação Brasileira de Cerâmica, 2009. v. 01. p. 01-12.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1.**BONTURIM, E.**; E. S. M. Seo . PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTICULADOS DE $La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-\delta}$ PARA CÁTODOS DE IT-SOFC. In: XV Seminário Anual PIBIC e VI Seminário Anual PROBIC -Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica IPEN/CNEN, 2009, Sâo Paulo. Livro Resumo das Apresentações, 2009.

Resumos publicados em anais de congressos

1.**BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Síntese e Caracterização de $LaSrCoFeO_3$ e $BaSrCoFeO_3$. In: Simpósio Matéria 2010, 2010, Rio de Janeiro. Simpósio Matéria. Rio de Janeiro: Creact.eve, 2010. p. 57-57.

2. **BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; LIMA, N. B. ; E. S. M. Seo . X-ray diffraction characterization of $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_3$ compound obtained by EDTA-Citrate Method. In: IX Brazilian MRS Meeting 2010 - SBPMat, 2010, Ouro Preto - MG. Anais do SBPMat: Síntese, Processamento, Caracterização e Aplicações de Materiais Particulados, 2010. p. 1-1.

3.R.A. Vargas ; R. Chiba ; **BONTURIM, E.** ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Influência da concentração de cobalto na síntese de particulados constituídos de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$. In: 6º Seminário Rede PaCOS, 2009, Búzios - RJ. Livro de Resumos 6º Seminário Rede PaCOS, 2009. p. 48-48.

Artigos aceitos para publicação

1. **BONTURIM, E.**; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Avaliação das propriedades do $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-d}$ para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária obtido pelo método citratos-EDTA.. Cerâmica (São Paulo. Impresso), 2012.

Apresentações de Trabalho

1.**BONTURIM, E.** ; E. S. M. Seo . Caracterização do $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_{3-d}$ obtido pelo método de síntese citratos-EDTA.. 2011. (Apresentação de Trabalho/Outra).

2.**BONTURIM, E.** ; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Síntese e Caracterização de $LaSrCoFeO_3$ e $BaSrCoFeO_3$. 2010. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

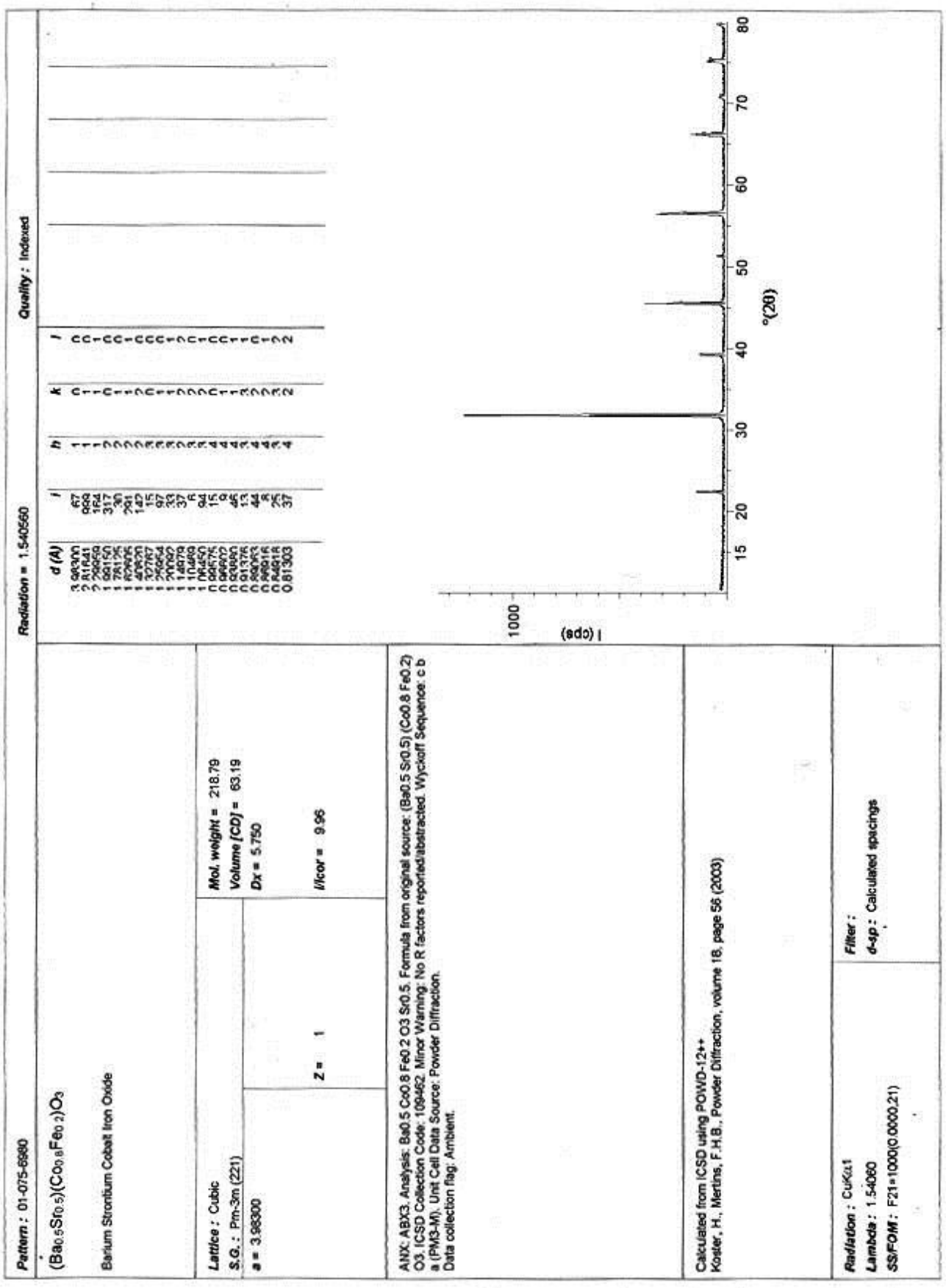
3.**BONTURIM, E.** ; R.A. Vargas ; M. Andreoli ; LIMA, N. B. ; E. S. M. Seo . X-ray diffraction characterization of $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{(y)}Fe_{(1-y)}O_3$ compound obtaneid by EDTA-Citrate Method.. 2010. (Apresentação de Trabalho/Outra).

4.**BONTURIM, E.** Síntese e Caracterização de particulados de $La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-d}$ utilizados como cátodos de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (ITSOFC). 2009. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

5.R.A. Vargas ; R. Chiba ; **BONTURIM, E.** ; M. Andreoli ; E. S. M. Seo . Influência da Concentração de Nitrato de Cobalto na Síntese de Particulados Constituídos de $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. 2009. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

ANEXO

ANEXO A – Ficha Cristalográfica padrão do BSCF



ANEXO B – MASSAS ATÔMICAS

Ba_{56} = 137,36 u

Sr_{38} = 87,63 u

Co_{27} = 58,94 u

Fe_{26} = 55,85 u

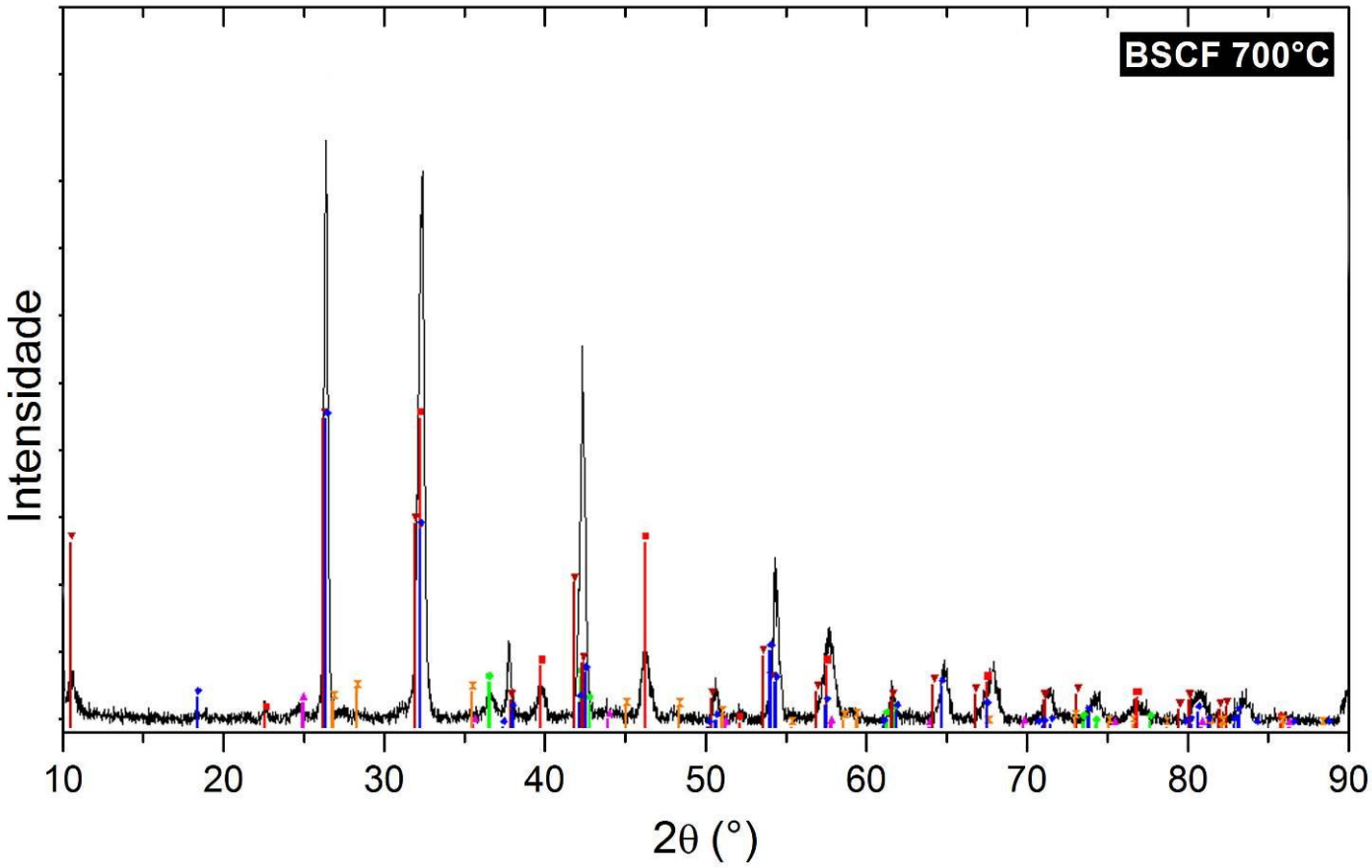
O_8 = 16,00 u

Referência:

Handbook of Chemistry

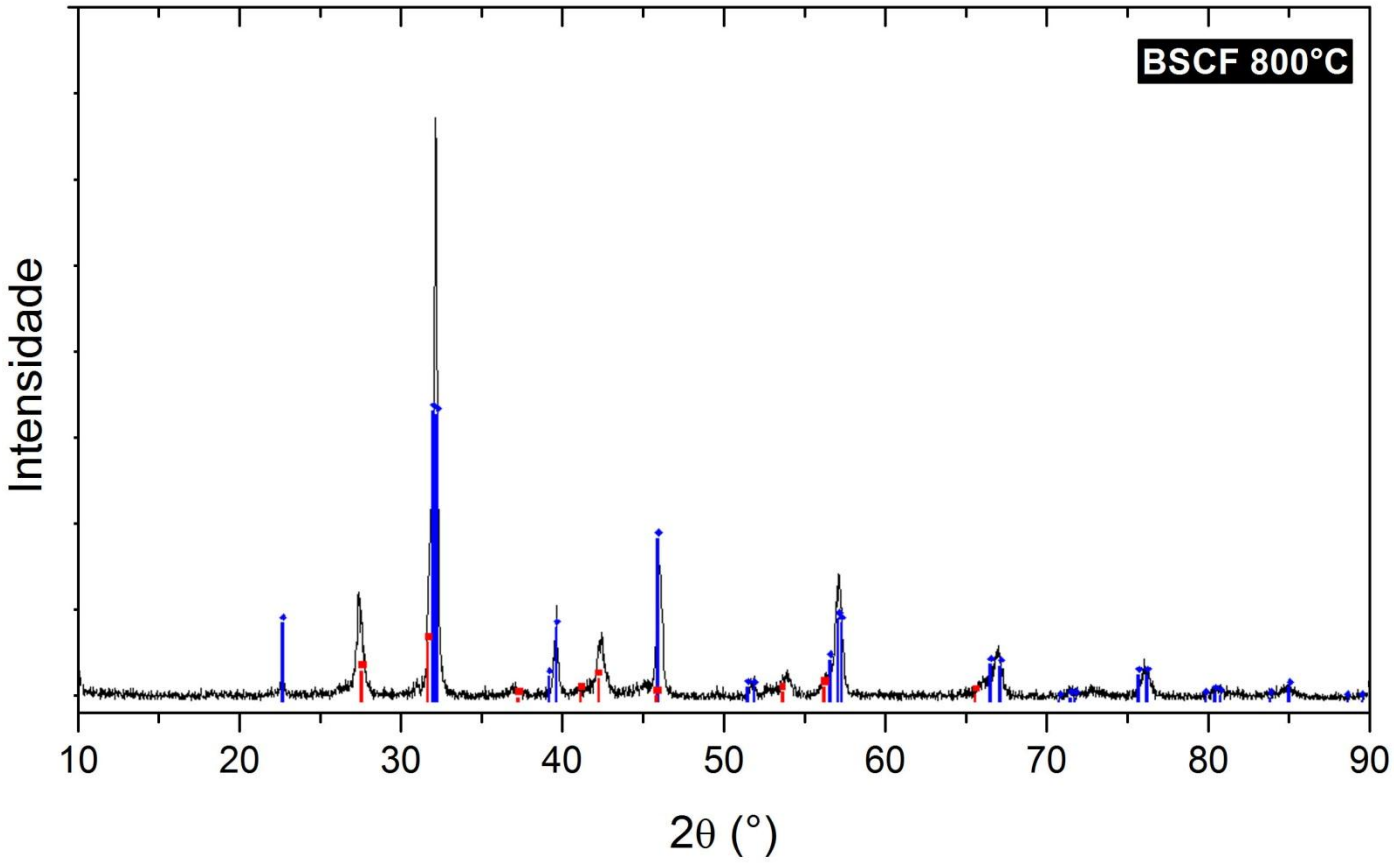
Ph.D. Nobert Adolph Lange
10ªed. McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, Toronto, London, 1961.

ANEXO C – Identificação de fases da amostra BSCF700



Símbolo	Fase	Ficha de Identificação PDF
■	$SrCoO_{2,29}$	00-039-1083
◆	$Sr_{0,50}Ba_{0,50}(CoO_3)$	01-075-2778
●	CoO	01-072-1474
▲	Ba	01-074-5480
▼	$Ba_6Co_4O_{12}$	00-048-1773
⧗	SrO_2	00-007-0234

ANEXO D – Identificação de fases da amostra BSCF800



Símbolo	Fase	Ficha de Identificação PDF
■	$(Ba,Sr)CoO_2$	00-040-0722
◆	$(Ba,Sr)FeO_3$	01-085-0852

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. dos. **Energia e Meio Ambiente**. Trad. 4.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

2. LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1 ed. São Paulo: ARTLIBER Editora, 2010.

3. ACSELRAD, H. **Discursos da sustentabilidade urbana.** Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais: Campinas, SP, n.1, p. 79, 1999.

4. DIEGUES, A. C. S. Desenvolvimento Sustentável ou Sociedades Sustentáveis: das críticas dos modelos aos novos paradigmas. **São Paulo em Perspectiva**, v.6, p.22-29, 1992.

5. JACOBI, P. Educação ambiental, cidadania e sustentabilidade. **Cadernos de Pesquisa**, n.118, 0. 189-205, 2003. (Idem incompleto)

6. RIFKIN, J. **A economia do hidrogênio**. São Paulo: M. Books do Brasil Ltda., 2003.

7. KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and their applications**. New York: VCH, 1996.

8. ALBADÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artiliber editora Ltda, 2004.

9. VILLULAS, H.M. et al. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Quím. Nova Esc.**, n. 15, p. 28-34, 2002.

10. SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **J. Solid State Electrochem**. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0, v. 14, p. 1125-1144, 2009.

11. MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 271-277, 2004.

12. SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305-313, 2000.

13. WANG, S.; KATSUKI, M.; DOKIYA, M.; TASHIMOTO, T. High temperature properties of La0.6Sr0.4Co0.8Fe0.2O3-d phase structure electrical conductivity. **Solid State Ionics**, v. 159, p. 71-78, 2003.

14. QIU, L.; ICHIKAWA, T.; HIRANO, A.; IMANISH, N.; TAKEDA, Y. Ln1-xSrxCo1-yFeyO3-d (Ln=Pr, Nd, Gd: x=0.2, 0.3) for the electrodes os solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics***,* v. 158, p. 55-65, 2003.

15. MAGUIRE, E. et al. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 127, p. 329-335, 2000.

16. SHAO, Z.; HAILE, M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. **Nature**, v. 431, p. 170-173, 2004.

17. Shao Z.P. et al. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 804-874, 2012.

18. ZHOU, W.; RAN, R.; Z. SHAO, J.; Progress in understanding and development of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. **J. Power Sources**, v. 192, p. 231-246, 2009.

19. CHEN, C.H. et al. Electrochemical and microstructure characteristics os $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ (BSCF) cathodes prepared by citrate precursor method for SOFCs. **Mater. Chem. and Phys.**, Taiwan, v. 115, p. 478-482, 2009.

20. ZOULIAS, E. et al. **A review on water electrolysis. Centre for Renewable Sources (CRES), Greece.** Disponível em: <http://www.cres.gr/kape/publications/papers/dimosieyseis/ydrogen/A%20REVIEW%20ON%20WATER%20ELECTROLYSIS.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2012.

21. STOLTEN, D. KRIEG, D., WEBER, M. An Overview on Water Electrolysis. In: **WICaC 2010**, 26-28 de Outubro, Campinas/SP, Brasil. Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2010/PDF/24-DetlefStolten.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2012.

22. ANDÚJAR, J. M., SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 13, p. 2309-2322, 2009.

23. PIZZI, R. A.; Humphry D. Self-Made Chemist. **American Chemical Society:** Today's chemist at Work, 2004. Disponível em: <http://pubs.acs.org/subscribe/archive/tcaw/13/i04/pdf/404chronicles.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2012.

24. APPLEBY, A. J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. **J. Power Sources**, v. 29, p. 8-11, 1990.

25. SMITHSONIAN **National Museum of American History.** Collecting the History of Fuel Cells: Fuel Cell Origins. Texto on-line, Disponível em: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig4.htm>. Acesso em: 25 jan. 2012.

26. VARGAS, R. A. **Síntese e caracterização de manganito de neodímio dopado com estrôncio utilizado como catodo em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

27. ARAKAKI, A. R. **Obtenção de cerâmicas de céria – samária – gadolínia para aplicação como eletrólito em Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC).** 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

28. WARSHAY, M., PROKOPIUS, P. R. The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow. **NASA Technical Memorandum #102366.** Claveland, Ohio. 1989. Disponível em: <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19900002488_1990002488.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2012.

29. STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 6, p. 433-455, 2002.

30. APPLEBY, A. J. Fuel Cell Technology: status and future prospects. **Energy**, v. 21, p. 521-653, 1996.

31. WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Quím. Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

32. VARGAS, R. A. **Síntese, Processamento e Caracterização de Cátodo para Aplicação em Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária.** 2012. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

33. FRAY, D.; VARGA, Á.; TAN, J. C. **Types of fuel cells.** Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php>. Acesso em: 26 jan. 2012.

34. WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Appl. Energ.**, v. 88, p. 981-1007, 2011.

35. NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, n. 55, p. 46-52, 2009.

36. HUIJSMANS, J. P. P. Ceramics in solid oxide fuel cells. **Curr. Opin. Solid St. M.**, v. 5, p. 317-323, 2001.

37. COLORADO **Fuel Cell Center.** Solide-oxide fuel cell modeling. Disponível em: <http://www.coloradofuelcellcenter.org/pages/capabilities/Solid_oxide_modeling.html> Acesso em: 26 jan. 2012.

38. FLORIO, D. Z. de et al. Direcionamentos da Tecnologia Industrial de Células a Combustível de Óxido Sólidos. **Quím. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.

39. WEN, T. –L. et al. Material research for planar SOFC stack. **Solid State Ionics**, v. 148, p. 513-519, 2002.

40. HUANG, J. et al. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 37, p. 877-883, 2012.

41. FLORIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275-290, 2004.

42. KARLSRYHE **Institute of Technology Laboratory for Electron Microscopy**. TPB interphase image. Disponível em: <http://www.lem.kit.edu/english/21_198.php>. Acesso em: 26 jan. 2012.

43. CUI, D. et al. Effects of testing configurations and cell geometries on the performance of a SOFC: A modeling approach. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 35, p. 10495-10504, 2010.

44. CAMPANARI, S.; IORA, P. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. **J. Power Sources**, v. 132, p. 113-126, 2004.

45. AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

46. SINGH, P.; MINH, N.Q. Solid Oxide fuel cells: Technology status. **Int. J. Appl. Ceram. Tec.**, v. 1, n. 1, p. 5-15, 2004.

47. ENDO, A. et al. Low overvoltage mechanism of High Ionic Conducting Cathode for solid oxide fuel cell. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, 1998.

48. CHOI, Y. M.; LIN, M. C.; LIU, M. Computacional study on the catalytic mechanism toward oxygen reduction on $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$(110) in solid oxide fuel cells. **Angew. Chem. Int. Edit.**, v. 46, p. 7214, 2007.

49. ISHIHAM, T. et al. Doped perovskite oxide, PrMnO3, as a new cathode for solid-oxide fuel cells that decreases the operating temperature. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 6, p. 1682-1684, 1994.

50. KOSTOGLOUDIS, G. Ch.; FTIKOS, Ch. Characterization of Nd1-xSrxMnO3-d SOFC cathode materials. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 19, n. 4, p. 497-505, 1999.

51. YUE, X. et al. Investigation on scandium-doped manganite $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Sc_xO_{3-d}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **J. Power Sources**, v. 185, p. 691-697, 2008.

52. GU, H. et al. Effect of Co doping on the properties of Sr0.8Ce0.2MnO3-d cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 33, p. 4681-4688, 2008.

53. TERAOKA, Y. et al. Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides. **Chem. Lett.**, p. 503-506, 1988.

54. WEI, B. et al. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of peroviskite oxides $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (0.3 ≤x≤0.7). **J. Eur. Ceram. Soc.**, n. 26, p. 2827-2832, 2006.

55. CHEN, Z. et al. Assessment of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (y=0.0 – 1.0) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. **Electrochim. Acta**, n. 52, p. 7343-7351, 2007.

56. FISHER, C.A.J. et al. Oxide ion diffusion in perovskite-strutured $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{2.5}$: A molecular dynamics study. **Solid State Ionics**, n.177, p. 3425-3431, 2007.

57. VARELA, J.A.; LONGO, E. Síntese de pós cerâmicos por soluções químicas. In: **anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Caxambu, 1992.

58. JOHNSON, Jr. D.W. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 60, p. 221-224, 1981.

59. SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.

60. TAN, L. et al. Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ perovskite-type membranes. **J. Membr. Sci.**, n. 212, p. 157-165, 2003.

61. CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering.** The MIT Series in Material Science and Engineering, 1. ed. John Wiley & Sons, 1997.

62. PRINCETON University. **Perovskite Structure and Derivatives.** Disponivel em: <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html> Acesso em: 04 fev. 2012.

63. SETZ, L. F. G. **Obtenção de $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Co_yO_3$ por reação de combustão.** 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

64. FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Ciência dos materiais multimídia.** Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/>. Acesso em: 10 maio 2012.

65. LIN, W. O.; NETO, J. T. X. de, Agentes complexantes: podante, coronante e criptante, classificação e nomenclatura. **Quim. Nova**, v. 21, n. 5, p. 630, 1998.

66. PATRA, H. et al. Effect of process parameters on combined EDTA-Citrate synthesis of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ perovskite. **Powder Technol.**, v. 209, p. 98-104, 2011.

67. CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering:** An introduction. 4 ed. New York, N. Y.: Wiley, 1997.

68. PARENTE, C. B. R. et al. Aurora – A high-resolution powder diffractometer installed on the IEA-R1 research reactor at IPEN-CNEN/SP. **Nucl. Instrum. Meth. A**, v. 622, p. 678-684, 2010.

69. BROWN, M. E. **Introduction to THERMAL ANALYSIS:** Techniques and applications. New York, N.Y.: Chapman and Hall Ltd., 1988.

70. BARBA, A. et al. **MATERIAS primas para la fabricatión de soportes de baldosas cerâmicas**. 2 ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.

71. WENDHAUSEN, P. A. P. **Análises Térmicas.** Santa Catarina/SC: UFSC. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2012

72. PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo: Hemus, 2004.

73. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** Massachusetts/US: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc.,1956.

74. RODRIGUES, J. de A. **Raios X:** difração e espectroscopia. São Carlos/SP: EdUFSCar, 2005.

75. CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering:** An introduction. 7 ed. New York, N. Y.: Wiley, 2007.

76. DINGER, D. R. **Characterization Techniques for Ceramists.** United States: Morris Publishing, 2005.

77. LIANG, L. et al. **Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences, Neutron Scattering Applications and Techniques**. Springer Science Business Media, LLC, 2009.

78. BRUNDLE, C. R. **Encyclopedia of materials characterization:** surfaces, interfases, thin films. USA: Butterworth-Heinemann, 1992

79. BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo método Pechini.** 2009. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

80. ANDO, R. A. **Espectroscopia vibracional, raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados.** 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

81. VOGEL **Textbook of Quantitative chemical analysis.** 5 ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1989.

82. OLIVEIRA, L. F. C. de, Espectroscopia molecular. Cadernos temáticos de **Quím. Nova na Escola**, n. 4, 2001.

83. INSTITUTO DE FÍSICA, IFUSP **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia.** Disponível em: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>. Acesso em: 03 abr. 2012.

84. MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de E. globulus. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207-2016, 2002.

85. ORTS, M. J. et al. Métodos de análisis granulométrico: Aplicación al control de la granulometria de matérias primas (I). **Técnica Cerâmica**, n. 210, p. 19-23, 1993.

86. GUARDANI, R. et al. Monitoramento de processo de cristalização utilizando difração de laser e modelos de redes neurais. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 1999, Campos de Jordão. **Anais do Congresso**. São Paulo: EPUSP, 1999.

87. RAWLE, A. **The importance of particle size analysis in the pharmaceutical industry.** Malvern: Spring Lane South, p. 1-43, 2002.

88. GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Efeito da adição de polímero precursor cerâmico na sinterização de alumina. **Cerâmica**, v. 56, n. 337, 2010.

89. NETZSCH. **Thermomechanical Analysis – TMA:** Method, Technique, Applications. Germany. Disponivel em: <http://www.instrument.com.cn/show/literature/c107019.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2012.

90. Instituto de Física da USP, **Grupo de Reelaboração do Ensino de Física. Leituras de Física:** Física térmica. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1998. Disponível em: <http://www.if.usp.br/gref/termo/termo1.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2012.

91. GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Quim. Nova**, v. 25, n.4, p. 639-647, 2002.

92. VARGAS, R.A.; CHIBA, R. et al. Síntese e caracterização de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ utilizados como catodo em Células a Combustível de Óxido Sólido. In: 17ºCBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006, p. 2425-2436.

93. BHAT, T. R.; IYER, R. K. Studies on EDTA complexes – VIII: thermal behavior on air and in nitrogen atmosphere of some metal-EDTA complexes. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 29, p. 179-185, 1967.

94. ZHANG, C. et al. Effects of calcination temperature and solution pH value on the structural and magnetic properties of $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ferrite via EDTA-complexing process. **Mat. Chem. Phys.**, v. 123, p. 551-556, 2010.

95. MOHARIL, S. V. et al. Nanostructured MIEC $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-d}$ (BSCF5564) cathode for IT-SOFC by nitric acided EDTA-citric acid complexing process (NECC). **Int. J. Hydrogen Energ.**, ARTICLE IN PRESS, 2012.

96. YÁNG, Z. et al. Phase relations in the Ba-Sr-Co-Fe-O system at 1273 K in air. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 42, p. 153-160, 2009.

97. MÜLLER, P. et al. Decomposition pathway of cubic $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ between 700°C and 1000°C analyzed by electron microscopic techniques. **Solid State Ionics**, v. 206, p. 57-66, 2012.

98. EFIMOV, K.; XU, Q.; FELDHOFF, A. Transmission Electron Microscopy Study of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures. **Chem. Mater.**, v. 22, p. 5866-5875, 2010.

99. BAUMANN, S. et al. Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ (BSCF) oxygen transport membranes. **J. Membrane Sci.**, v. 359, p. 102-109, 2010.

100. NIEDRIG, C. et al. Thermal stability of the cubic phase in $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ (BSCF). **Solid State Ionics**, v. 197, p. 25-31, 2011.

101. MOSADEGHKHAH, A.; ALAEE, M. A.; MOHAMMADI, T. Effect of sintering temperature and dwell time and pressing pressure on $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ perovskite-type membranes. **Materials and Design**, v.28, p. 1699-1706, 2007.

102. FANG, S. M.; YOO, C. –Y.; BOUWMEESTER, H. J. M. Performance and stability of niobium-substituted $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ membranes. **Solid State Ionics**, 2011. doi:10.1016/j.ssi.2011.05.022

103. FUEL CELL MATERIALS. Performance and Quality Delivered: Ceria-Based Electrolytes. Disponível em: <www.fuelcellmaterials.com>. Acesso em: 01 nov. 2011.

104. TERAOKA, Y. et al. Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides. **Chem. Lett.**, p. 893-896, 1984.

105. TAI, L. W. et al. Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 1: The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$. **Solid State Ionics**, v. 76, p. 259-271, 1995.

106. KOSTOGLOUDIS, G. Vh.; FERTIS, P.; FTIKOS, Ch. The perovskite oxide system $Pr_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-d}$: crystal structure and thermal expansion. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 2209-2215, 1998.

107. SHAULA, A. L. et al. Oxygen ionic transport in SrFe1-yAlyO3-d and Sr1-xCaxFe0.5Al0.5O3-d ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 489-499, 2005.

108. SINGH, S. K.; KUMAR, J. On the structural, magnetic and oxygen desorption response of $Ba_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-d}$ (x = 0, 0.5 and 1) oxide. **J. Alloys Compd.**, v. 481, p. 455-461, 2009.

109. LIU, S.; QIAN, X.; XIAO, J. Synthesis and characterization of $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-d}$ nanopowders by microwave assisted sol-gel route. **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, p. 1-14, 2007. DOI. 10.1007/s10971-007-1628-5

110. AUGUSTIN, C.O. et al. Effect of La^{3+} substitution on the structural, electrical and electrochemical properties of strontium ferrite by citrate combustion method. **Mat. Chem. Phys.**, v. 89, p. 406-411, 2005.

111. JUNG, J. I. et al. Oxygen stoichiometry, electrical conductivity and thermopower measurements of BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-d,}$ $0 \leq x \leq 0.8$). **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1287-1293, 2010.

112. WEI, B. et al. Electrochemical characteristics of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe0.2O_{3-d}$ – $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite materials for low-temperature solid oxide fuel cell cathodes. **Mater. Lett.**, v. 60, p.3642, 2006.

113. HUNG, I. M. et al. Effect of pH value on the synthesis and characterization of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ powders prepared by the citrate-EDTA complexing method. **J. Mater. Sci.**, v. 45, p. 3824-3832, 2010.