

Oswaldo Guimarães

**Síntese e Caracterização de
Anodo para Célula a Combustível
de Óxidos Sólidos com Estrutura
Dupla Perovskita**

**São Paulo
2013**

Oswaldo Guimarães

**Síntese e Caracterização de
Anodo para Célula a Combustível
de Óxidos Sólidos com Estrutura
Dupla Perovskita**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel Marcio
Toffoli

São Paulo
2013

Resumo

O desenvolvimento de Células a combustível é muito promissor na busca por fontes de energia com baixa emissão de poluentes. Contudo, esta tecnologia ainda esbarra em algumas limitações. No caso das Células a combustível de óxidos sólidos, as SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*), o anodo é prejudicado devido a contaminação com carbono, proveniente dos combustíveis aplicados, que se deposita em sua superfície, limitando seu desempenho. Além disso, o enxofre, presente nos combustíveis de origem fóssil, reage com o anodo alterando sua composição. Portanto, para que a tecnologia deste tipo de célula se consolide, é preciso encontrar um material que satisfaça as propriedades do anodo e consiga evitar a formação de carbono na quebra do combustível, além de ser inerte ao enxofre. Nesta condição, a estrutura dupla perovskita apresenta um bom potencial para a aplicação. Logo, sua síntese e caracterização foram propostas para que suas propriedades sejam avaliadas. Ela foi obtida a partir do método de Pechini, e sua temperatura e atmosfera ideal de calcinação foram investigadas. Nesta verificação, foi possível concluir que a fase em questão se forma em maior proporção em 1200°C e que o tratamento em atmosfera redutora favorece seu crescimento.

Abstract

The development of Fuel Cells is very promising in the search for energy sources with low emissions. However, this technology still faces some limitations. The anode of Solid Oxide Fuel Cells suffers carbon deposition from fuel used, degrading its performance. In addition, sulfur, present in fossil fuels, reacts with the anode changing its composition. Therefore, for this type of cell technology to take hold, it is necessary to find a material that satisfies the properties of the anode and can prevent the formation of carbon in the fuel's reaction, also be inert to sulfur. In this condition, the double perovskite structure has a good potential for the application. Their synthesis and characterization have been proposed for their properties being evaluated. This structure was obtained from Pechini method, and the optimum temperature and atmosphere calcination's were investigated. Of that finding, it was concluded that the phase in question forms in greater proportion at 1200°C and the treatment in reducing atmosphere improve their growth.

Sumário

1	Introdução	6
2	Objetivos	7
3	Revisão Bibliográfica.....	8
3.1	Células a Combustível	8
3.2	Composição e Funcionamento de uma Célula.....	9
3.3	Tipos de Célula	10
3.3.1	AFC – <i>Alkaline Fuel Cell</i> – Alcalina:	11
3.3.2	PEMFC - <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i> – Membrana Polimérica:	11
3.3.3	PAFC – <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> – Ácido fosfórico:.....	11
3.3.4	MCFC - <i>Molten Carbon Fuel Cell</i> - Carbonatos Fundidos:	11
3.3.5	SOFC – <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> – Cerâmicas:	12
3.4	SOFC	12
3.4.1	Catodo	13
3.4.2	Eletrólito.....	13
3.4.3	Anodo	15
3.5	Anodo da SOFC	16
3.5.1	Atividade Catalítica:	17
3.5.2	Condutividade Eletrônica:.....	18
3.5.3	Compatibilidade Térmica:	18
3.5.4	Estabilidade Química:	18
3.5.5	Porosidade:	19
3.6	Anodo convencional (compósito Ni/eletrólito)	19
3.7	Reações do Combustível no Anodo	20
3.8	Anodos em Desenvolvimento.....	23
3.8.1	MIECs	24
4	Materiais e Métodos	30
4.1	Materiais Utilizados	30
4.2	Determinação das Massas dos Reagentes	30
4.3	Metodologia de Síntese.....	31
4.4	Tratamentos Térmicos	32
4.5	Técnicas de Caracterização do Pó	35

4.5.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	35
4.5.2	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	36
4.5.3	Difração de Raios X (DRX).....	36
4.6	Análise Termomecânica (TMA).....	37
5	Resultados e discussões.....	37
5.1	Obtenção do Pó	37
5.2	Análise Termogravimétrica (TG)	37
5.3	Análise Diferencial Térmica (DTA)	38
5.4	Difração de Raios X (DRX)	39
5.4.1	Ar Atmosférico (Atmosfera Oxidante)	39
5.4.2	Atmosfera Redutora (H_2)	43
5.5	Análise Termomecânica (TMA).....	48
6	Conclusões	52
7	Referências	54

1 Introdução

As células a combustível são uma ótima alternativa como fonte de geração de energia elétrica com baixa emissão de poluentes. Elas são capazes de produzir corrente elétrica a partir, apenas, de reações eletroquímicas. A ausência de combustão a quente durante o processo a faz uma fonte de energia “limpa”. Neste processo, se utilizado hidrogênio como combustível, são consumidos H₂ e O₂ em sua reação global, tendo apenas água como produto final. Contudo, esta tecnologia ainda esbarra em algumas dificuldades, como a que será discutida ao longo deste trabalho.

O hidrogênio elementar é raro na Terra. A sua fonte de produção industrial, atualmente viável do ponto de vista econômico, são os combustíveis fósseis. Logo, diversos tipos de hidrocarbonetos têm sido aplicados como combustível nas células [1]. A partir das reações químicas de reforma destes combustíveis, se obtém o hidrogênio que é consumido nas etapas eletroquímicas do processo. Entretanto, no tipo de célula que utiliza óxidos sólidos como eletrólito, as SOFC's, a utilização de hidrocarbonetos tem apresentado limitações. O carbono, presente nas composições destes combustíveis utilizados, pode depositar-se no anodo da célula durante a sua quebra, comprometendo o seu desempenho. Além disso, nos hidrocarbonetos de origem fóssil há presença de enxofre, que reage com o anodo, alterando sua composição e estrutura [2-3].

Para corrigir o problema apresentado, é preciso que o combustível seja corretamente catalisado, sem formar subprodutos sólidos. A busca pela solução tem tomado diferentes abordagens [3]. Este trabalho abordou o tema visando à produção de novos materiais para o anodo da SOFC. O desafio consiste em aliar as propriedades mecânicas e eletroquímicas exigidas pela aplicação com a função catalítica colocada em questão em um único material.

As propriedades de um material estão diretamente relacionadas à sua microestrutura. Logo, é fundamental conhecê-la e trabalhar suas propriedades. Neste trabalho, uma estrutura em especial será estudada, a perovskita [3]. Ela já foi utilizada em algumas aplicações na célula, além do anodo, devido às suas propriedades eletroquímicas [4]. Portanto, devido a estas propriedades, neste trabalho seu desempenho foi avaliado para aplicação na função de anodo com propriedades catalíticas.

Este trabalho, sobre célula a combustível, foi realizado no CCCH (Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio), com orientação do Dr. Fabio Coral Fonseca. O CCCH é um centro de pesquisas localizado no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), que fica dentro da USP (Universidade de São Paulo). Nele se desenvolvem materiais para diversos tipos de célula, inclusive o que será estudado, que é a Célula a Combustível de Óxidos Sólidos, chamada de SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), que foi o objeto de estudo deste trabalho.

2 Objetivos

- 1) Utilizar o método de Pechini para a síntese da fase dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$.
- 2) Identificar as condições ideais para a formação da fase desejada, levando em conta a temperatura e atmosfera durante o tratamento térmico.
- 3) Estabelecer uma rota de síntese clara para a obtenção da fase, com a finalidade de que após síntese, possam ser sintetizadas amostras, com a intenção de testar as propriedades elétricas do material, além de suas propriedades catalíticas na aplicação do etanol como combustível.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Células a Combustível

A célula a combustível é um equipamento que produz energia elétrica. Ela converte a energia química de combustíveis em corrente elétrica por meio de conversões eletroquímicas. Seu funcionamento é similar ao de uma pilha, porém seus eletrodos não são consumidos. Eles funcionam como local para que oxidante e combustível reajam, produzindo elétrons que são transportados para um circuito externo [5].

A conversão de energia química em energia elétrica ocorre de forma direta. Como não há nenhuma etapa termodinâmica na transformação, ela não é limitada pelo ciclo de Carnot. Logo, embora uma parte da energia química seja perdida em forma de energia térmica, a conversão eletroquímica tem rendimento bastante superior [6]. Entretanto, a vantagem da conversão direta depende da forma como os combustíveis aplicados serão reformados para produzir hidrogênio e dióxido de carbono.

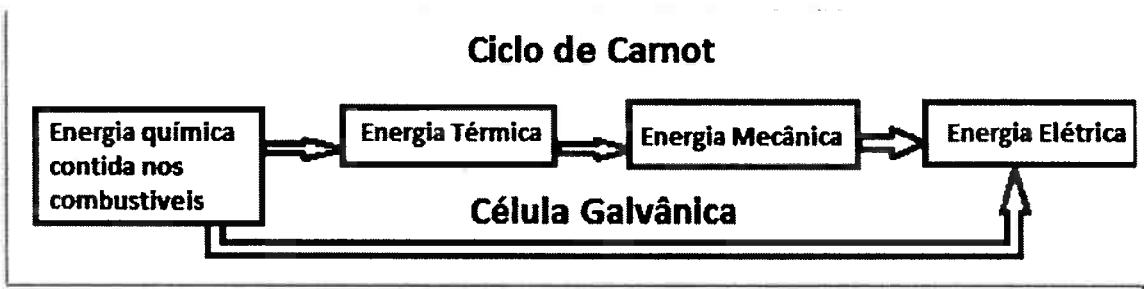


Figura 1: Transformações de energia comparativas entre células galvânicas e termoelétricas [imagem de autoria do Autor do trabalho].

Estes dispositivos eletroquímicos oferecem grande flexibilidade na escolha do combustível. O hidrogênio é o principal, pois pode ser produzido a partir de diversas fontes [1], como ilustrado na figura 2. Entretanto, a necessidade de se trabalhar com hidrogênio de elevada pureza, é um obstáculo comercial para a disseminação das células a combustível [7]. Isto faz do gás natural (mistura de metano com pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos) o combustível que mais se destaca dentre os mais utilizados, pois agrupa baixo custo e grande disponibilidade. Logo, proporciona um meio mais conveniente e barato de geração elétrica. Contudo, no cenário nacional, o etanol é bastante utilizado [1] devido a sua ampla produção e por

ser extraído de uma fonte renovável, o que reforça o caráter “limpo” destes geradores.

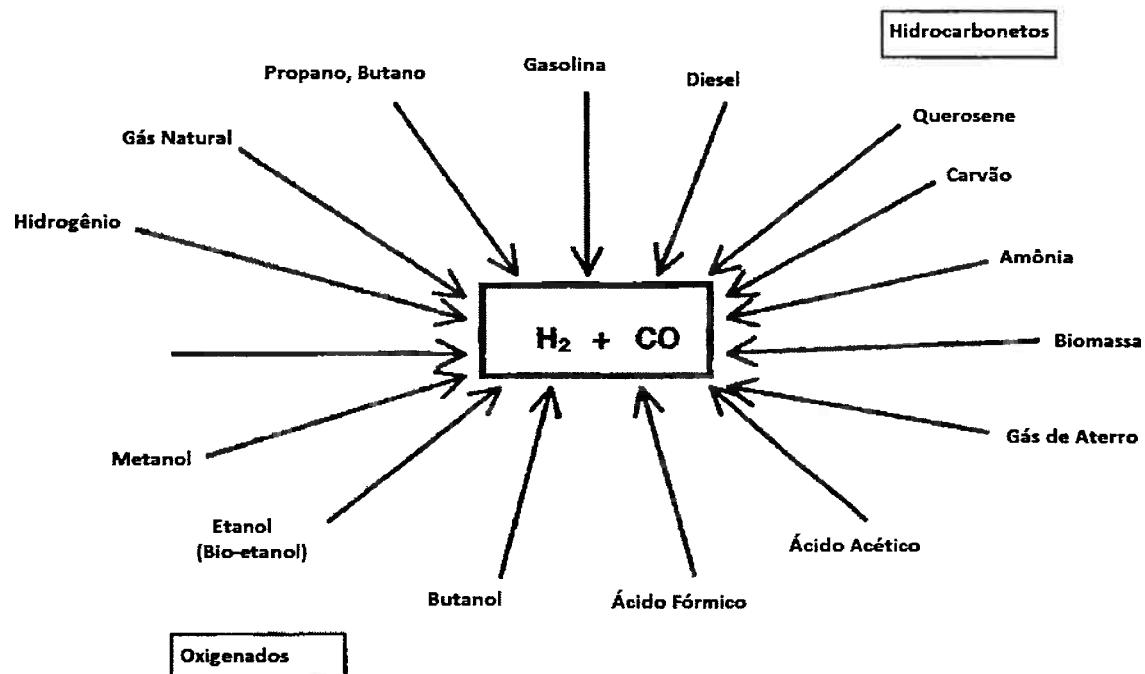


Figura 2: Diversidade das fontes de produção de hidrogênio [imagem de autoria do Autor do trabalho].

3.2 Composição e Funcionamento de uma Célula

Embora existam diversos tipos de células, elas funcionam de maneira similar. Todas são compostas por uma mesma seqüência de unidades. Cada uma destas unidades tem uma função específica em sua operação, que serão descritas de forma sucinta a seguir:

No interior do dispositivo está o eletrólito, condutor de íons. Ele é ligado a eletrodos, um de cada lado, por meio de interconectores. Nos eletrodos é onde ocorre a conversão por meio de duas semi-reações eletroquímicas, uma em cada um. A reação de oxidação do combustível ocorre no anodo e a de redução de um oxidante no catodo.

O anodo é responsável por catalisar a reação de oxidação e encaminha os elétrons gerados para um circuito externo, que conduz a energia elétrica. Já o

catodo deve levar os elétrons que voltam da corrente elétrica externa para a célula até os sítios reativos em seu interior e catalisar a reação de redução.

O eletrólito realiza a condução dos íons formados, que balanceiam a carga elétrica que foi para o circuito externo, de um eletrodo para o outro. Dependendo do tipo de célula, estes íons podem ser cátions ou ânions. Os cátions são transportados do anodo para o catodo, pois são reagentes da reação eletroquímica de redução. Os ânions, reagentes da redução, do catodo para o anodo [4]. A figura a seguir ilustra o que foi descrito acima:

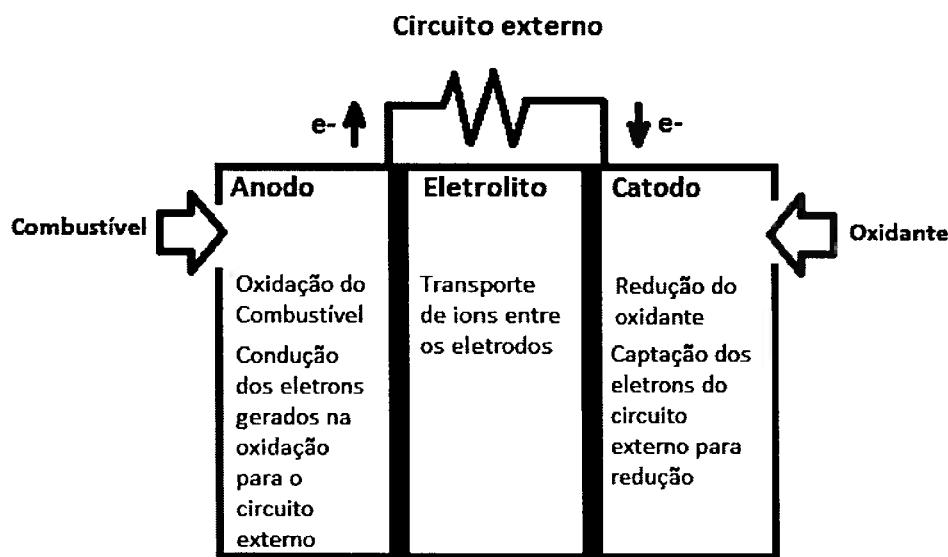


Figura 3: Ilustração da composição e funcionamento de uma célula

3.3 Tipos de Célula

Existem diversos tipos diferentes de células a combustível. Elas se distinguem entre si principalmente por suas temperaturas de funcionamento e os materiais que as compõe. O tipo de material usado no eletrólito da célula é que nomeia cada uma das espécies do dispositivo. Além disso, cada um destes eletrólitos se caracteriza por transportar uma diferente espécie de íon.

A seguir serão descritos brevemente os principais tipos de célula e suas características [8]:

3.3.1 AFC – *Alkaline Fuel Cell* – Alcalina:

Composta de eletrólito alcalino, geralmente KOH. Trabalha na faixa de temperatura de 60 a 90°C. Tem elevada eficiência, porém é sensível a CO₂ e exige remoção de água e gases ultra-puros. Sua maior aplicação é na indústria aeroespacial.

3.3.2 PEMFC - *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* – Membrana Polimérica:

Composta por um eletrólito que é uma membrana polimérica, geralmente o nafion. Trabalha na faixa de temperatura de 80 a 90°C. Tem altas densidades de potência e eficiência, operação flexível e são robustas. O custo da membrana e do catalisador são suas desvantagens, além da contaminação da Pt (catalisador) por CO. Tem aplicação em veículos, espaçonaves e unidades estacionárias.

3.3.3 PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell* – Ácido fosfórico:

Composta por eletrólito de ácido fosfórico. Trabalha na faixa de temperatura de 160 a 200°C. Entre as células é a de maior desenvolvimento tecnológico, embora seja sensível a CO, eficiência limitada pela corrosão e difícil controle da porosidade do eletrodo. Tem aplicação em unidades estacionárias, e na cogeração de eletricidade e calor.

3.3.4 MCFC - *Molten Carbon Fuel Cell* - Carbonatos Fundidos:

Composta por um eletrólito que é uma mistura fundida de 28% de K₂CO₃ e 32% de Li₂CO₃ – sal fundido estabilizado num suporte de 40% de LiAlO₂. Trabalha na faixa de temperatura de 650 a 700°C. Também tem boa tolerância a CO/CO₂, eletrodos à base de metal não-nobre (Ni) e capaz de realizar a reforma do combustível internamente. Entretanto, tem problema de materiais, sofre com corrosão, sua interface trifásica é de difícil controle e demanda a reciclagem de CO₂. Tem aplicação em unidades estacionárias, e na cogeração de eletricidade e calor.

3.3.5 SOFC – Solid Oxide Fuel Cell – Cerâmicas:

Composta por um eletrólito cerâmico, geralmente de óxido de zircônia estabilizado com ítria. Trabalha na faixa de temperatura de 800 a 1000°C. Tem alta eficiência, cinética favorável e capaz de realizar a reforma do combustível internamente. Contudo, tem problema de materiais, de expansão térmica e demanda uma pré-reforma do combustível. Tem aplicação em unidades estacionárias, e na cogeração de eletricidade e calor.

A figura a seguir ilustra o funcionamento dos diversos tipos de células:

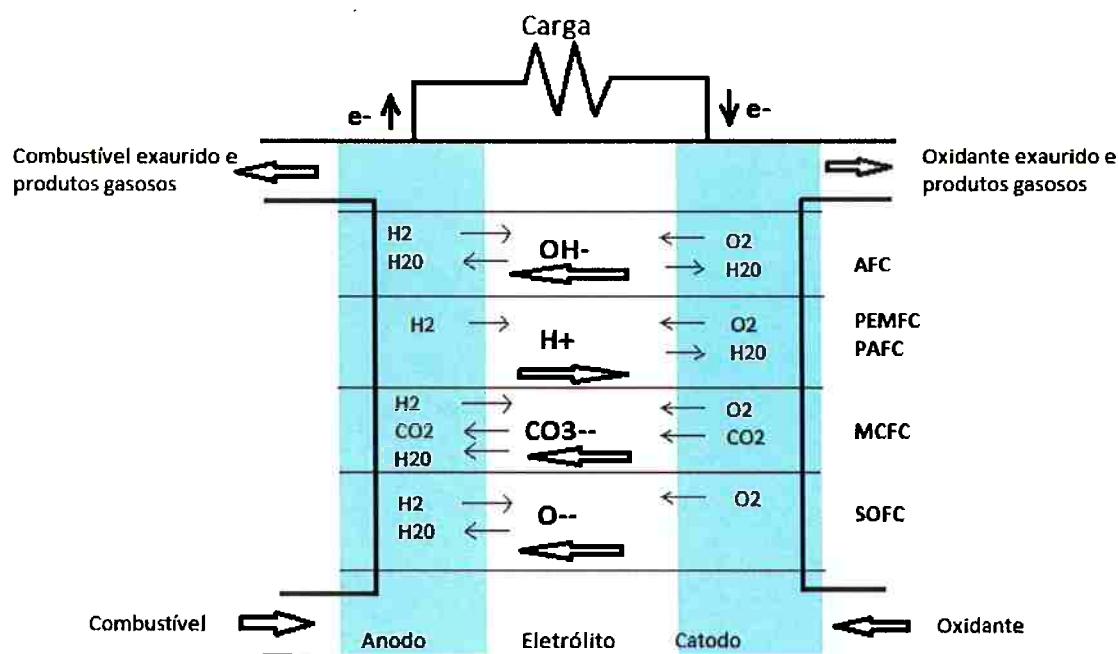


Figura 4: Esquema do funcionamento dos diversos tipos de célula dando ênfase aos tipos de íon transportados no eletrólito [1].

Neste trabalho, trataremos especialmente das SOFCs, compostas de materiais cerâmicos, que é a única célula com eletrólito sólido.

3.4 SOFC

As SOFCs são o único tipo de célula formado apenas por sólidos. Tanto o eletrólito quanto os eletrodos são materiais cerâmicos óxidos capazes de corresponder às propriedades exigidas pela sua função na célula. Para cada uma dessas partes que compõe a célula, existe um óxido que é tradicionalmente utilizado. Contudo, as SOFCs estão em constante desenvolvimento e existem diversas pesquisas para aprimorar o desempenho dos seus componentes.

A seguir, serão apresentados cada um deles com sua respectiva função e atuação na célula:

3.4.1 Catodo

O funcionamento da SOFC começa no catodo. Ele deve receber uma carga elétrica externa para dar início às reações eletroquímicas. Ele é alimentado com oxigênio molecular. O oxigênio é reduzido a ânions em seu interior, por meio de uma reação eletroquímica que se inicia a partir de elétrons externos ao sistema. Esta reação pode ser escrita da seguinte forma:



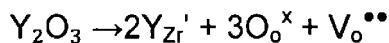
O material ideal para o catodo deve ser capaz de desassociar o oxigênio molecular, ter elevada condutividade eletrônica e iônica, além de compatibilidade térmica e química com o material do eletrólito. O material mais tradicional utilizado como catodo nas SOFCs é o LaMnO_3 (uma perovskita) dopado com Sr, usualmente conhecido como “LSM”. A dopagem consiste na substituição do La por Sr na composição do óxido, podendo ser escrito como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [9].

3.4.2 Eletrólito

O eletrólito encontra-se no interior da célula, entre os dois eletrodos. Ele deve ser denso para separar os compartimentos do combustível e do ar. Porém, sua principal função é na migração dos ânions de oxigênio do catodo para o anodo. Logo, deve ter elevada condutividade iônica para realizar esse transporte. Além disso, é importante que ele seja um bom isolante eletrônico, forçando a corrente elétrica produzida no anodo a ser conduzida para fora da célula.

As SOFCs se diferenciam das outras células não só pelos materiais utilizados, mas também pela sua temperatura de operação. A temperatura onde o eletrólito alcança boa condução iônica é que a determina. Existem duas classificações das SOFCs quanto a sua temperatura de trabalho, as de temperatura intermediária ($500\text{-}750^\circ\text{C}$) e as de temperatura alta ($>750^\circ\text{C}$) [4]. O material mais comum do eletrólito das SOFC de temperatura alta é o óxido de zircônio estabilizado com ítria, chamado de “YSZ”.

A condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio na estrutura óxido. Essas vacâncias são criadas a partir da dopagem da zircônia (ZrO_2) com ítria (substituição de Zr^{4+} por Y^{3+}). A dopagem consiste em incorporar a ítria na rede cristalina do ZrO_2 . Esta reação de defeitos na estrutura, que origina as vacâncias, pode ser descrita pela notação de Kroger e Vink [10]:



Esta notação significa que a cada mol do dopante, Y_2O_3 , é criada uma vacância de oxigênio duplamente ionizada, $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$.

Quando a substituição da zircônia pelo dopante, a ítria, é realizada na faixa de 8-10 mol%, permite manter na temperatura ambiente a fase cúbica tipo fluorita, que é estável a altas temperaturas.

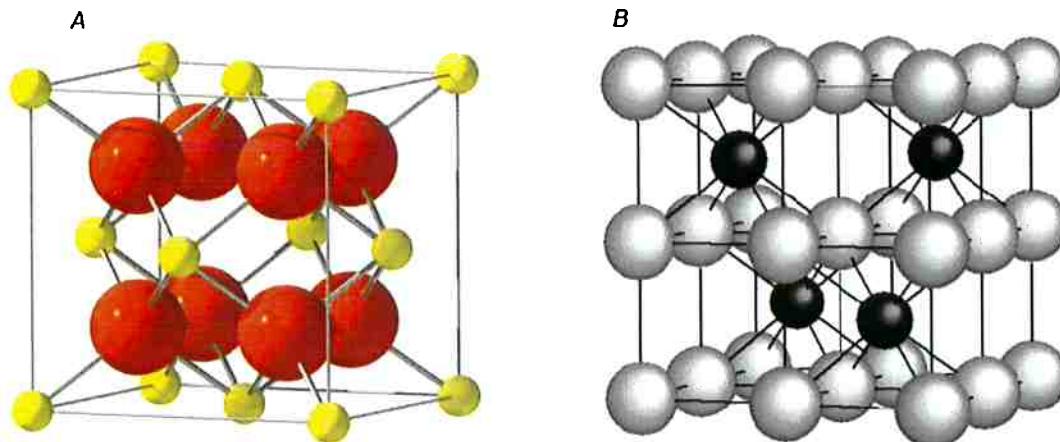


Figura 5: Estrutura cúbica tipo fluorita em duas diferentes perspectivas

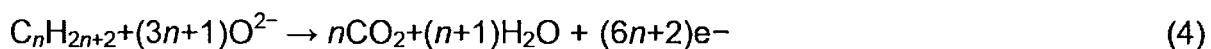
- a) Cátions nos vértices [11]
- b) Ânions de oxigênio nos vértices [12]

Os óxidos tipo fluorita possuem uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) onde o íon metálico está cercado por oito ânions O^{2-} que formam o vértice do cubo. No caso descrito, o zircônio seriam átomos pretos, e o oxigênio os brancos da figura 5b. O ítrio dopante entra na posição do preto, do zircônio, e ao mesmo tempo são criadas lacunas nas posições dos brancos, as vacâncias de oxigênio.

Alguns outros óxidos, como por exemplo, a céria dopada com gadolinia, também são utilizados como eletrólito, devido às suas maiores condutividades iônicas. Entretanto, o YSZ é o material mais utilizado, pois é estável em uma ampla faixa de $p(\text{O}_2)$, tem boa resistência mecânica e valor mais acessível.

3.4.3 Anodo

O anodo da célula é a interface entre o eletrólito e o combustível. Ele atua na oxidação eletroquímica do combustível. Porém, também deve ser capaz de transportar os elétrons produzidos para a corrente elétrica externa à célula. Os ânions de oxigênio produzidos no catodo são transportados pelo eletrólito até o anodo, devido a uma diferença de potencial químico do oxigênio entre o compartimento do ar e do combustível. Quando chegam ao anodo, estes ânions são consumidos pela oxidação do combustível, segundo as seguintes reações [2][9][13]:



Entretanto, as propriedades catalíticas do anodo são de extrema relevância para que estas reações ocorram sem formar subprodutos sólidos. Além disso, as compatibilidades térmica e química com os outros materiais que compõe a célula são fundamentais. O material mais tradicional utilizado como anodo nas SOFCs é um compósito de Ni/YSZ. O níquel atua como catalisador e condutor elétrico, enquanto o YSZ como condutor iônico.

A figura a seguir ilustra o funcionamento de uma SOFC:

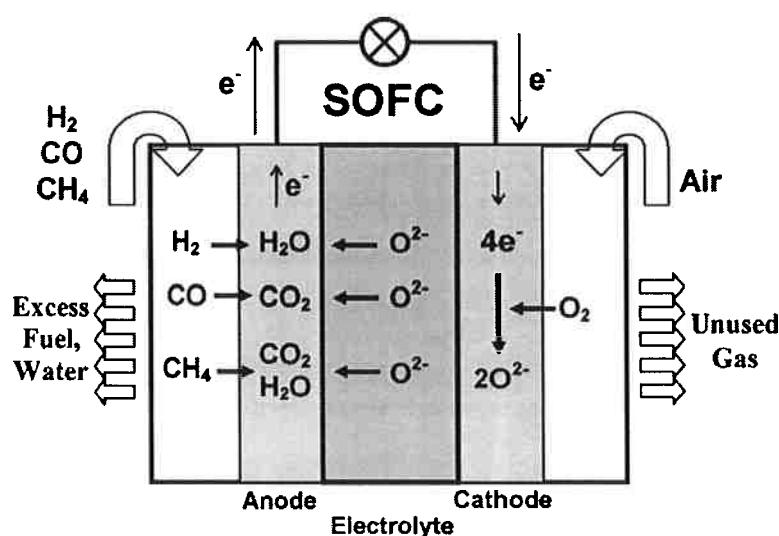


Figura 6: Ilustração de uma SOFC [2]

A SOFC tem diversas vantagens sobre os outros tipos de célula. Ela é composta de materiais relativamente mais baratos, tem menor sensibilidade a impurezas presentes no combustível e elevada eficiência. A utilização de hidrocarbonetos como combustível nesse tipo de célula, de forma direta, ou seja, sem necessidade de antes reformá-los a hidrogênio, diminui consideravelmente o custo e a complexidade do sistema. Entretanto, as excelentes propriedades catalíticas do anodo tradicional das SOFC, o compósito de Ni/YSZ sofre com a deposição de carbono e contaminação com enxofre quando se utilizam hidrocarbonetos em substituição ao hidrogênio. Portanto, tornou-se um grande desafio desenvolver um novo anodo para as SOFC capaz de catalisar o combustível utilizado, para evitar a deposição com a formação de compostos de carbono em estado gasoso, além de ser inerte ao enxofre [3].

3.5 Anodo da SOFC

O desempenho de uma célula do tipo SOFC tem forte dependência com a estrutura e composição de seu anodo. Nele se dão reações eletroquímicas, que ocorrem de forma bastante distintas às reações puramente químicas. Logo, é importante conhecer a microestrutura do anodo para compreender como ele funciona.

As reações eletroquímicas se dão em uma interface chamada de “Contorno de Fase Tripla” (CFT). O CFT consiste no encontro das fases do condutor iônico, condutor elétrico e da fase gasosa. O encontro das três fases distintas é fundamental. O condutor iônico deve fornecer os ânions de oxigênio, o condutor elétrico deve encaminhar os elétrons produzidos na reação para o circuito externo e a fase gasosa deve alimentar o CFT com combustível, além de evacuar os produtos gasosos formados na oxidação [9]. A figura a seguir ilustra o CFT:

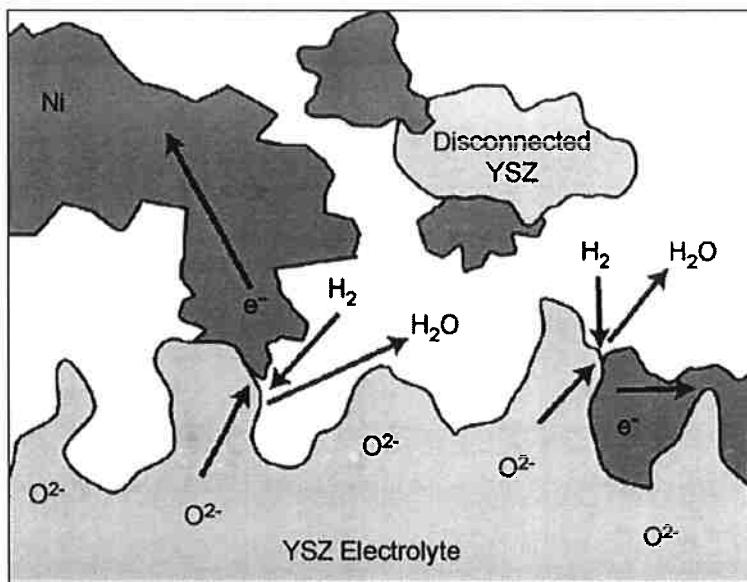


Figura 7: Esquema ilustrando o CFT de um anodo convencional Ni/YSZ [9]

Portanto, cada uma destas fases tem uma função indispensável, e a ausência de qualquer uma delas é suficiente para impossibilitar a reação. Logo, o conceito de CFT tem importantes implicações no desenvolvimento e otimização dos sítios de reações eletroquímicas.

O anodo de uma célula SOFC é um sítio de reação eletroquímica, a oxidação do combustível. Para que um material seja um bom anodo, ele deve ter propriedades que atendam a cinco requisitos: atividade catalítica, condutividade elétrica, compatibilidade térmica, estabilidade química e porosidade [2][4].

3.5.1 Atividade Catalítica:

A oxidação do hidrogênio ou de um hidrocarboneto utilizado como combustível se inicia com a sua dissociação química na superfície do anodo. Ele por sua vez, deve ser capaz de facilitar essa reação. Essa dissociação é seguida pela reação de seus produtos com os íons produzidos no catodo, vindos do eletrólito.

Caso se utilize um metal catalisador, estes produtos devem ser transportados para o eletrólito, reagindo com os íons no CFT. Nesse caso, a atuação catalítica envolve a transferência de elétrons do combustível para a banda de condução deste metal, que em seguida são transportados para a corrente externa. Entretanto, caso o eletrodo seja de um material condutor misto, iônico e eletrônico, os íons são transportados até a superfície do anodo, onde ocorre a reação de oxidação do combustível.

A atividade catalítica do anodo deve continuar alta ao longo da vida da célula. Para isso, é preciso que ele não seja contaminado por impurezas provenientes do combustível, como o enxofre presente nos combustíveis fósseis, que pode reagir com o metal catalisador, e a deposição de carbono, subproduto que pode ser formado na quebra do combustível e bloquear os sítios reativos.

3.5.2 Condutividade Eletrônica:

Os elétrons produzidos em reações eletroquímicas que ocorrem no CFT do anodo devem ser transportados ao circuito externo. Como o material do eletrólito tem elevada área de superfície, utiliza-se uma tela metálica, usualmente de Ni, denominado coletor de corrente, a fim de reduzir a distância que os elétrons devem percorrer no interior do anodo até chegarem ao circuito externo. Contudo, as perdas por resistência elétrica no interior do anodo podem ser minimizadas caso o catalisador do anodo seja um bom condutor eletrônico. Portanto, como o anodo atua como suporte para o eletrólito fino de cerâmica, os elétrons devem percorrer uma distância maior no anodo para alcançar o coletor de corrente, exigindo uma elevada condutividade eletrônica do material catalítico do anodo.

3.5.3 Compatibilidade Térmica:

As SOFCs operam a elevadas temperaturas. Elas realizam ciclos térmicos que vão da temperatura ambiente até a temperatura de operação, que pode chegar a 1000°C. Portanto, é fundamental que o material do anodo tenha coeficiente de expansão térmica compatíveis com o material do eletrólito, com quem tem contato químico. Também é importante que tenha coeficiente compatível com o material utilizado como coletor de corrente, com o qual tem contato físico.

3.5.4 Estabilidade Química:

O anodo de uma SOFC é submetido a uma atmosfera redutora durante seu funcionamento. Ele deve ser estável quimicamente a essa atmosfera nas temperaturas dos ciclos aos quais é submetido. Além disso, está em contato com o eletrólito e o coletor de corrente, com os quais não pode reagir. A formação de uma

nova espécie química no seu interior pode bloquear tanto a condução de íons, quanto a de elétrons, o que prejudicará seu funcionamento e desempenho.

3.5.5 Porosidade:

O combustível gasoso deve entrar em contato com o CFT ou com a superfície de um anodo condutor misto. Portanto o anodo deve ser fabricado com uma estrutura porosa, permitindo este contato, sem que comprometa a sua estrutura física sob as condições de operação. O coletor de corrente não pode cobrir toda a superfície do anodo para não bloquear este contato.

3.6 Anodo convencional (compósito Ni/eletrólito)

O material usualmente utilizado como anodo nas SOFCs é um compósito formado de Ni com o material do eletrólito, sendo o YSZ o mais comum. Nesta configuração, o níquel é responsável por atuar como catalisador na atmosfera redutora do anodo. Já o YSZ promove a condução iônica que é necessária neste eletrodo. A condução elétrica, por sua vez, é realizada pelo Ni em forma metálica, que é formado no interior da estrutura a partir de NiO, que se reduz a Ni quando submetido a atmosfera redutora do anodo.

O níquel é utilizado neste compósito por atender de forma satisfatória a diversas propriedades exigidas pelo anodo. Ele tem elevada atividade na redução do H₂ em comparação a outros metais, alguns metais nobres, que também apresentam desempenham catalítico como Mn, Fe, Co, Ni, Ru e Pt [14]. A opção pelo Ni também é favorecida pelo seu custo em relação à maioria dos outros catalisadores metálicos [6]. Além disso, ele é um bom condutor elétrico quando se encontra na forma elementar.

O anodo convencional apresenta boa performance quando se utiliza H₂ como combustível. O H₂ é capaz de reduzir o NiO a Ni elementar, deixando o YSZ, eletrólito poroso condutor de íons de oxigênio, com partículas de Ni metálico na parede dos poros [2]. Embora esse níquel deixe de atuar na quebra catalítica do combustível, na forma metálica ele passa a atuar como condutor elétrico para

encaminhar os elétrons para o circuito externo. Para promover esta condução, é necessário que o Ni formado esteja interconectado, atuando como coletor de corrente. Esta reação favorece a formação do CFT ao criar porosidade e capacidade de condução elétrica na superfície eletrólito.

O desempenho do Ni/YSZ terá forte dependência com a microestrutura da região porosa e a distribuição dessas partículas de Ni em sua superfície. No CFT formada, é importante evitar que as partículas de Ni reoxidem formando NiO, reação provocada pelos ciclos térmicos que a célula é submetida. Esta oxidação, seguida da redução novamente para Ni causa uma variação volumétrica no interior da estrutura, que provoca a fragilização mecânica da estrutura porosa, além de quebrar a conexão entre as partículas de Ni.

Vista a dificuldade de se obter H₂ para aplicação como combustível, utilizam-se hidrocarbonetos. Contudo, ao serem utilizados como combustíveis, o desempenho do material convencional do anodo é comprometido. Na reforma do combustível ocorre a deposição de carbono em sua superfície, caso não se alimente o combustível acompanhado de grande quantidade de vapor d'água. Além disso, ele apresenta baixa tolerância ao enxofre, elemento químico presente em combustíveis de origem fóssil, exigindo elevada pureza deles.

3.7 Reações do Combustível no Anodo

A reforma externa de hidrocarbonetos para obtenção de H₂ tem como principal subproduto o CO. Esta reação pode ser representada da seguinte forma:



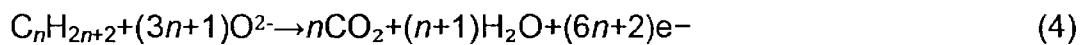
Entretanto, é mais prático produzir a eletricidade diretamente dos hidrocarbonetos. Logo, utilizam-se hidrocarbonetos como combustíveis nas células, levando em conta o seu custo e a disponibilidade. Por este motivo que o gás natural, mistura de metano com uma pequena quantidade de hidrocarbonetos, tornou-se o combustível mais comum utilizado nas SOFCs.

Contudo, desde que se passou a utilizar o metano, tornou-se necessário desenvolver um anodo que seja inerte ao enxofre, elemento presente em pequenas concentrações nos hidrocarbonetos derivados do petróleo. Mesmo em baixa concentração, ele prejudica a atividade catalítica deste eletrodo, pois reage com os metais responsáveis pela dissociação e adsorção química do combustível que o compõe.

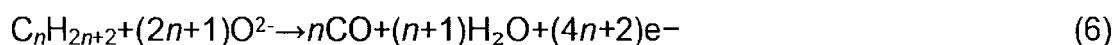
Este elemento chega ao anodo na forma de H_2S e reage com o níquel do anodo formando NiS . Dessa forma, a composição e estrutura do anodo convencional, descritas anteriormente, ficam comprometidas, o que leva a queda de desempenho do anodo. Contudo, em um determinado nível de concentração de H_2S , o envenenamento do anodo com enxofre é reversível após a remoção da fonte de enxofre, podendo-se considerar que ele é adsorvido fisicamente no sítio catalítico reativo [15]. Independentemente da descoberta do caráter reversível dessa reação, a presença do enxofre é indesejada por ser prejudicial ao desempenho do anodo com essa composição.

Pelo mesmo motivo que levou a consagração do metano, custo e disponibilidade, no Brasil se aplica o etanol como combustível. Contudo, ele se diferencia dos hidrocarbonetos derivados do petróleo por ser extraído de uma fonte renovável, além de ser livre de concentrações de enxofre, por ser um biocombustível.

As principais reações de oxidação que ocorrem no interior do anodo já foram apresentadas.



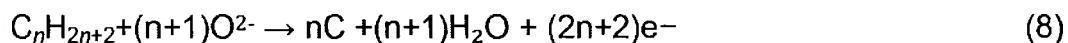
Contudo, outras reações também podem ocorrer como, por exemplo:



Esta reação deve ser seguida da reação (3) que consome CO, pois existem reações indesejadas que consomem o CO:



Caso esta reação ocorra, acarretará a formação de C, que por estar no estado sólido não tem como ser removido do interior do anodo. O carbono também pode ser formado durante a reação eletroquímica do anodo, no CFT, entre o combustível e os íons de oxigênio:



Caso ela ocorra, o C depositará na superfície do anodo, prejudicando a atividade catalítica, na dissociação e adsorção química do combustível, comprometendo o sítio da reação eletroquímica.

Formas de evitar a formação de produtos sólidos:

A deposição de carbono pode ser evitada de duas maneiras. Ar e água podem ser alimentados junto ao combustível. A aplicação do ar promove as seguintes reações que consomem o CO que pode ser reagente para formação de C, e que consome carbono que pode se formar, respectivamente:



A aplicação de água em forma de vapor para essa função é muito comum. Este processo é denominado de reforma interna a vapor, que consiste na obtenção dos gases de síntese hidrogênio e dióxido de carbono [16]. A reação deste processo é:



Esta reação é endotérmica. Assim, ela aproveita o calor gerado na reação eletroquímica do anodo, que é exotérmica, para ocorrer. Ou seja, além de evitar a deposição de carbono, ela evita a criação de um gradiente de temperatura grande no interior do eletrodo.

Logo, a formação de C é totalmente indesejada. Ela dificulta a reação eletroquímica ao bloquear sítios reativos e também acarretando em gradientes de temperatura no interior da célula, caso o CO seja consumido pela reação que forma C ao invés de reagir com o vapor d'água. [17].

Portanto, a formação de carbono pode ser prevenida pela reforma a vapor do hidrocarboneto, aplicando-se vapor d'água junto ao combustível. Contudo, para prevenir a deposição é necessário se utilizara uma razão de vapor/carbono igual ou maior a 2, o que provou ser uma razão inviável na prática [18]. Logo, a utilização do vapor, que é feita aplicando-o em excesso, tende a reduzir a eficiência da célula [19].

3.8 Anodos em Desenvolvimento

O anodo convencional tem seu desempenho comprometido quando se utilizam combustíveis diferentes ao H₂. Esta sua limitação estimulou o desenvolvimento de novos materiais e configurações para o anodo das SOFCs. As pesquisas recentes abordam a questão dos problemas ocasionados no anodo na utilização de hidrocarbonetos de duas formas distintas.

Uma dessas formas é a aplicação de uma camada catalítica na superfície do anodo que está em contato com o combustível. A camada é responsável pela sua quebra catalítica, formando H₂ puro. Ela permite apenas a passagem dele, que é consumido no interior do anodo convencional. Logo, os demais subprodutos formados não atingem o interior de nenhuma parte da célula.

A outra consiste na preparação de materiais que tenham as propriedades demandadas pelo anodo. Eles precisam ser condutores elétricos e iônicos simultaneamente, apresentando propriedades catalíticas para a quebra completa dos hidrocarbonetos e inertes ao enxofre. Ou seja, materiais de fase única que atendem as características requeridas pela aplicação. Eles são denominados como MIEC (*mixed oxide ion/electron conductor*), e assim serão chamados neste trabalho [2-3].

3.8.1 MIECs

Os MIECs aliam as propriedades do material anodo de condutor elétrico, com o material do eletrólito de condutor iônico. Esta característica possibilita a preparação de um anodo de um único material, sem necessitar a preparação de um compósito. Pelo mesmo motivo, o seu CFT será composto pela interface entre apenas duas fases, a região porosa e o MIEC. A primeira responsável por alimentar o sítio reativo de oxidação com o combustível e evacuar os produtos gasosos, e a segunda responsável tanto pela condução iônica quanto pela condução elétrica. Isto amplia o CFT, fazendo com que a reação possa ocorrer em qualquer posição da interface entre o anodo e a fase gasosa, desde que seja alimentada por íons O^{2-} .

Os MIECs são materiais de fase única. Existem distintas estruturas que são capazes de atender as propriedades exigidas nesta aplicação. Estas estruturas podem ser a fluorita, o pirocloro e, também, a estrutura que será estudada neste trabalho, a perovskita [9][20]. Todas elas serão descritas na seqüência:

3.8.1.1 Fluorita

A estrutura cúbica da fluorita utilizada no anodo é similar à estrutura do YSZ anteriormente descrita. Neste tipo de anodo, utiliza-se o elemento químico cério em sua composição. Esse anodo é baseado no CeO_2 , análogo ao YSZ que é baseado no ZrO_2 . Neste material, a condução elétrica acontece devido à capacidade do cério, em se transformar de Ce^{4+} para Ce^{3+} quando submetida a uma atmosfera redutora. Isto é possível porque este elemento apresenta cátions de valência mista, sendo estável das duas formas. Ou seja, nessa condição a céria é capaz de perder uma ligação com oxigênio, sem que a estrutura do óxido seja comprometida, permitindo e promovendo a passagem e condução de elétrons [21]. Este mesmo fenômeno é responsável pela transformação reversível CeO_2/Ce_2O_3 , que ocasiona o surgimento e a migração de vacâncias de oxigênio na estrutura, responsáveis pela condução iônica. Acredita-se que a boa atividade catalítica, necessária na aplicação, do CeO_2 se deva a esta transformação [22-23].

MIECs a base de céria apresentam ótima resistência à deposição de carbono [24], permitindo que se utilize como combustíveis hidrocarbonetos sem adição de vapor d'água. Contudo, a formulação mais eficiente deste tipo de anodo é

com a aplicação de um metal como Ni ou Co, ou de metais nobres como Pt ou Ru, que auxiliam na quebra catalítica das ligações C-H do combustível. Em especial, o Ru apresenta o melhor desempenho nesta função [25-26].

3.8.1.2 Pirocloro

Óxidos do tipo pirocloro apresentam a formulação $A_2B_2O_7$. Esta estrutura é cúbica, pois deriva da fluorita a partir da remoção de 1/8 dos oxigênios de sua estrutura, ordenando seus cátions e as vacâncias de oxigênio. Os óxidos conhecidos como GT, baseados na formulação $Gd_2Ti_2O_7$, podem ser aplicados como anodo das SOFCs. A partir da substituição do Gd^{3+} por Ca^{2+} na estrutura, são criadas vacâncias de oxigênio na sub-rede do A_2O da estrutura, ampliando a sua capacidade de condução iônica.

A condução elétrica é feita a partir da substituição de parte do Ti por Mo na estrutura. O Mo, elemento químico que apresenta cátions de valência mista, é capaz de perder ligações com oxigênio sem comprometer a estrutura, devido a esta sua característica. Isto ocorre da mesma forma que os cátions de Ce na fluorita, o que permite a passagem de elétrons nessa ligação do Mo que fica com uma ligação livre, por onde se realiza a condução elétrica. Contudo, este tipo de estrutura apresenta a restrição de ser estável apenas em uma determinada faixa de $p(O_2)$ a altas temperaturas.

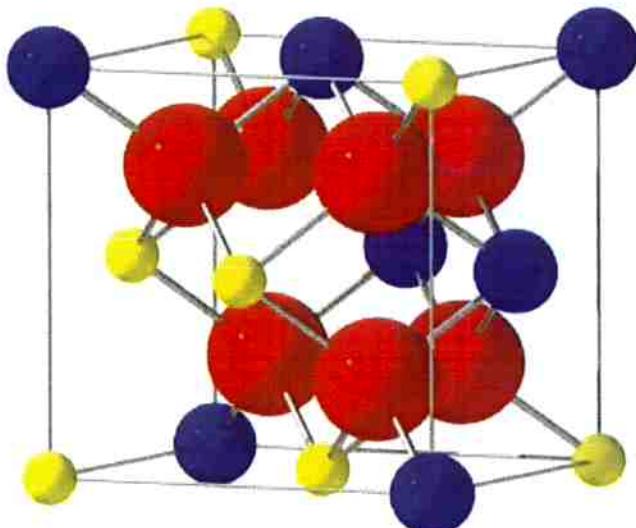


Figura 8: Estrutura do Pirocloro, derivada da fluorita a partir da remoção de 1/8 dos oxigênios [11].

3.8.1.3 Perovskita

Os óxidos do tipo perovskita geralmente têm estrutura cúbica e apresentam a formula geral ABO_3 . Os cátions A e B devem apresentar juntos, uma carga total de 6+. O cátion apresentado como A é de menor valência e de maior tamanho, ocupando o espaço maior da estrutura , no sítio de coordenação com 12 átomos de oxigênio presentes no meio das arestas do cubo de vértices de cátions B. Os cátions A podem ser, por exemplo: La, Sr, Ca, Pb, etc. Os cátions B por sua vez, são de maior valência e tem tamanho menor, por exemplo: Ti, Cr, Ni, Fe, etc. Eles ocupam o sítio do interior do octaedro formado por átomos de oxigênio, tendo coordenação com 6 deles.

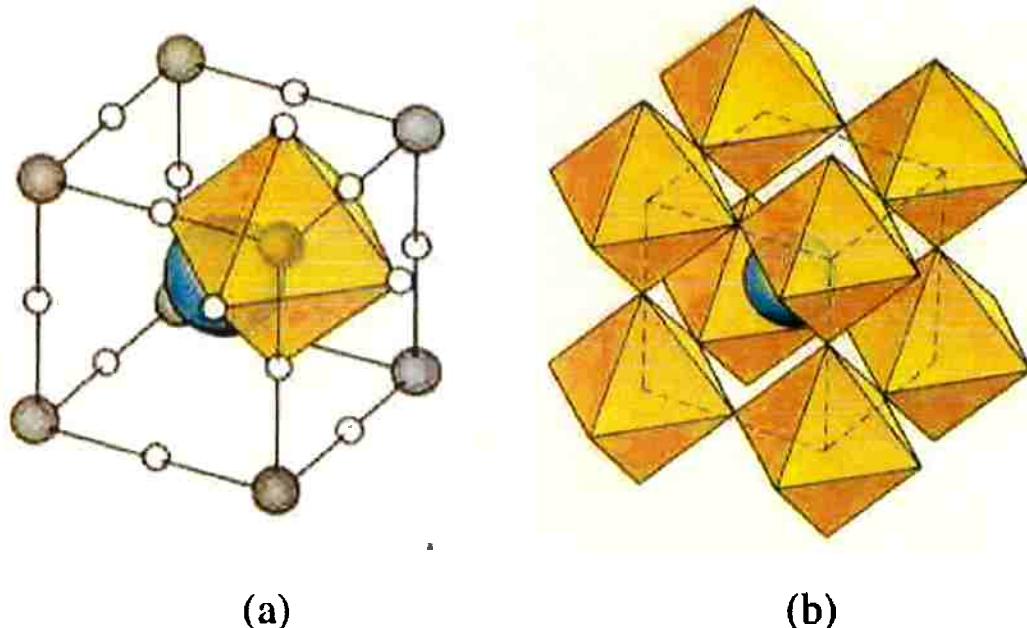


Figura 9: Estrutura perovskita [27]

- Estrutura com a representação do cátion A em coordenação com 12 oxigênios das arestas do cubo, e o cátion B em coordenação com 6 oxigênios que formam o octaedro ilustrado na figura.
- Representação dos octaedros da estrutura no espaço e dos cátions A entre eles.

A estrutura cúbica descrita e ilustrada acima pode ser distorcida. Dependendo do tamanho dos cátions A em relação aos cátions B, caso eles sejam muito menores, os octaedros alinhados em um mesmo eixo se inclinam e giram. Este condição provoca a modificação da simetria espacial da estrutura de cúbica para tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica.

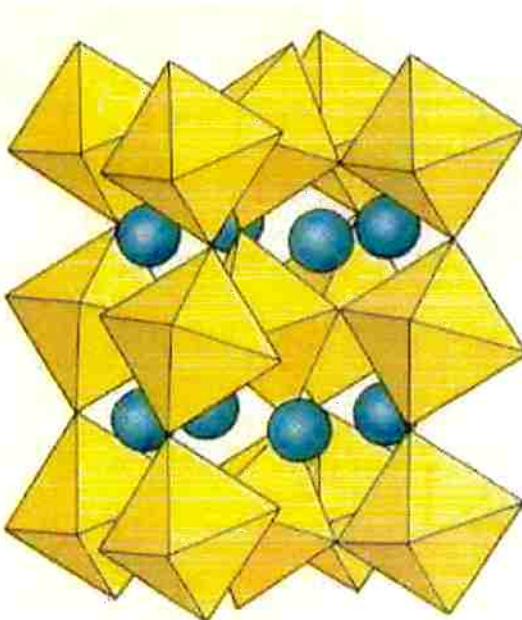


Figura 10: Perovskita simples com eixo dos octaedros distorcidos [27]

A composição da perovskita pode ser modificada sem comprometer sua estrutura. Tanto os cátions A como B podem ser substituídos completa ou parcialmente por cátions de diferentes valências. Quando a soma das valências desses cátions é inferior a 6+, eles deixam de ter uma ligação com o oxigênio, criando-se vacâncias de oxigênio na estrutura.

A perovskita foi testada pela primeira vez como anodo de SOFC por Tao *et al* [28]. Eles testaram a formulação $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ e obtiveram desempenho na condução iônica similar ao do anodo convencional, além de apresentar boa atividade catalítica na oxidação do metano a altas temperaturas sem aplicação de excesso de vapor d'água. Porém, ela não correspondeu quanto à condução elétrica. Para isso, adicionaram CuO para atuar no transporte de elétrons. Porém, esta composição não foi capaz de corresponder ao desempenho exigido pelo anodo da SOFC em longo prazo [29]. Entretanto, foi um trabalho pioneiro na utilização de perovskitas como condutor misto.

3.8.1.3.1 Dupla Perovskita

A estrutura dupla perovskita é uma subclasse das perovskitas ABO_3 . Ela apresenta formula geral $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$. Quando um cátion de valência séxtupla é estabilizado na posição B'' da estrutura, promove a ordenação entre B', de valência

dupla, e B''. Ou seja, possibilita a ordenação das ligações $-B'-O-B''-O-B'$ que se dão através das ligações dos octaedros de oxigênio das estruturas $B'O_6$ e $B''O_6$, presente na estrutura da perovskita, pelos seus vértices. Os cátions da posição A por sua vez, ocupam os vazios dessa estrutura presentes na região externa aos octaedros [30]. A estrutura descrita pode ser observada na figura a seguir:

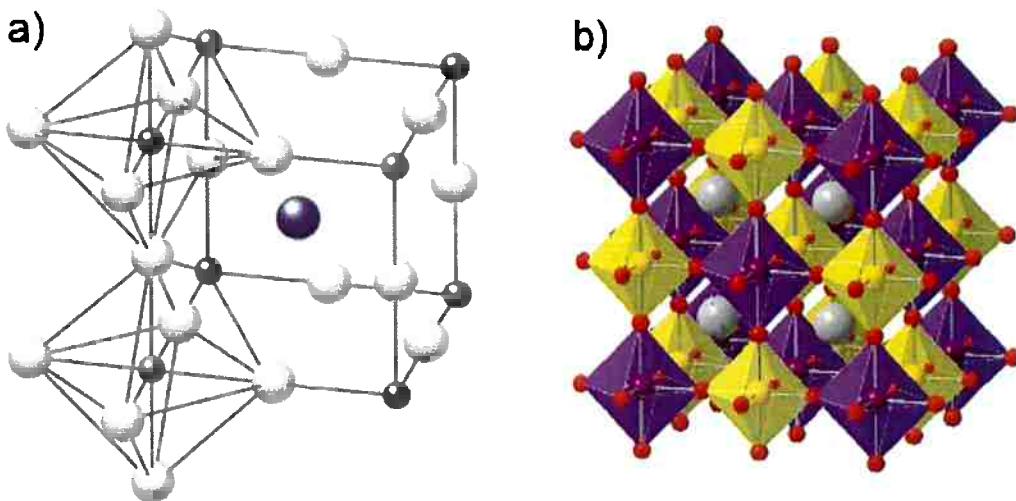


Figura 11: Estrutura da dupla perovskita

- Átomos de A no centro do cubo, de B' e B'' intercalados nos vértices do cubo. Os átomos de oxigênio (branco) nas arestas do cubo e formando octaedros com B' e B'' em seus interiores [31].
- Representação da dupla perovskita por octaedros de cores diferentes, cada uma representando um dos cátions B da estrutura que está em seu interior [32].

As duplas perovskitas podem apresentar estrutura cúbica, tetragonal, ou até monoclinica. Elas podem apresentar essas diferentes organizações no espaço devido à diferença de tamanho dos cátions B' e B''. A diferença nos tamanhos desses cátions de sua composição pode ocasionar na distorção dos octaedros presente em sua estrutura, deixando de serem fazendo com que a dupla perovskita deixe de ser ter estrutura cúbica.

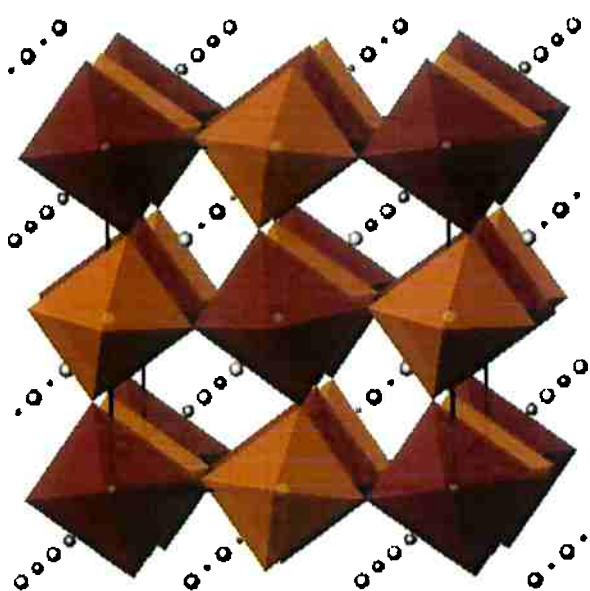


Figura 12: Estrutura dupla perovskita com octaedros distorcidos devido à diferença no tamanho dos íons B' e B'' [33].

A utilização de cátions de valência mista, como por exemplo, o molibdênio, já citado anteriormente na estrutura do pirocloro, é responsável pela condução elétrica nessa estrutura. A ordenação entre os cátions B' e B'' torna-se o caminho da condução de elétrons, que ocorre quando o cátion de valência mista (exemplo do molibdênio) perde uma ligação com o oxigênio para permitir a passagem da corrente elétrica [21]. Já a condução iônica é realizada por vacâncias de oxigênio, que são induzidas no material por tratamento em atmosfera redutora sem que a estrutura seja alterada.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais Utilizados

Para a síntese da estrutura cristalina dupla perovskita com a formulação $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ foram usados os seguintes reagentes:

- Nitrato de Estrôncio - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
(Aldrich - ACS reagente 99% - Japão)
- Nitrato de Magnésio - $\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(Sigma-Aldrich - ACS reagente 99+% - Alemanha)
- Amônio Molibdato - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(Carlos Erba - ACS reagente - Itália)
- Ácido cítrico Anidro P.A - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
(Sigma-Aldrich - 99,5% Reagente ACS - Japão)
- Etilenoglicol - $\text{C}_2\text{OH}_5\text{OH}$
(Sigma-Aldrich - 99,8% - Reino Unido)
- Ácido Nítrico P.A.- HNO_3
(Quimex - 65% - Brasil)

4.2 Determinação das Massas dos Reagentes

As massas dos sais reagentes foram calculadas, em quantidade estequiométrica para obtenção de 5g do $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$.

As massas de ácido cítrico e etilenoglicol obedecem a proporções definidas experimentalmente como ideais no processo, que será descrito após a determinação das massas.

- 3:1 molar de ácido em relação ao numero total de mols de metal dos sais reagentes
- 4:6 mássico de etilenoglicol em relação ao ácido cítrico
-

A tabela a seguir indica as massas calculadas e pesadas de cada um dos reagentes:

Tabela 1: Massas dos reagentes utilizadas no processo de síntese

Reagente	Massa calculada (g)	Massa medida (g)
Nitrato de Estrôncio	5,4057	5,4059
Nitrato de Magnésio	3,2747	3,2742
Amônio Molibdato	2,2548	2,2548
Ácido Cítrico	25,3386	25,3390
Etilenoglicol	16,8924	15,5ml

Obs.: O ácido nítrico é utilizado apenas para controle do *pH* da solução durante o processo.

4.3 Metodologia de Síntese

O processo de síntese foi feito a partir do método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, que leva esse nome, pois foi desenvolvido por M. Pechini [34].

Inicialmente, os sais dos reagentes foram dissolvidos em água deionizada, sob aquecimento de uma manta térmica (Micro Química MQAMA-301) a 80°C, com agitação de um misturador magnético. Eles foram colocados na solução um por vez, a cada 15 minutos, em ordem decrescente de raio atômico dos metais que compõe a estrutura desejada. O ácido cítrico foi dissolvido junto ao primeiro sal, o de Mo. O etilenoglicol foi adicionado 15 minutos após todos os sais terem sido colocados na solução. Em seguida, a solução foi mantida aquecida para remoção da umidade e a formação de uma resina polimérica, produto desses reagentes. Durante este etapa, houve um momento em que a solução ficou com cor turva, evidenciando a alteração do *pH*. Este desvio foi controlado com a aplicação de uma pequena quantidade de ácido nítrico, apenas o suficiente para que ela voltasse a sua coloração original (levemente amarelada).

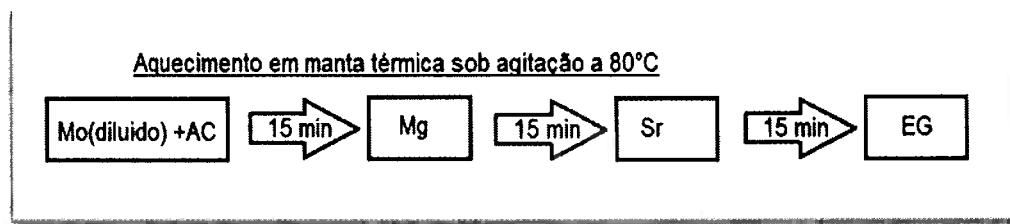


Figura 13: Fluxograma da execução do método de Pechini, aplicando os reagentes Mo (sal de Molibdênio), Mg (sal de Magnésio), Sr (sal de Estrôncio), AC (ácido cítrico) e EG (Etileno glicol) [imagem de autoria do Autor do trabalho]

O processo inicia com a formação de um quelato dos cátions, que são inicialmente dissolvidos na solução aquosa, através de um ácido hidroxicarboxílico, o ácido cítrico. Em seguida, ao se adicionar o etilenoglicol (um álcool polidroxilado) à solução aquecida, o álcool esterifica as moléculas complexadas, onde estão presentes os cátions dos metais, e as não-complexadas do ácido carboxílico, formando água. O processo descrito é ilustrado na figura abaixo:

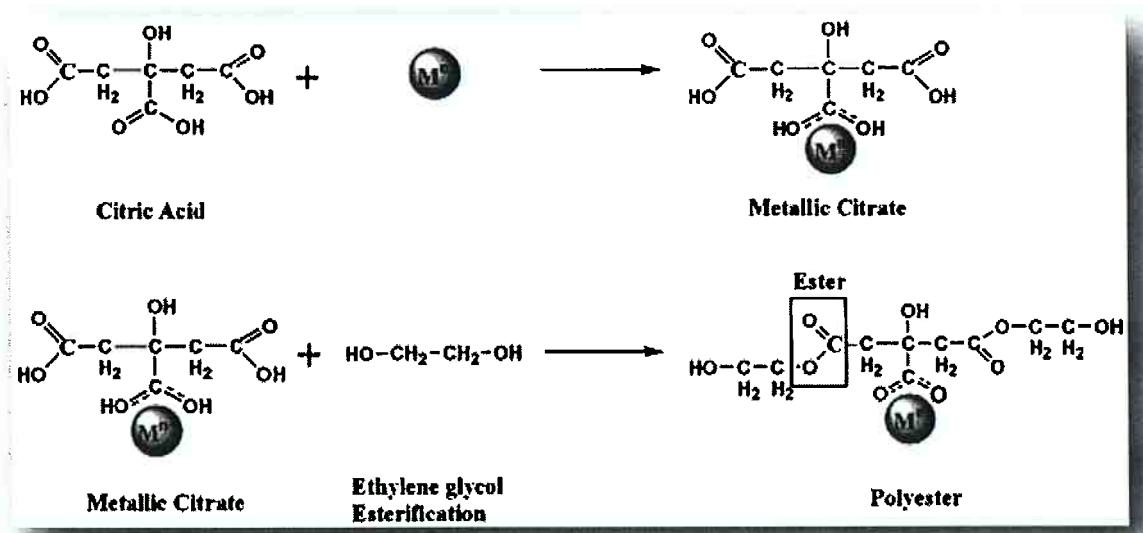


Figura 14: Esquema ilustrativo das reações descritas do processo Pechini, onde M representa o cátion dos metais utilizados [35].

A água do processo vai sendo removida pelo calor da manta, restando apenas a resina polimérica que é formada. Os cátions estão distribuídos atomicamente ao longo da estrutura molecular dela. Durante a sua formação, foi observada a liberação de vapor de cor alaranjada, evidenciando a presença de NO_x . Ao final, obteve-se uma resina límpida, homogênea, sem precipitados e de coloração levemente azulada.

4.4 Tratamentos Térmicos

A resina obtida na etapa anterior foi submetida a um tratamento térmico de 300°C durante 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min, em um forno de resistência elétrica, no mesmo bêquer em que ela foi preparada. O objetivo desta etapa é provocar o colapso do polímero e a sua degradação. O produto desta etapa foi uma massa volumosa, porém pouco densa, de cor escura. Ela foi triturada a pó

em um almofariz de ágata. No final desta etapa, obteve-se um pó de cor escura, de tonalidade marrom.

Tabela 2: Parâmetros do tratamento térmico realizado com a resina obtida do processo Pechini.

Taxa de aquecimento	Patamar de temperatura	Duração do patamar
3°C/min	300°C	60min

Uma vez obtido este pó, antes de ser submetido ao tratamento térmico seguinte, ele foi submetido a uma análise TG/DTA para identificar temperatura(s) que ele sofre perda de massa referente a matéria orgânica ainda presente e uma possível transformação de fase.

Posteriormente, o pó foi calcinado em diferentes temperaturas em atmosférico (atmosfera oxidante). Os parâmetros das calcinações são dados na tabela a seguir:

Tabela 3: Parâmetros dos diferentes tratamentos térmicos de calcinação realizados em atmosfera oxidante

Taxa de aquecimento	Patamar de temperatura	Duração do patamar
5°C/min	650°C	120min
5°C/min	850°C	120min
5°C/min	1100°C	60min
5°C/min	1200°C	60min
5°C/min	1300°C	60min

A próxima figura representa a temperatura em função do tempo das calcinações realizadas em ar atmosférico:

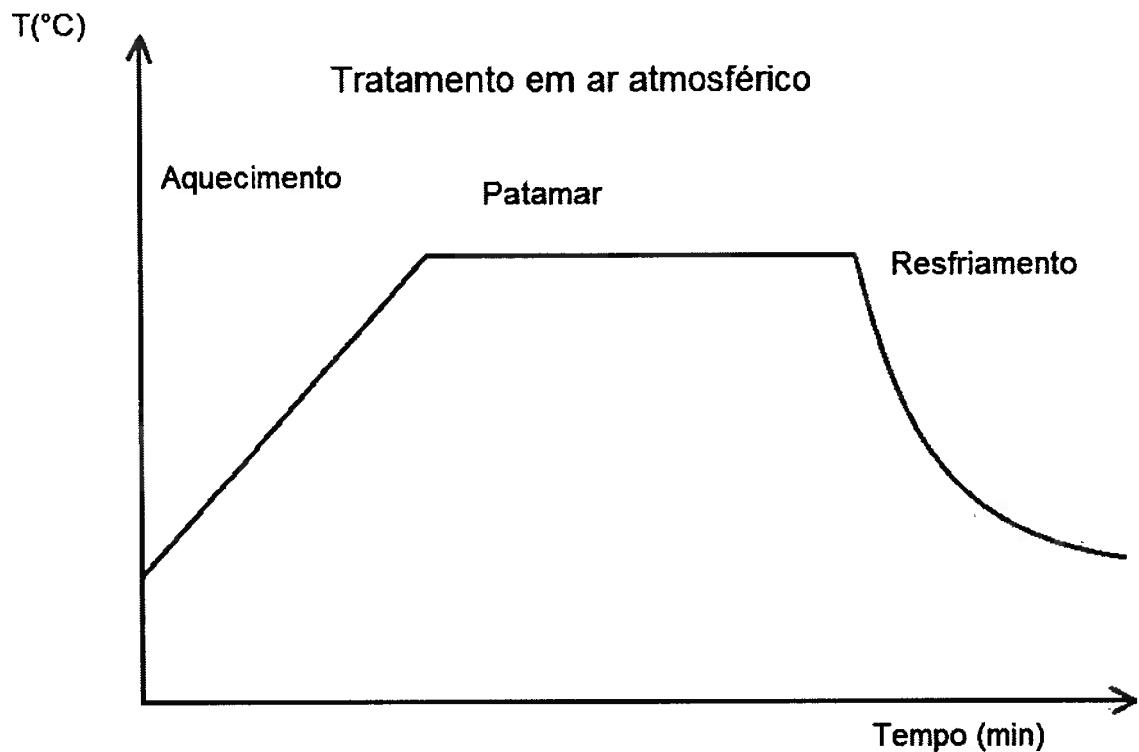


Figura 15: Esboço da curva da temperatura em função do tempo das calcinações realizadas em ar atmosférico

Durante este trabalho também foi realizada a calcinação em atmosfera redutora, de hidrogênio (H_2), que induz a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura, que são desejadas, uma vez que são responsáveis pela condução iônica. As amostras submetidas a esse tratamento foram as calcinadas a 850, 1100, 1200 e 1300°C. Durante etapas de aquecimento e resfriamento deste tratamento, as amostras foram submetidas a uma atmosfera inerte composta de argônio (Ar). A figura a seguir ilustra o tratamento térmico descrito acima:

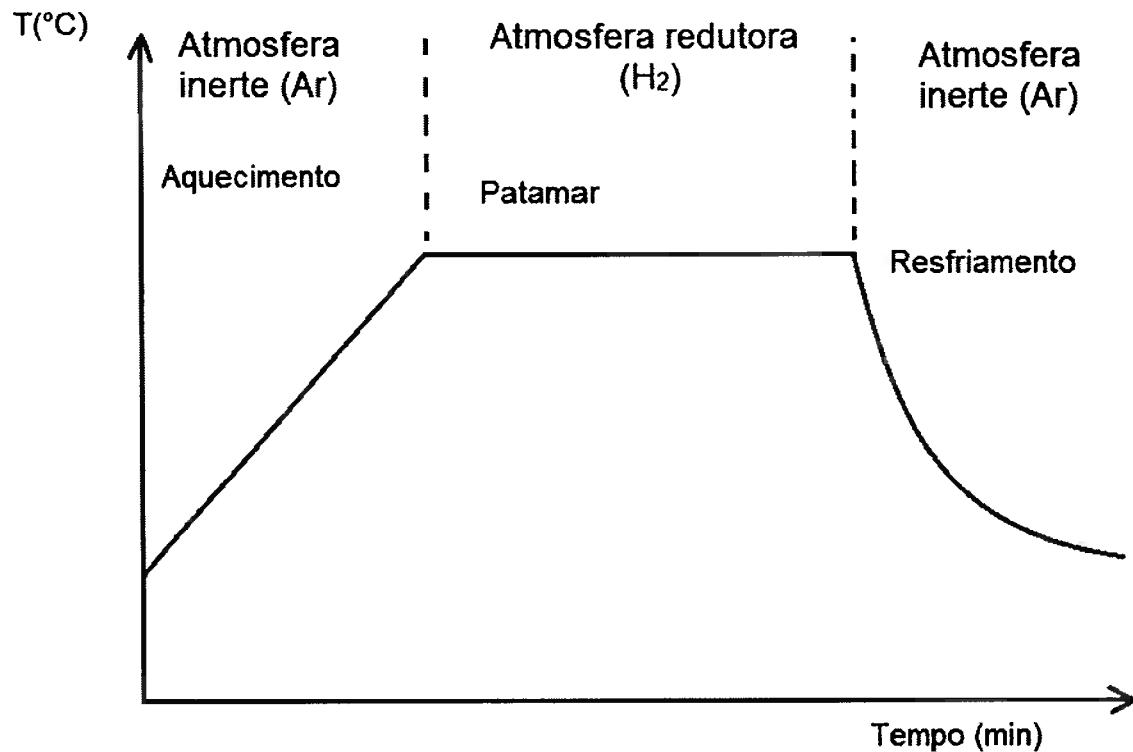


Figura 16: Esboço da curva da temperatura em função do tempo das calcinações realizadas em atmosfera redutora com aquecimento e resfriamento em atmosfera inerte

As condições do tratamento térmico realizado em atmosfera redutora são apresentadas na tabela a seguir:

Tabela 4: Parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos realizados sob atmosfera redutora

Taxa de aquecimento	Patamar de temperatura	Duração do patamar
10°C/min	1000°C	240min

Ao final, os pós, calcinados em diferentes condições, foram analisados em um difratômetro de raios X, para que as fases presentes fossem identificadas. A partir dos resultados dessas análises, será possível compreender e identificar as melhores condições para a síntese da fase desejada com a formulação proposta.

4.5 Técnicas de Caracterização do Pó

4.5.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste em fazer a medição da massa de uma amostra ao longo de um determinado tratamento térmico estabelecido. Com dados de variação de massa e temperatura, é possível saber a que temperatura ocorre a

volatilização de compostos presentes no material, como por exemplo, umidade e material orgânico. Da mesma forma, a perda de massa medida nesta análise pode representar uma reação química que ocorra a determinada temperatura que forme produtos voláteis, ou então um ganho de massa devido à reação com o ar atmosférico. Para que se tenha mais precisão dos dados obtidos na TG, ela é acompanhada de outra análise, chamada de térmica diferencial.

4.5.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial, realizada simultaneamente à TG, faz medidas diferenciais térmicas ao longo do tratamento térmico determinado. Isto é, ela realiza medidas de absorção/liberação de energia térmica. Estes dados são importantes, pois eles revelam a ocorrência de reações químicas e transformações de fase, que podem ser endotérmicas ou exotérmicas. A DTA e a TG juntas são uma ótima ferramenta para compreender como um determinado material que foi preparado se comporta sob efeito da temperatura, durante um tratamento térmico.

4.5.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X consiste em submeter uma amostra a esta radiação e medir ângulo de difração causado por ela. Como o comprimento de onda dos raios-x e os espaçamentos entre os átomos de materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza, ocorre este efeito de difração, que obedece a Lei de Bragg [36]:

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (12)$$

Onde;

- “ λ ” corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,
- “ θ ” é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado,
- “ d ” é a distância entre planos atômicos da estrutura cristalina, e
- “ n ” é um número inteiro.

Portanto, esta técnica é muito útil para identificar fases cristalinas. Logo, ela será fundamental neste trabalho, que visa à obtenção de uma determinada fase, a dupla perovskita.

4.6 Análise Termomecânica (TMA)

A análise termomecânica, assim como a TG e o DTA também é uma técnica de análise térmica. Ela consiste em medir propriedades físicas de uma amostra em função do tempo e temperatura, assim como em função da atmosfera, que pode ser controlada. Ela foi utilizada para medir de maneira precisa as alterações dimensionais de amostras em função da temperatura. Isto foi realizado com o intuito de determinar uma temperatura e atmosfera ideal para seja feita a sinterização de amostras. Elas serão sinterizadas para que se façam medidas de condutividade do material em questão.

5 Resultados e discussões

5.1 Obtenção do Pó

A partir do método de Pechini obteve-se uma resina viscosa translúcida, levemente azulada. Ela é composta por moléculas orgânicas, no caso um éster, onde os elementos químicos metálicos que compõe a estrutura desejada estão distribuídos ao longo das cadeias dessas moléculas. Ela foi submetida a um tratamento térmico de uma hora a 300°C. O resultado desta etapa foi uma massa volumosa, porém pouco densa, de cor escura, que em seguida foi triturada em um almofariz de ágata. Após este processo, obteve-se um pó escuro, fino e solto, de tonalidade marrom, que foi submetido a algumas análises.

5.2 Análise Termogravimétrica (TG)

O resultado análise da TG feita com o pó obtido após a degradação da resina preparada pelo método de Pechini é ilustrado a seguir:

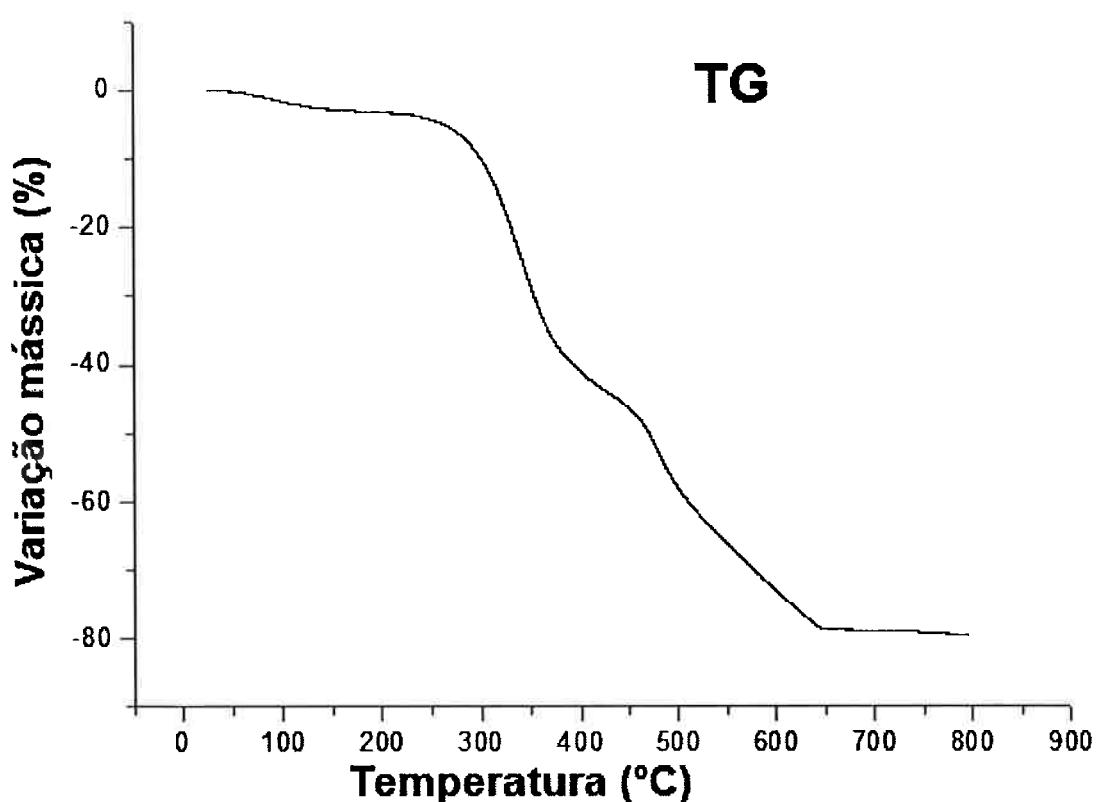


Gráfico 1: Gráfico da análise de TG feita com o pó tratado a 300°C

O tratamento térmico programado foi até 800°C a fim de eliminar a presença de matéria orgânica. No gráfico apresentado, é possível identificar perda de massa até uma temperatura próxima a 650°C. A perda de massa identificada corresponde à volatilização dos compostos orgânicos presentes no pó.

5.3 Análise Diferencial Térmica (DTA)

O resultado análise do DTA feita simultaneamente com a TG, no mesmo equipamento, é mostrado a seguir:

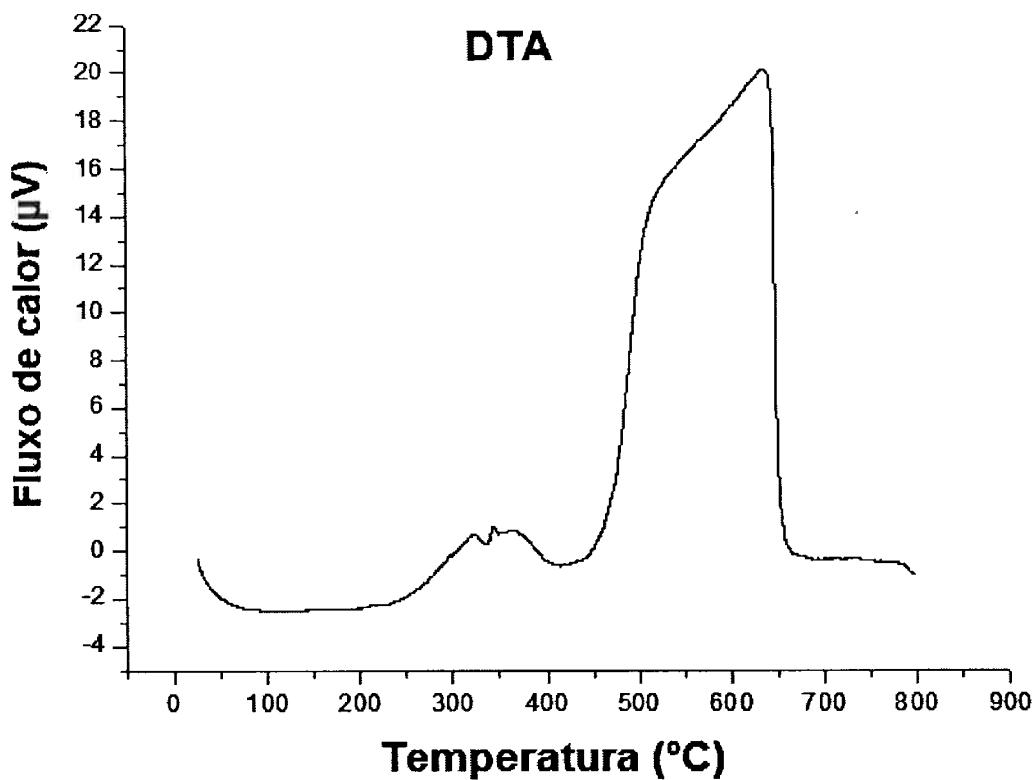


Gráfico 2: Análise de DTA feita com o pó tratado a 300°C

Analizando a curva obtida na análise de DTA, é possível visualizar picos de absorção de energia térmica, que se surgem na faixa de 450°C até 650°C. Estes picos correspondem transformações endotérmicas, que começam a ocorrer a medida que os compostos orgânicos presentes vão deixando a amostra e termina pouco depois da sua massa se estabilizar a 650°C. Além disso, pode ser identificada outra faixa de absorção de energia, em torno dos 350°C, que pode representar a volatilização de algum componente residual ainda presente no pó após a calcinação a 300°C, ou ao início de decomposição de outros componentes que só seriam completamente liberados a partir dos 450°C.

5.4 Difração de Raios X (DRX)

Todas as calcinações realizadas foram analisadas por DRX. Os gráficos para esta análise serão apresentados:

5.4.1 Ar Atmosférico (Atmosfera Oxidante)

A primeira calcinação foi a 650°C:

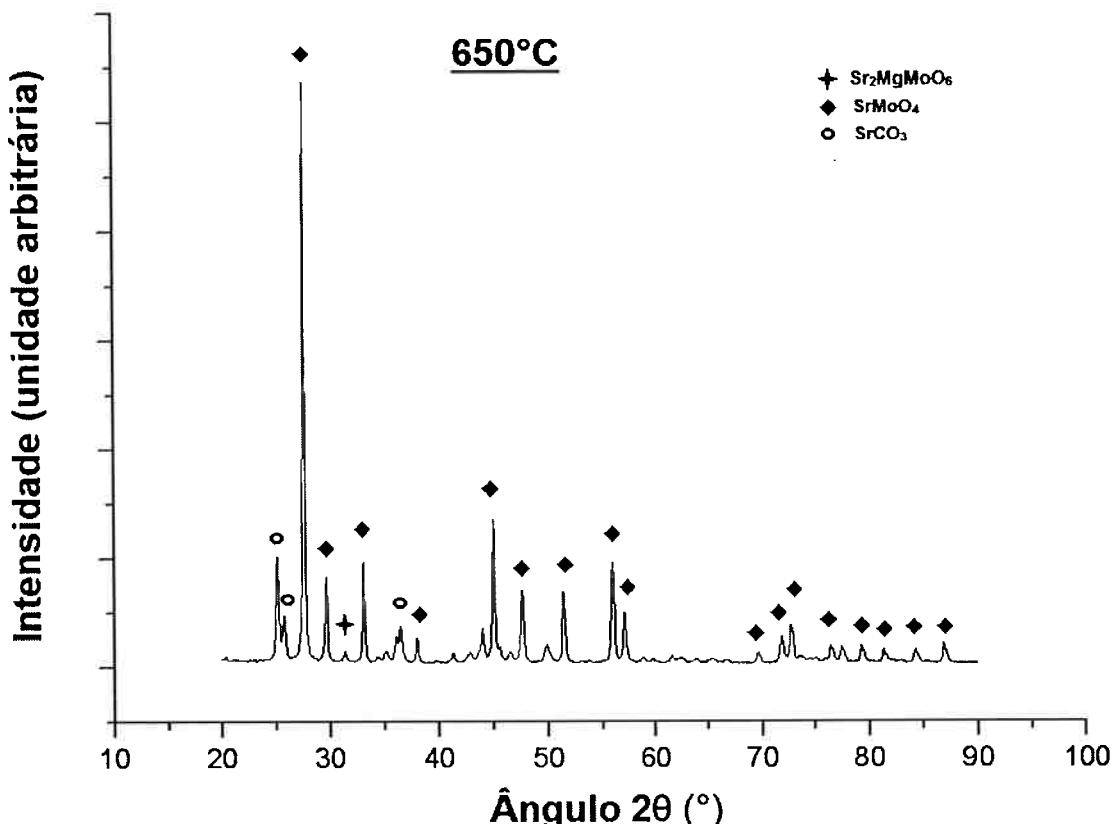


Gráfico3: Análise de DRX do pó calcinado a 650°C

Na calcinação a 650°C, que corresponde à eliminação de matéria orgânica presente no pó, se observa a formação predominante da fase SrMoO_4 . Contudo, além dela foi possível identificar outra fase presente, o SrCO_3 . Neste gráfico, é possível perceber também um pequeno pico na faixa correspondente ao pico mais intenso da fase desejada, o $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$. Entretanto, a presença desta fase é intensidade muito baixa.

A partir das calcinações seguintes a 850, 1100 e 1200°C, feitas com o pó calcinado a 650°C, a fase desejada começa a aparecer com maior intensidade. Os gráficos das três calcinações são apresentados, na mesma figura, abaixo:

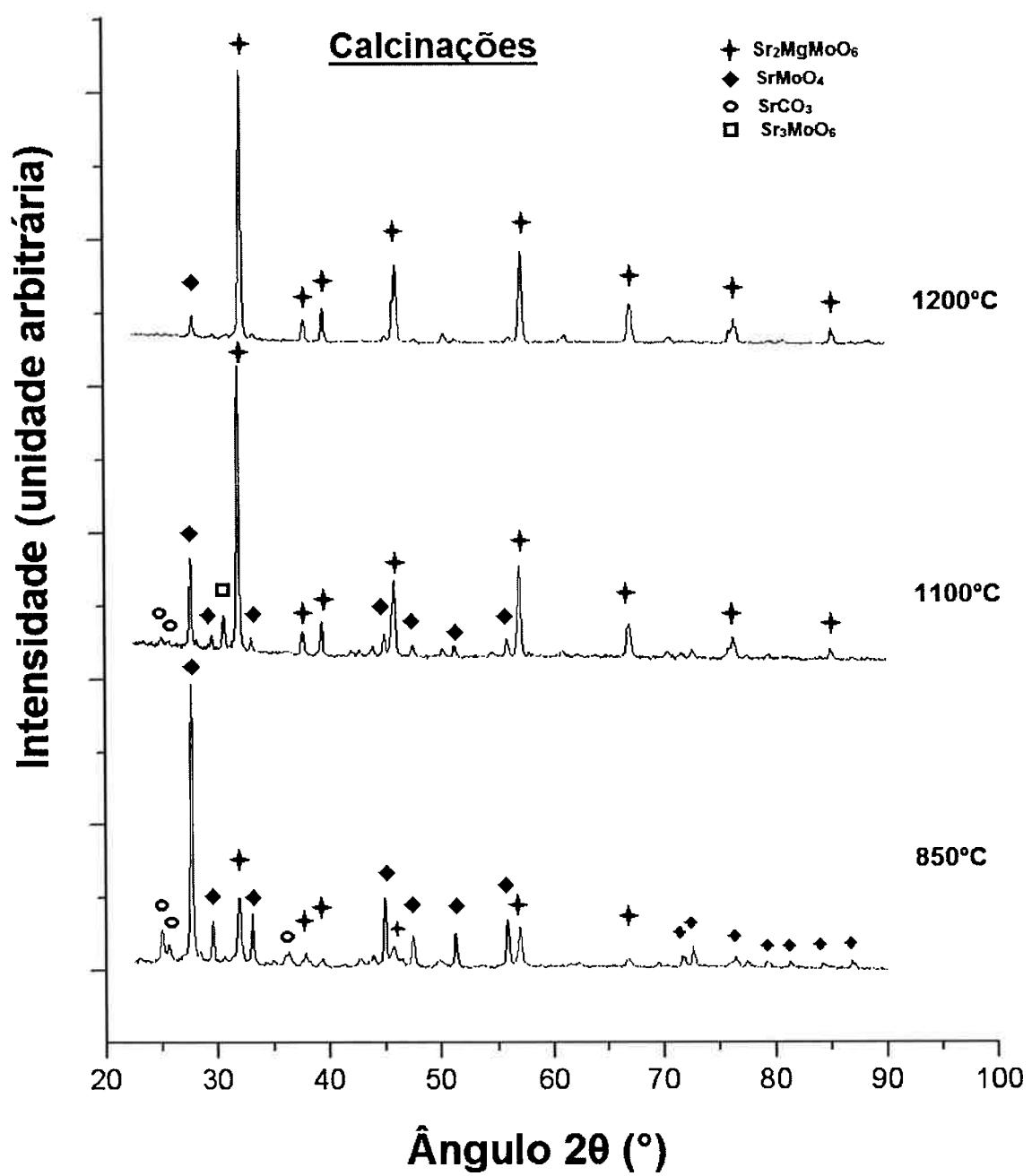


Gráfico 4: Análise de DRX feita com os pós tratados a 850°C, 1100°C e 1200°C

Com o aumento da temperatura de calcinação, a fase desejada vai se mostrando cada vez mais predominante.

Na calcinação a 850°C ela já aparece em uma quantidade considerável, embora o SrMoO₄ ainda seja majoritário. É possível identificar também o SrCO₃, ainda presente embora em uma proporção reduzida em relação a calcinação a 650°C.

A partir de 1100°C a fase desejada torna-se predominante, mas o SrMoO₄ segue presente em quantidade considerável. A esta temperatura de calcinação o SrCO₃ foi quase todo consumido. Entretanto, é observada a formação de mais uma fase, o Sr₃MoO₆.

Já na calcinação a 1200°C a fase que havia surgido em 1100°C não aparece, e a fase desejada já se apresenta quase de forma absoluta. O SrMoO₄ já quase não aparece, sendo possível identificar apenas o seu pico mais intenso com baixa intensidade em relação a fase majoritária.

Após estas análises feitas, sugeriu-se calcinar o pó a 1300°C, com o objetivo de verificar a possibilidade de obter a fase desejada em ar atmosférico de forma única, ou se pelo menos em maior proporção que quando calcinado a 1200°C. O resultado obtido é ilustrado a seguir:

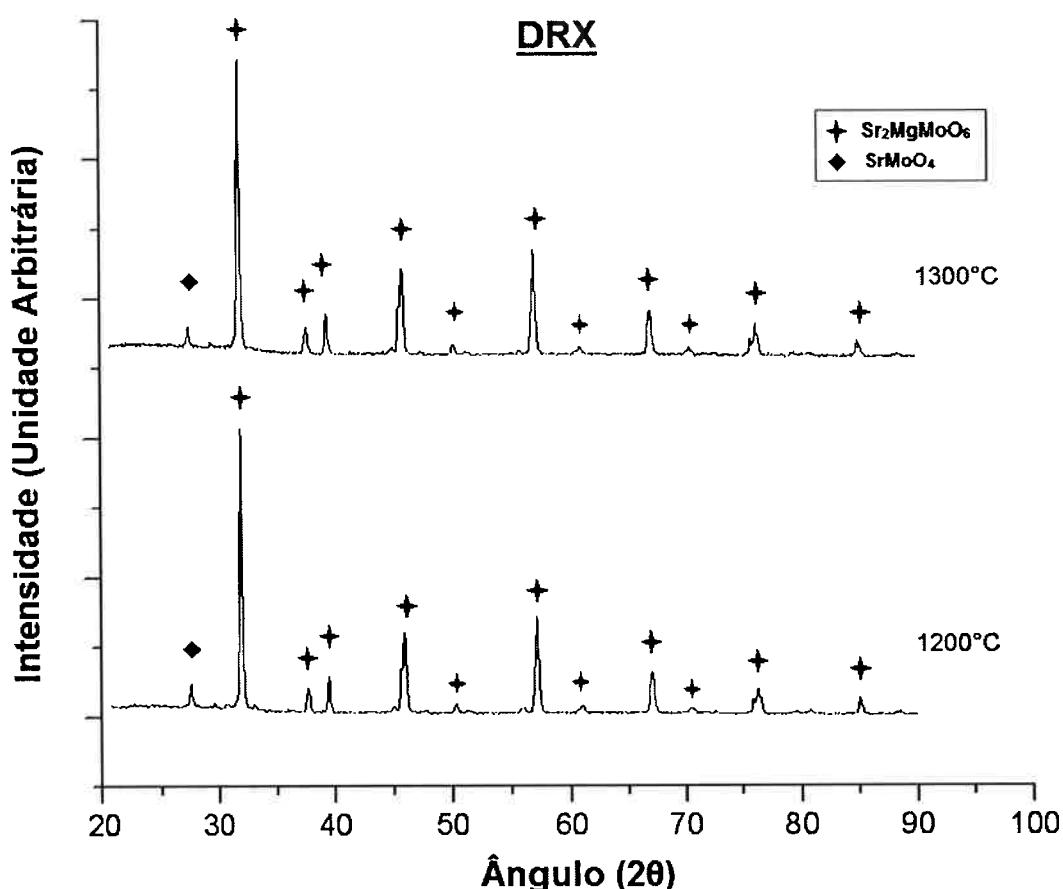


Gráfico 5: Análise de DRX feita com os pós tratados a 1200°C e 1300°C

Com o resultado do DRX da amostra calcinada a 1300°C, é possível perceber que, a partir de 1200°C, o aumento da temperatura de calcinação deixa de influenciar na proporção das fases obtidas. Assim como em 1200°C, obteve-se a fase desejada majoritariamente na presença de SrMoO_4 .

5.4.2 Atmosfera Redutora (H_2)

Quatro amostras foram tratadas em atmosfera redutora, as calcinada a 850, 1100, 1200 e 1300°C. Os gráficos obtidos pelas análises de DRX são apresentados abaixo junto aos gráficos das respectivas calcinações em ar atmosférico, para fins comparativos:

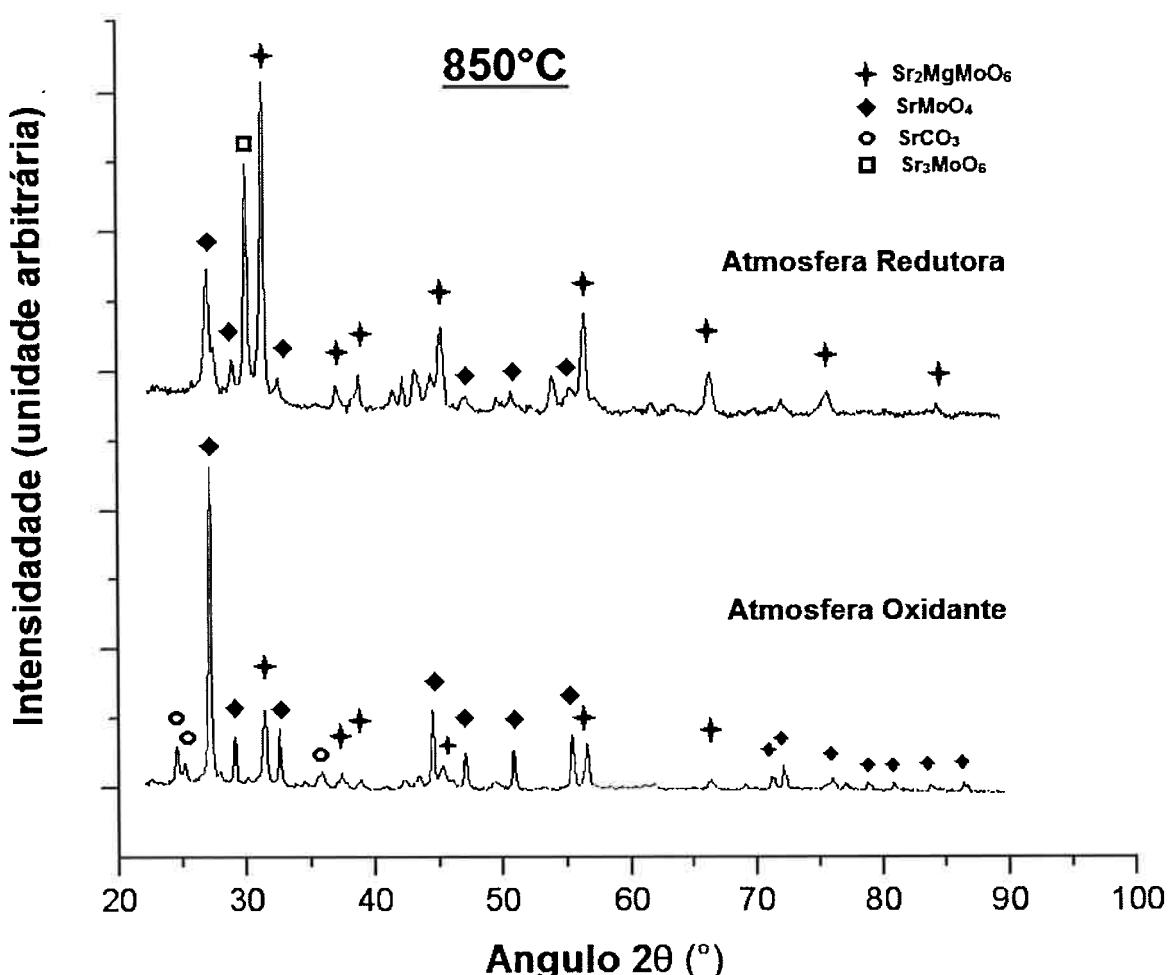


Gráfico 6: Análise de DRX do pó calcinado a 850°C com e sem tratamento térmico em atmosfera redutora a 1000°C

A amostra calcinada a 850°C apresentava majoritariamente a fase SrMoO_4 , na presença de $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, além do SrCO_3 . No tratamento em atmosfera redutora a 1000°C, pôde-se observar que a ultima fase citada desapareceu, enquanto o SrMoO_4 , que era majoritário, foi consumido. O $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, que já estava presente na amostra cresceu. Contudo, o crescimento dessa fase foi acompanhado da formação de outra fase que ainda não havia sido formada, o Sr_3MoO_6 . Podemos perceber que houve um crescimento competitivo entre as fases no consumo da fase SrMoO_4 .

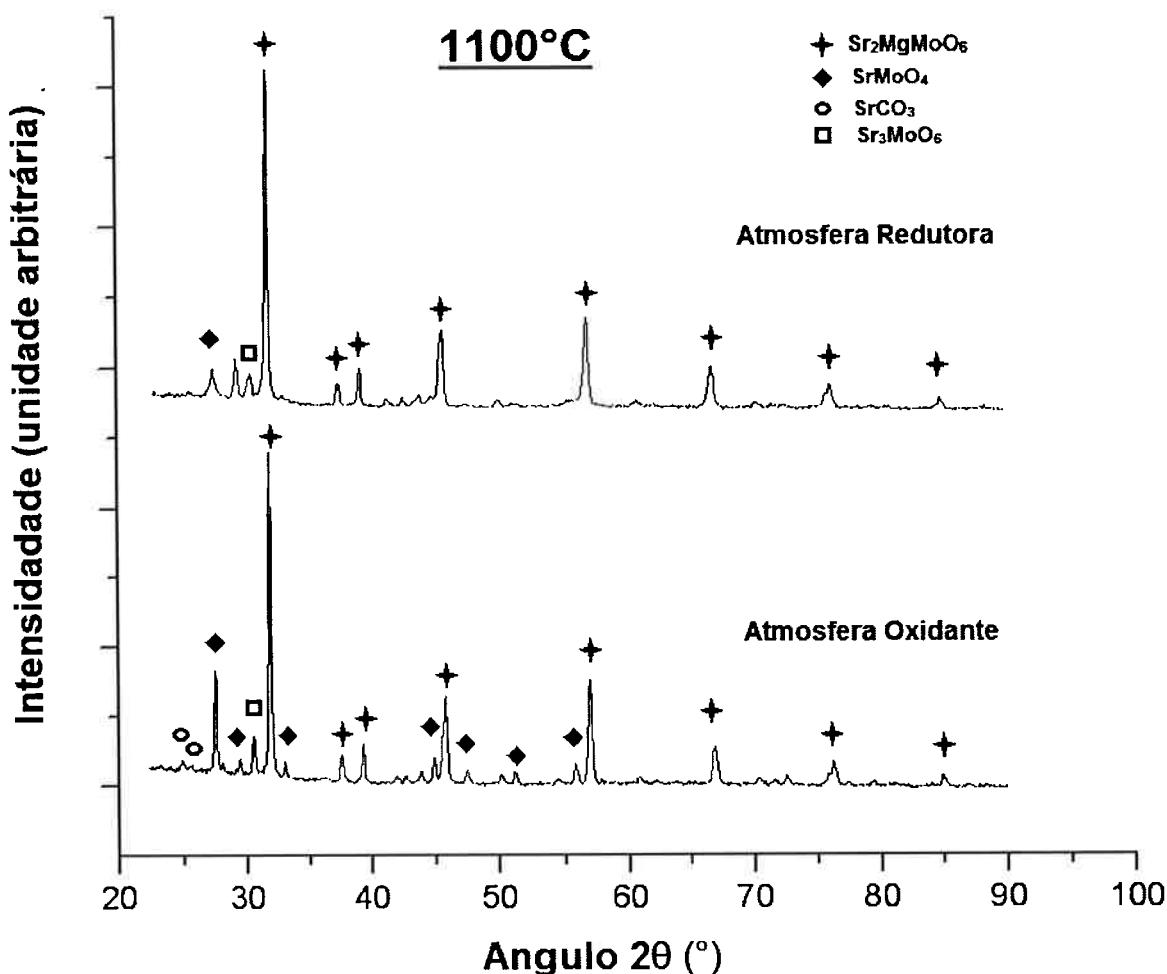


Gráfico 7: Análise de DRX do pó calcinado a 1100°C com e sem tratamento térmico em atmosfera redutora a 1000°C

A amostra calcinada a 1100°C apresentava a fase desejada, $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, em maior proporção, na presença de SrMoO_4 e também Sr_3MoO_6 , além de um resquício de SrCO_3 . Quando submetida à atmosfera redutora, a presença em maior quantidade favoreceu o crescimento do $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ no consumo do SrMoO_4 . Embora a fase SrCO_3 não cresceu, ela não foi consumida totalmente e se manteve presente na amostra.

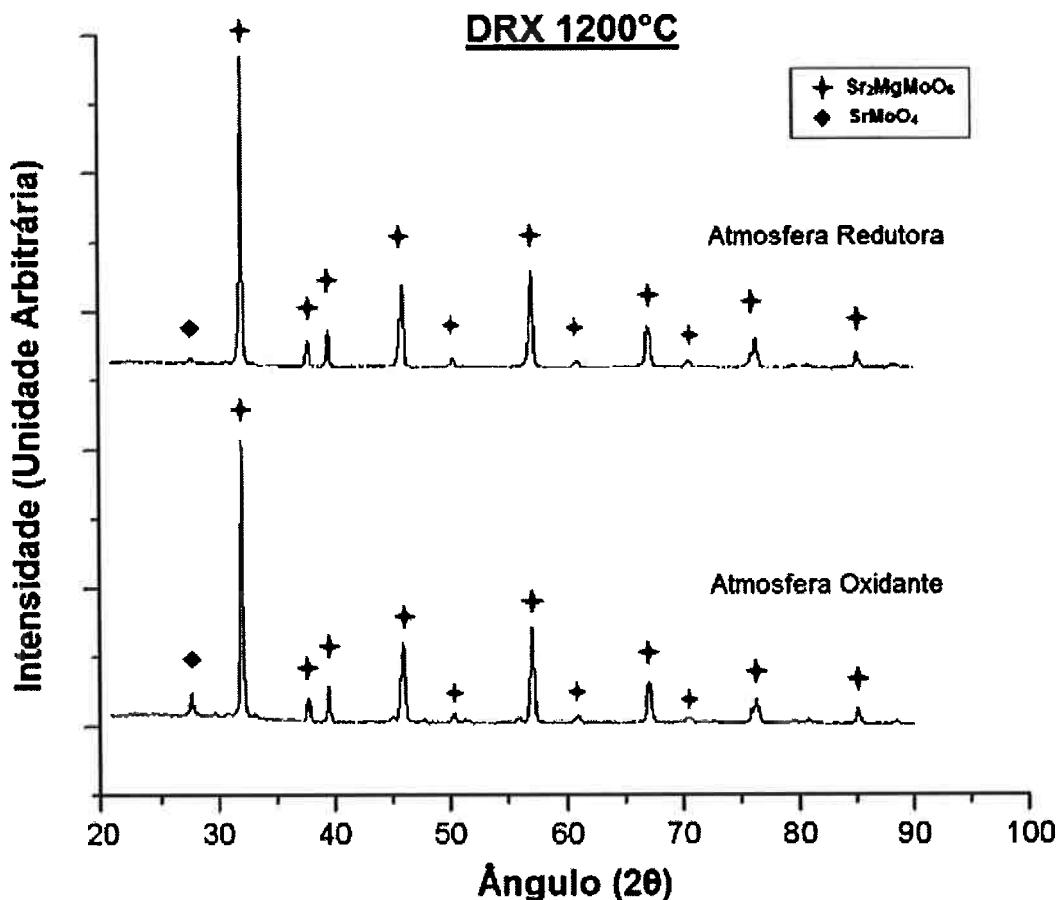


Gráfico 8: Análise de DRX do pó calcinado a 1200°C com e sem tratamento térmico em atmosfera redutora a 1000°C

A amostra calcinada a 1200°C apresentava a fase desejada, $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, em maior proporção, na presença de SrMoO_4 . Quando submetida à atmosfera redutora, foi possível perceber que a fase SrMoO_4 foi consumida, formando a fase desejada que quase foi obtida como fase única, se não fosse a presença de SrMoO_4 , em pequena proporção. Contudo, esta amostra foi a que obteve o melhor resultado na busca pela obtenção da fase $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$.

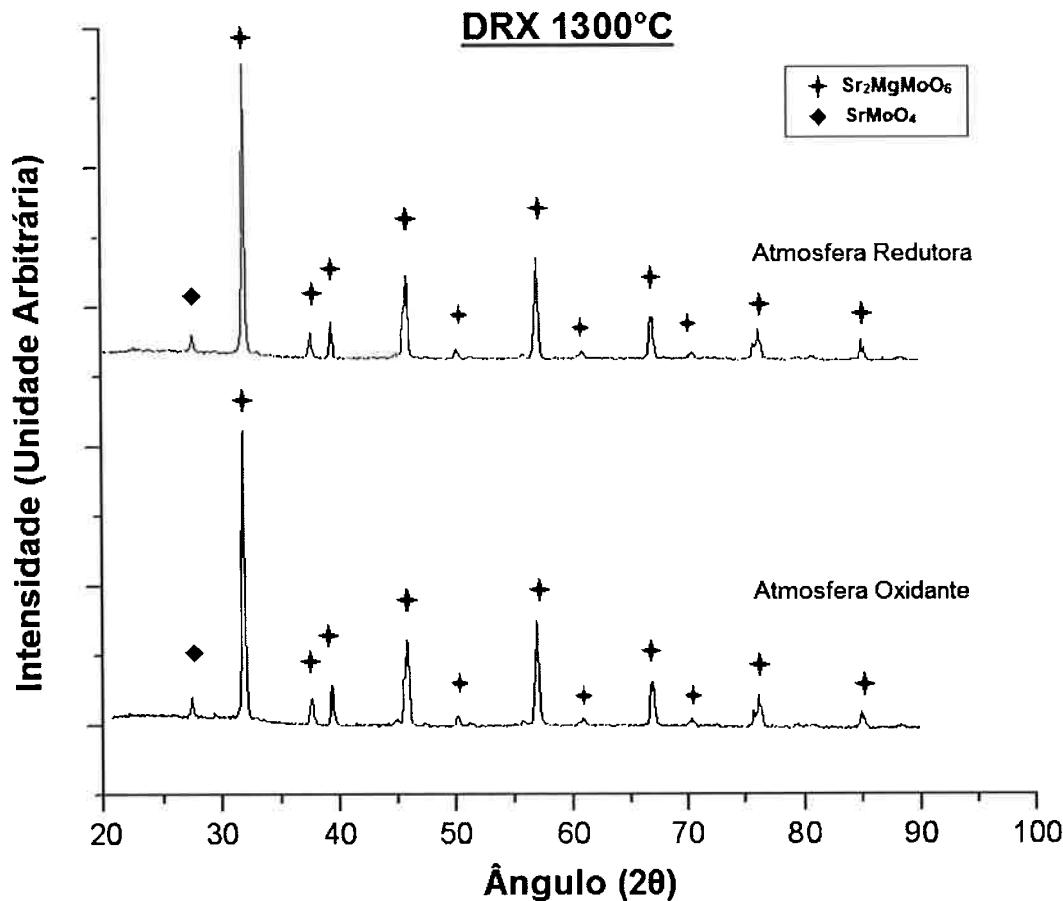


Gráfico 9: Análise de DRX do pó calcinado a 1300°C com e sem tratamento térmico em atmosfera redutora a 1000°C

A amostra calcinada a 1300°C apresentava a fase desejada, $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, em maior proporção, na presença de SrMoO_4 , de forma similar a amostra calcinada a 1200°C. Contudo, quando submetida à atmosfera redutora, foi possível perceber que a fase SrMoO_4 se manteve presente em proporção um pouco menor, porém quase a mesma que antes do tratamento em atmosfera redutora. Este resultado não era esperado, uma vez que as amostras calcinadas a 1200°C e 1300°C eram praticamente iguais.

As amostras calcinadas em ar atmosférico apresentaram coloração verde clara, que se tornava mais forte à medida que a fase desejada existia em quantidade maior. Por sua vez, todas as amostras submetidas à atmosfera redutora apresentaram coloração azul escura. As amostras antes e depois da calcinação em atmosfera de hidrogênio apresentaram composições parecidas, com as mesmas fases presentes, variando apenas a sua proporção. Logo, essa mudança de coloração não se deve a mudança de composição por reação química. Portanto, a

tonalidade azul escura obtida deve ser decorrente da mudança de valência de algum elemento presente nas amostras, induzida pela atmosfera redutora.

A observação da coloração das amostras foi importante para entender o que ocorreu com a amostra calcinada a 1300°C. Esta amostra foi calcinada em atmosfera redutora com uma massa, logo também volume, maior que a amostra a 1200°C. Sendo assim, quando retirada para análise de DRX, foi possível perceber que no interior da massa da amostra, ainda havia pó na coloração verde, que não entrou em contato com hidrogênio por encontrar-se no interior do volume. Esta observação explica porque esta amostra manteve-se quase inalterada, diferentemente da calcinada a 1200°C.

5.5 Análise Termomecânica (TMA)

A utilização da TMA foi feita com o objetivo de investigar os parâmetros de sinterização do material analisado. Para isso, foram feitas duas análises, em ar atmosférico, atmosfera oxidante, e em argônio, atmosfera inerte que pode ser considerada redutora pela ausência de oxigênio. Ambas foram submetidas à temperatura de até 1400°C, utilizando-se o pó calcinado a 650°C. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir:

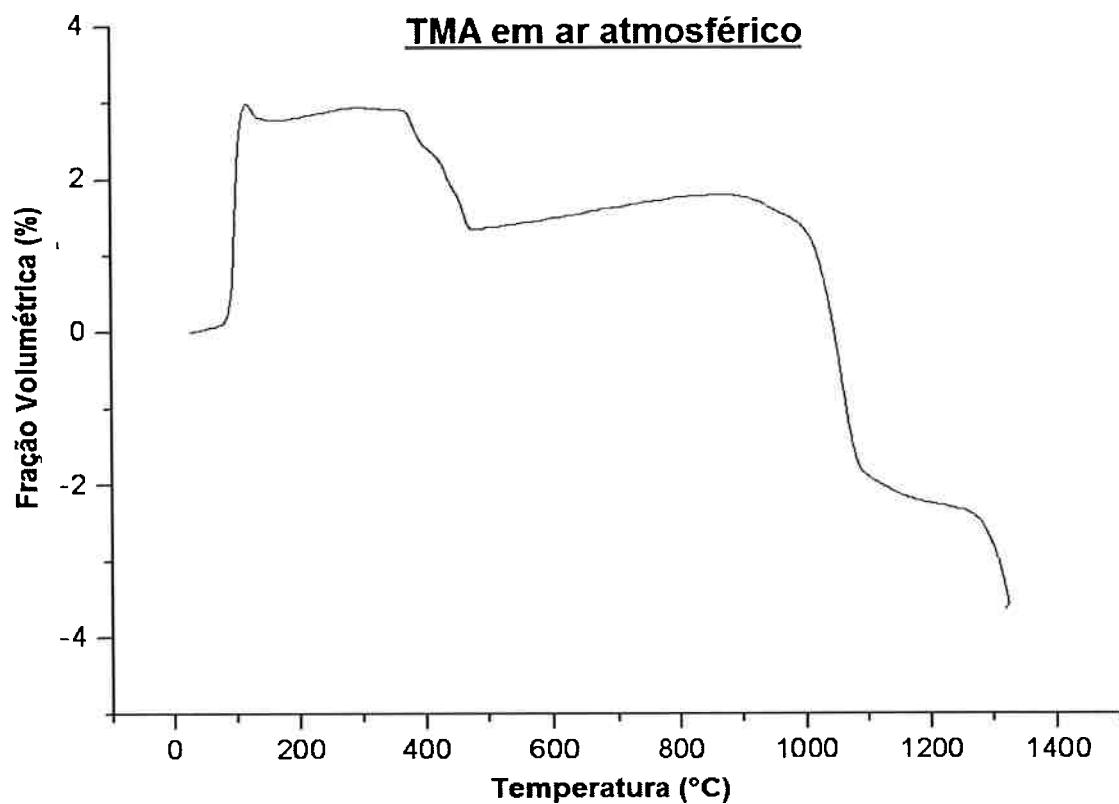


Gráfico 10: Curva da análise de TMA até 1400°C em ar atmosférico

A partir da curva obtida na TMA em ar atmosférico, é possível perceber que a amostra não sofre nenhuma retração até aproximadamente 1000°C. Ao contrário, é possível perceber um pico de expansão entre 150 e 400 °C, embora muito pequeno, chegando a apenas 3%. A partir dos 1000°C, observa-se uma leve retração da amostra, porém muito pequena, chegando a apenas 4%, que não caracteriza que o material tenha sido sinterizado.

Contudo, quando feita em argônio, a curva da TMA obtida é bem diferente, e está ilustrada abaixo:

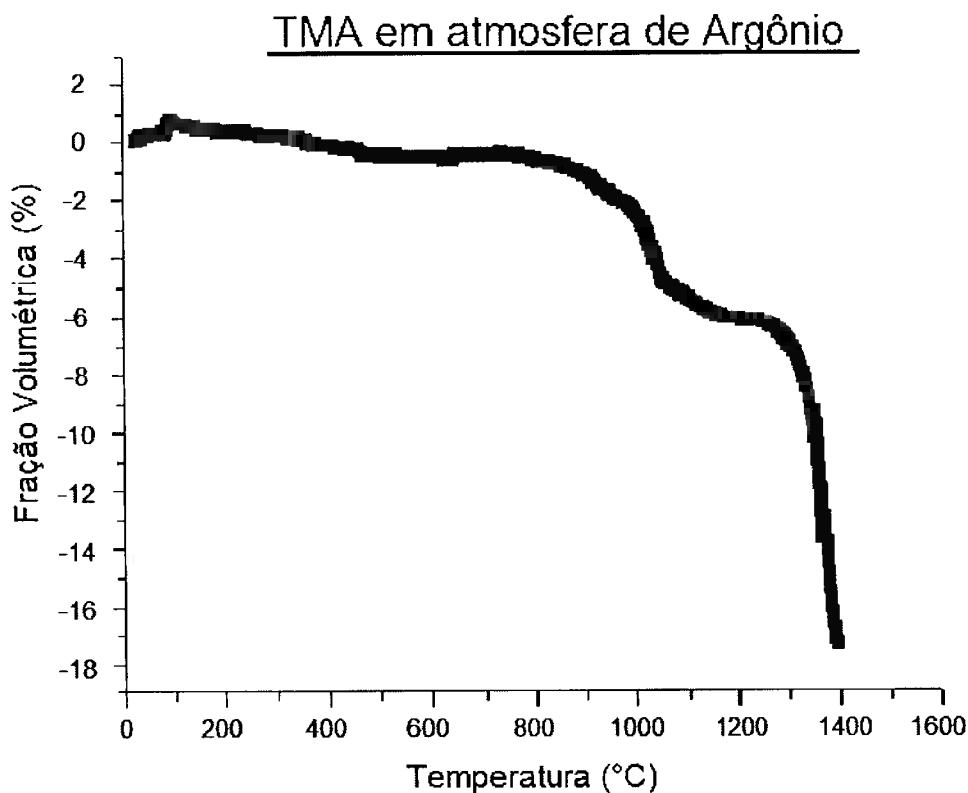


Gráfico 11: Curva da análise de TMA até 1400°C em atmosfera de argônio

Nesta atmosfera, a amostra apresentou dimensão relativamente constante até a faixa dos 1000°C. A partir desta temperatura, a amostra apresentou uma retração considerável, que ocorreu em dois patamares diferentes, próximo aos 1000°C, de 6%, e na faixa dos 1300 a 1400°C, quando alcançou 17% de retração. Estes patamares podem significar alguma transformação de fase ocorrendo no material que ocasiona sua densificação. Além disso, a retração observada é considerável, caracterizando que foi sinterizado.

Em seguida, as amostras que foram analisadas por TMA foram submetidas a uma DRX para identificação das fases presentes. As curvas obtidas são apresentadas abaixo:

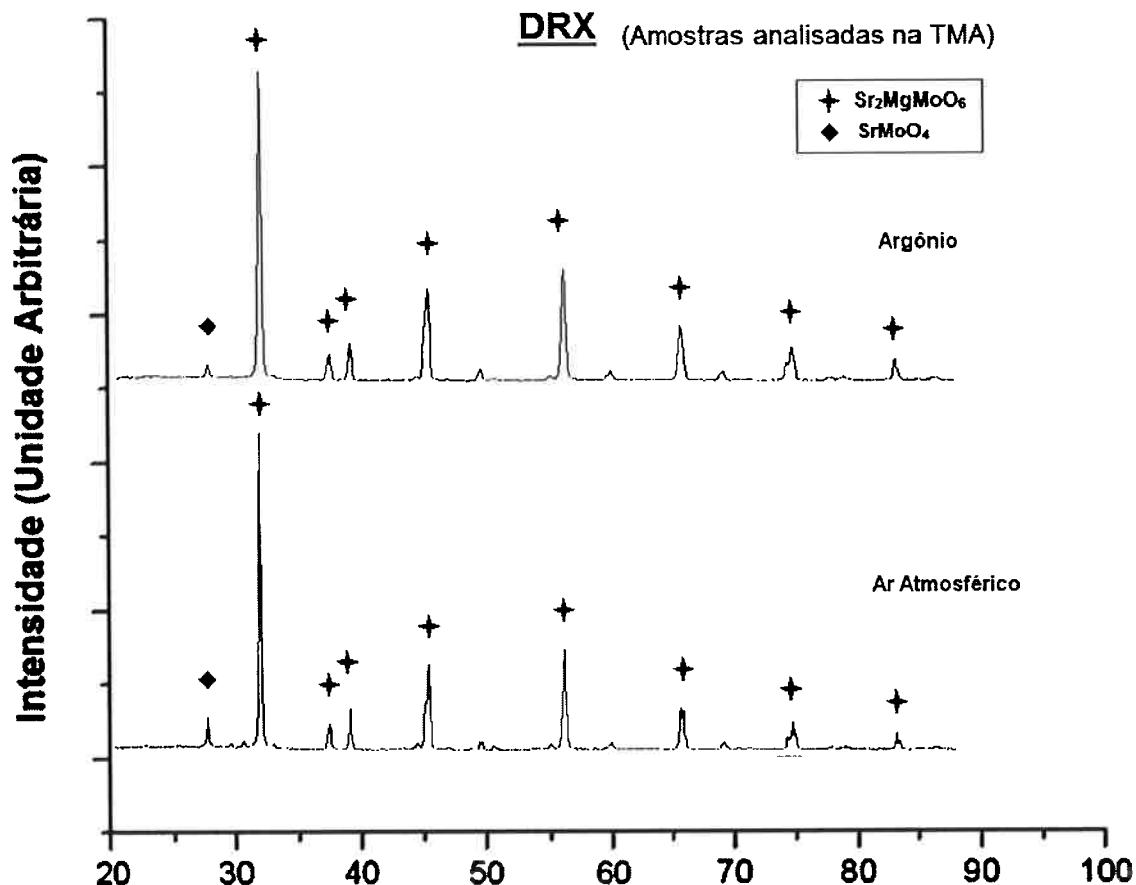


Gráfico 12: Curva da análise de DRX das amostras submetidas à TMA em diferentes condições atmosféricas

Pela análise de DRX destas duas amostras é possível identificar que ambas contém a fase desejada de forma majoritária, na presença de SrMoO₄. Contudo, a amostra tratada em atmosfera de argônio apresentou menor quantidade dessa fase indesejada.

6 Conclusões

Materiais cerâmicos com estrutura dupla perovskita são promissores na aplicação como anodo das SOFCs. Existem muitos estudos, já apresentados na revisão da literatura, que demonstram esse potencial. Diferente da maioria dos trabalhos referidos [3][30][37], que utilizam outros métodos, este trabalho demonstrou que é possível sintetizar-se esta estrutura, com a composição $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, pelo método de Pechini. Entretanto, constatou-se a dificuldade em se obter a fase desejada sem a presença de outras. Por outro lado, este obstáculo não é exclusivo do método Pechini.

A fase desejada tem uma temperatura ideal de calcinação próxima a 1200°C. Esta temperatura foi determinada neste trabalho a partir da observação das fases presentes nas amostras calcinadas em diferentes temperaturas. A fase desejada foi aumentando de proporção à medida que se aumentava a temperatura de calcinação. Contudo, a partir de 1200°C esta proporção deixou de aumentar. Logo, a partir desta temperatura ela deixa de influenciar na formação da fase. Portanto não há necessidade de calcinar o pó a uma temperatura superior a 1200°C com a finalidade de se obter a fase $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ em maior proporção possível.

O tratamento térmico em atmosfera redutora demonstrou que favorece o crescimento da dupla perovskita, a partir da eliminação da fase SrMoO_4 . Além disso, demonstrou ser possível obter a fase desejada a uma temperatura mais baixa do que em ar atmosférico. Entretanto, para isso é necessário que a amostra submetida a esse tratamento seja anteriormente calcinada e seja composta majoritariamente por $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$. Caso contrário, a eliminação da fase SrMoO_4 e o crescimento da fase $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ são acompanhados pelo crescimento da fase indesejada Sr_3MoO_6 . Logo, a melhor calcinação que precede o tratamento térmico em atmosfera redutora é aquela que obtém a fase desejada em maior proporção, que foi a 1200°C.

Nesta temperatura se obteve a fase com uma pequena presença de SrMoO_4 . Após ser submetido à atmosfera redutora, a presença de SrMoO_4 tornou-se quase nula, porém ainda presente. Esta situação foi encontrada por Dorai *et al* [37], que também não conseguiu formar uma fase única. Entretanto, seu estudo demonstrou que a presença de SrMoO_4 como impureza não afetou as propriedades elétricas do $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$.

O tratamento térmico em atmosfera livre de oxigênio também se mostrou favorável na sinterização do material. Além de favorecer a obtenção da fase desejada, nas condições atmosféricas citadas, o material apresentou boa condição de sinterização em temperaturas superiores a 1000°C.

Portanto, as informações obtidas neste trabalho serão fundamentais nos estudos do CCH sobre a aplicação da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ como anodo da SOFC. Foi estabelecida uma rota de sintetização a partir do método Pechini, assim como a temperatura de calcinação de 1200°C. Além disso, o estudo dos tratamentos térmicos em diferentes atmosferas revelou que a atmosfera redutora, atmosfera que o anodo da SOFC é submetido, favorece a formação da fase desejada, quase eliminando a presença de SrMoO_4 . Esta condição, de atmosfera livre de oxigênio, se mostrou favorável também para sinterizar o material. A sinterização será a próxima etapa deste estudo na preparação de amostras para medidas de condutividade, antes que se avaliem as propriedades catalíticas deste material na aplicação de etanol como combustível.

7 Referências

- [1] Marcelo Linardi 2010; Introdução à ciência e tecnologia de Células a Combustível; Editora ArtLiber
- [2] J.B. Goodenough, Y.-H. Huang; **Journal of Power Sources** 173 (2007)
- [3] Goodenough, **Science** vol 312 (2006), 254-257
- [4] D.Z. de Florio, F.C. Fonseca, E.N.S. Mucciillo, R. Muccillo; **Cerâmica** 50 (2004) p.275-290
- [5] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, **Nature Mater.** 3 (2004) 17.
- [6] N.Q.Minh, **J. Am. Soc.** 76[3] (1993) 563-88
- [7] Eduardo Serra, José Furtado, Guilherme Soares, Alcides Neto; 2005; Células a Combustível: Uma Alternativa para Geração de Energia e a sua Inserção no Mercado Brasileiro; CEPEL
- [8] Ricardo Aldabó; 2004;Célula Combustível a Hidrogênio; Editoda ArtLiber
- [9] Chunwen Sun, Ulrich Stimming **Journal of Power Sources** 171 (2007) 247-260
- [10] F.A.Kroger, H.J. Vink; **Solid State Physics**, v. 3, eds.:F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press, New York (1956) p. 307
- [11] Antony Cleave 2006, Atomic Scale Simulations for Waste Form Application, Department of Materials ,Imperial College of Science, Technology and Medicine
- [12] S. Domingues; T. J. Pereira; A. O. Florentino; A. A. Cavalheiro; M. J. Saeki Caracterização estrutural da cerâmica $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8})_{1-x}O_{2-d}$ pelo método de Rietveld Structural study of $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8})_{1-x}O_{2-d}$ ceramic by the Rietveld method
- [13] Massimiliano Cimenti and Josephine M. Hill; **Energies** 2009, 2, 377-410
- [14] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, **J. Electrochem. Soc.** 139 (1992) 2875
- [15] M. Weston, I.S. Metcalfe, **Solid State Ionics** 113–115 (1998) 247. [61] P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, A. Hammou, **Solid State Ionics** 135 (2000) 425
- [16] S.C Singhal **Solid State Ionics**,Volume 135, Issues 1–4, (2000),305-313
- [17]R. Peters, R. Dahl, U. Klüttgen, C. Palm, D. Stolten **Journal of Power Sources** 106 1-2 (2002) 238-244
- [18] K. Ahmed, K. Fogar, **Catal. Today** 63 (2000) 479

- [19] J Meusinger, E Riensche, U Stimming; **Journal of Power Sources** 71 1-2 (1998) 315-320
- [20] J. B. Goodenough, **Ann. Ver. Mater. Res** 33 (2003) 91.
- [21]Goodenough, **Solid State Ionics** 26, 87 (1988)
- [22] C.W. Sun, J. Sun, G.L. Xiao, H.R. Zhang, X.P. Qiu, H. Li, L.Q. Chen, Mesoscale organization of nearly monodisperse flowerlike ceria microsphere **J.Phys. Chem. B** 110 (2006) 13445–13452.
- [23] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, **Phys. Rev. Lett.** 89 (2002) 166601
- [24] O.A. Marina, M. Mogensen, **Appl. Catal. A** 189 (1999) 117–126
- [25]M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi, in: F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal, O.Yamamoto (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium of SOFC's, Athens, 1991, p. 323.
- [26] M.J. Saeki, H. Uchida, M. Watanabe, **Catal. Lett.** 26 (1994) 149–157
- [27] Renilson da Silva, Estudo de interações hiperfinaseletromagneticas em óxidos tipo perovskitas tipo $RCrO_3$ ($R = Gd, Tb, Dy$)2009
- [28] S.W. Tao, J.T.S. Irvine, **Nat. Mater.** 2 (2003) 320–323
- [29]. Y.H. Huang, R.I. Dass, J.C. Denyszyn, J.B. Goodenough, **J. Electrochem. Soc.** 153 (2006) A1266–A127
- [30] Chen Li; Applied Catalysis B: **Environmental** 102 (2011) 78-84
- [31] <http://www.ceramtec.com/ceramic-materials/piezo-ceramics/basics/> 16/10/2013
- [32]Ohio State University; Author(s) with affiliations: Adam Hauser, Manisha Dixit, Robert Williams, Hamish Fraser, Fengyuan Yang (Ohio State University)
URL on your MRSEC website: <http://cem.osu.edu/research/irg-2/> 16/10/2013
- [33]Solid State and Materials Chemistry PostersSrFe1/4Re3/4O3: A metallic ferromagnetic double perovskite with an uncommon octahedral tilt as revealed by high-resolution synchrotron powder X-ray diffractionLouis W. Whaley, Martha Greenblatt¹, Mark C. Croft², and Kandalam V. Ramanujachary³. (1) Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, NJ, (2) Rutgers University, Piscataway, NJ, (3) Rowan University, Glassboro, NJMonday, 23 May 2005: 2:30 PM-7:00 PM
- [34] PECHINI, M., 1967. In: Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U. S.

- [35] Hyunsuk Lee, Mingzi Hong, Seungchul Bae, Heungchan Lee, Eunjoo Park and Keon Kim; **J. Mater. Chem.** 2003, 13, 2626-2632
- [36] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of x-ray diffraction.** 3rd New Jersey, Prentice Hall Inc., 2001
- [37] Arun Kumar Dorai, Yoshitake Masuda, Jong-Hoon Joo, Sang-Kuk Woo, Sun-Dong Kim **Materials Chemistry and Physics**, 139, 2–3,(2013) 360-363