

**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

Fabricação de uma célula a combustível unitária do tipo SOFC com implementos de fácil aquisição

**Autor: Pedro Henrique de Melo Alves Santos
Orientador: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses
Coorientadora: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes**

**Brasília, DF
2023**



PEDRO HENRIQUE DE MELO ALVES SANTOS**Fabricação de uma célula a combustível unitária do tipo SOFC com implementos de fácil aquisição**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes

**Brasília, DF
2023**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Santos, Pedro Henrique de Melo Alves.

Fabricação de uma célula a combustível unitária do tipo SOFC com implementos de fácil aquisição / Pedro Henrique de Melo Alves Santos. Brasília: UnB, 2023. 105 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília

Faculdade do Gama (FGA), Brasília, 2023. Orientação: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses

1. Célula a combustível de óxido sólido. 2. Eletrolito. 3. Cátodo. 4. Ânodo. I. Meneses, Rodrigo Arbey Muñoz. II. Fabricação de uma célula a combustível unitária do tipo SOFC com implementos de fácil aquisição. III. FGA/UnB

CDU Classificação



Fabricação de uma célula a combustível unitária do tipo SOFC com implementos de fácil aquisição

Pedro Henrique de Melo Alves Santos

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (15 / 12 / 2023) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Rodrigo Muñoz".

Prof. Dr. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses
Orientador

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Roseany V.V. Lopes".

Profª. Drª. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes
Coorientadora

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Juliana Petrocchi".

Profª. Drª. Juliana Petrocchi Rodrigues
Membro Convidado

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Manuel Nascimento Dias Barcelos Júnior".

Membro Convidado

Brasília, DF
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por sua constante misericórdia, por me guiar, capacitar e manter o mistério da fé em minha vida.

À minha família, expresso minha profunda gratidão pelo apoio incondicional aos meus sonhos e conquistas, mais uma vez acompanhando-me nesta longa jornada de vida.

À professora Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, agradeço pela oportunidade inicial de integrar o projeto com células a combustível, pela paciência, pelos valiosos ensinamentos e pela disposição em sempre ajudar.

Ao meu orientador, professor Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, manifesto minha gratidão por sugerir um novo caminho dentro do tema de células a combustível, despertando em mim um interesse pela área de materiais. Agradeço pela constante disposição e paciência, fundamentais para me auxiliar no laboratório e nas pesquisas, contribuindo significativamente para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Instituto Hercílio Randon (IHR), especialmente ao Maicon Molon e Henrique Paz, agradeço pela oportunidade de estágio na área de células a combustível, que me proporcionou capacitação, aprendizado e a oportunidade de atuar como um engenheiro qualificado, ampliando meu conhecimento na área de mobilidade com as células a combustível.

Aos laboratórios envolvidos nas caracterizações do trabalho, especialmente ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas, agradeço a Ariane Pandolfo Silveira pela constante disponibilidade em auxiliar com as caracterizações, pela paciência, preocupação com a escrita e escolha das imagens do trabalho, e ao Pedro Andrés Granados Muñoz por preparar todas as amostras necessárias para as caracterizações, demonstrando disposição para ajudar e esclarecer dúvidas.

À FAPDF, expresso meu agradecimento pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto 00193.00001799/2022-19, e à Universidade de Brasília, que disponibilizou todos os equipamentos de laboratórios e contribuiu para a minha formação acadêmica.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação, meu sincero agradecimento.

A persistência é muito importante. Você não deve desistir, a menos que seja forçado a desistir.

Elon Musk.

RESUMO

O presente trabalho teve como propósito a síntese, caracterização e fabricação de uma célula combustível unitária de óxido sólido (SOFC), por meio de uma metodologia acessível e eficaz, visando futuras aplicações energéticas. Para isto, foram adotados procedimentos padronizados para a obtenção do eletrólito sólido, eletrodo catódico e célula unitária. A síntese do óxido de cério dopado com gadolínio e samário (GdSm-CeO_2), para o eletrólito, foi realizada através do método de precursores poliméricos (Pechini). Subsequentemente, os procedimentos de processamento como a moagem para a desaglomeração de partículas, compactação por prensagem uniaxial a frio e sinterização foram realizados com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho e em referências de trabalhos anteriormente desenvolvidos. As técnicas de caracterização de difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), aplicadas ao elétrolito, revelaram uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, sem presença de fases secundárias, e após a sinterização foi observado um tamanho médio de grãos de $1,36 \mu\text{m}$. Uma aproximação do desempenho elétrico em função da temperatura foi estudado e os resultados sugerem sua aplicabilidade como condutor iônico na faixa de temperatura operacional da SOFC (aproximadamente de 400 a 600 °C) com condutividade de $1,58 * 10^{-4} \text{ s/cm}$ à 400 °C. A ferrita de lantâno dopada com estrôncio (LSF), sintetizada pelo método Pechini, atua como material catalítico do cátodo. A análise de DRX, para a LSF, destacou a estrutura cristalina do tipo perovskita, essencial para as reações eletroquímicas na célula. A aplicação do material catalítico foi realizada por meio do método da impregnação, sendo necessário a fabricação de um suporte poroso previamente. As análises de EDS e MEV indicaram uma composição e aderência satisfatória na superfície do eletrólito/eletrodo. Finalmente, procedeu-se à montagem da célula unitária em bancada. Um circuito externo foi elaborado para realização de um teste preliminar de funcionamento da célula utilizando um multímetro digital e um controle de temperatura. Os resultados alcançados neste trabalho representam um passo significativo em direção a futuras aplicações com temperaturas intermediárias, destacando o potencial desta tecnologia para contribuir de maneira positiva no cenário energético.

Palavras-chave: Célula Combustível de Óxido Sólido, Cátodo, Ânodo, Eletrólito.

ABSTRACT

The main objective of this study was the synthesis, characterization, and fabrication of a single-unit solid oxide fuel cell (SOFC) through an accessible and effective methodology, aiming at future energy applications. Standardized procedures were adopted for obtaining the solid electrolyte, cathodic electrode, and single unit cell. The synthesis of gadolinium and samarium-doped cerium oxide (GdSm-CeO_2), for the electrolyte, was performed using the polymeric precursor method (Pechini). Subsequently, processing procedures such as milling for particle deagglomeration, cold uniaxial pressing, and sintering were conducted based on experimental results obtained in this study and references from previously developed works. Characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) applied to the electrolyte revealed a face-centered cubic crystalline structure without the presence of secondary phases. After sintering, an average grain size of $1,36 \mu\text{m}$ was observed. An assessment of electrical performance as a function of temperature was conducted, suggesting its applicability as an ionic conductor in the operational temperature range of SOFC (approximately 400 to 600 °C) with a conductivity of $1,58 * 10^{-4} \text{ s/cm}$ at 400 °C. Lanthanum strontium ferrite (LSF), synthesized using the Pechini method, served as the catalytic material for the cathode. XRD analysis for LSF highlighted the perovskite-type crystalline structure, crucial for electrochemical reactions in the cell. The application of the catalytic material was carried out through the impregnation method, requiring the prior fabrication of a porous support. EDS and SEM analyses indicated satisfactory composition and adherence on the electrolyte/electrode surface. Finally, the assembly of the single-unit cell on the bench was performed. An external circuit was designed for a preliminary performance test using a digital multimeter and temperature control. The results achieved in this study represent a significant step towards future applications at intermediate temperatures, emphasizing the potential of this technology to positively contribute to the energy landscape.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Cathode, Anode, Electrolyte.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula combustível do tipo SOFC com os principais elementos (Fonte: Adaptado de https://spsources.com/why-solid-oxide-fuel-cells/ , 2022).....	7
Figura 2. Desempenho e Valor do Hidrogênio na transição energética (Fonte: Adaptado de Hydrogen Council, 2017).	14
Figura 3. Representação esquemática do funcionamento de uma SOFC mostrando as regiões de interface entre eletrodos e eletrólito (Fonte: Sampaio, 2016).	16
Figura 4. Representação da estrutura cristalina CFC para o eletrólito de óxido de cério (Fonte: Barbosa, 2018).....	17
Figura 5. Estrutura cristalina do tipo perovskita (Fonte: Vargas, 2007).	19
Figura 6. Representação da interface trifásica entre ânodo e eletrólito com presença do suporte poroso (Fonte: Adaptado de Souza, 2018).....	21
Figura 7. Representação dos mecanismos da reação de redução na TPB do cátodo e da reação de oxidação na TPB do ânodo (Fonte: Adaptado de Nobrega, 2013). ...	22
Figura 8. Representação esquemática dos estágios de sinterização em fase sólida (Fonte: Adaptado de Souza, 2018).	29
Figura 9. Representação esquemática de célula com geomatria planar suportada no eletrólito e no ânodo (Fonte: Souza, 2018).	30
Figura 10. Difratograma de um material cristalino (Fonte: Paiva, 2020).....	31
Figura 11. Fluxograma com a metodologia aplicada na fabricação e caracterização da célula unitária de GdSm-CeO ₂ (Fonte: Autoria própria, 2023).	35
Figura 12. (a) Solução homogênea com pH ajustado; (b) Resina viscosa com formação de bolhas; (c) Pó pré-calcinado de óxido de cério dopado, obtido por método Pechini.	37
Figura 13. (a) Esferas de zircônia, haste e recipiente de polipropileno utilizados na moagem; (b) Pó agregado pós evaporação completa do álcool etílico; (c) Pó moído e peneirado.	39
Figura 14. (a) Prensa hidráulica de 15 toneladas; (b) Molde de matriz metálica cilíndrica; (c) Corpo de prova pré-sinterizado à 1000 °C.	40
Figura 15. (a) Mistura slurry; (b) Eletrólito com molde fixado no disco rotativo; (c) Eletrólitos após aplicação do suporte poroso.	41

Figura 16. Gráfico da rampa de sinterização para o eletrólito (Fonte: Autoria própria, 2023).....	42
Figura 17. Eletrólito pós etapa de sinterização com suporte poroso.....	43
Figura 18. Fluxograma com a metodologia aplicada na fabricação e caracterização da LSF para o eletrodo do cátodo (Fonte: Autoria própria, 2023).....	45
Figura 19. Eletrólito sinterizado com aplicação do material catalítico do lado do cátodo.....	46
Figura 20. Células unitárias e contato elétrico utilizado.	46
Figura 21. Disposição da montagem experimental da célula unitária em bancada.	47
Figura 22. Curvas de ATD (curva azul) e ATG (curva vermelha) para o óxido de cério dopado com gadolínio e samário.....	49
Figura 23. Difratogramas de raios X para o óxido de cério dopado e referência de estudo.50	
Figura 24. Micrografia obtida via MEV do óxido de cério dopado, antes da moagem, com as duas regiões específicas analisadas via EDS, ampliado 500x	51
Figura 25. Espectros de EDS na região (1) do óxido de cério dopado.....	51
Figura 26. Espectros de EDS na região (2) do óxido de cério dopado.....	52
Figura 27. Micrografia obtida via MEV do óxido de cério dopado e tratado termicamente antes do processo de moagem, ampliado 1000x.	53
Figura 28. Micrografia obtida via MEV do óxido de cério dopado e tratado termicamente depois do processo de moagem, ampliado 1000x.	54
Figura 29. Micrografia obtida via MET do óxido de cério dopado e tratado termicamente, depois do processo de moagem, ampliado 15000x.	55
Figura 30. Curvas de ATD (curva azul) e ATG (curva vermelha) para a ferrita de lantânia dopada com estrôncio.	56
Figura 31. Difratogramas de raios X para a LSF e referência de estudo.....	57
Figura 32. Micrografia obtida via MEV da LSF, antes da moagem, com as duas regiões específicas analisadas via EDS, ampliado 250x.....	58
Figura 33. Espectros de EDS na região (1) da LSF.....	59
Figura 34. Espectros de EDS na região (2) da LSF.....	60
Figura 35. Micrografia obtida via MEV da LSF (a) antes do processo de moagem e (b) depois do processo de moagem, ampliado 1000x.	61

Figura 36. Micrografia obtida via MEV com vista superior do eletrólito sólido sinterizado de óxido de cério dopado com gadolínio e samário, ampliado 5000x.....	62
Figura 37. Histograma da distribuição do tamanho dos grãos para o eletrólito sólido sinterizado do óxido de cério dopado.	63
Figura 38. Condutividade elétrica total do eletrólito sólido.	64
Figura 39. Gráfico cuja reta representa a equação de Ahrrenius do eletrólito sólido.	64
Figura 40. Gráfico representativo da equação de Ahrrenius do eletrólito sólido com dados de temperatura extrapolados.	65
Figura 41. Micrografias obtidas via MEV do eletrólito sólido com aplicação: (a) do suporte poroso; (b) do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo; (c) do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo, ampliadas 30x.	67
Figura 42. Espectros de EDS na região (1) da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso (correspondente à Figura 40 A).....	68
Figura 43. Espectros de EDS na região (2) da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso (correspondente à Figura 40 A).....	69
Figura 44. Espectros de EDS na região (1) da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo (correspondente à Figura 40 B).	70
Figura 45. Espectros de EDS na região (2) da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo (correspondente à Figura 40 B).	71
Figura 46. Espectros de EDS na região (1) da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo (correspondente à Figura 40 C).....	72
Figura 47. Espectros de EDS na região (2) da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo (correspondente à Figura 40 C).....	73
Figura 48. Micrografia obtida via MEV com vista superior evidenciando a aderência do suporte poroso com o eletrólito sólido de óxido de cério dopado, (a) ampliado 1000x e (b) ampliado 5000x.	75
Figura 49. Micrografia obtida via MEV com vista lateral evidenciando a aderência do suporte poroso com o eletrólito sólido de óxido de cério dopado, ampliado 2500x.....	75
Figura 50. Micrografia obtida via MEV evidenciando a TPB do ânodo com presença de nanopartículas de NiO, ampliado 1000x.	76
Figura 51. Micrografia obtida via MEV com aglomerados de NiO dispersos na superfície do eletrodo anódico, ampliado 5000x.	77

Figura 52. Micrografia obtida via MEV com aglomerados da LSF por toda superfície do eletrodo catódico, ampliado 1000x.....	78
Figura 53. Micrografia obtida via MEV com aglomerados da LSF cobrindo todo suporte poroso do eletrodo catódico, ampliado 5000x.....	78
Figura 54. Teste de funcionamento da célula unitária em bancada.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células a combustível e aplicações (Fonte: Autoria própria, 2022)	12
Tabela 2. PCI de diferentes combustíveis à temperatura ambiente (Fonte: Pereira, 2017).	14
Tabela 3. Composição química da amostra de óxido de cério dopado na região (1) analisada via EDS.	52
Tabela 4. Composição química da amostra de óxido de cério dopado na região (2) analisada via EDS.	52
Tabela 5. Composição química da amostra da LSF na região (1) analisada via EDS.	59
Tabela 6. Composição química da amostra da LSF na região (2) analisada via EDS.	60
Tabela 7. Resultados de condutividade total do eletrólito sólido para dados de temperatura extrapolados.	66
Tabela 8. Composição química da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso na região (1) analisada via EDS.....	68
Tabela 9. Composição química da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso na região (2) analisada via EDS.....	69
Tabela 10. Composição química da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo na região (1) analisada via EDS.....	70
Tabela 11. Composição química da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo na região (2) analisada via EDS.....	71
Tabela 12. Composição química da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo na região (1) analisada via EDS.....	72
Tabela 13. Composição química da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo na região (2) analisada via EDS.....	73
Tabela 14. Dados de resistividade da célula unitária em função da temperatura de operação.	79

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
AFC	Célula a combustível alcalina
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
CaC	Células a combustível
GdSm-CeO ₂	Óxido de cério dopado com gadolínio e samário
DMFC	Célula a combustível de metanol direto
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva
EG	Etilenoglicol
LSF	Ferrita de Lantâno dopada com Estrôncio
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
NiO	Óxido de Níquel
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PCI	Poder calorífico inferior do combustível
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca de prótons
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVB	Polivinil Butiral
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
TPB	Região de Tripla Fase Reacional
CO ₂	Dióxido de carbono
e ⁻	Elétron
H ⁺	Cátion de hidrogênio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
O ₂	Oxigênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	4
2.1	OBJETIVO GERAL	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	6
3.1.1	Tipos de células a combustível.....	9
3.2	HIDROGÊNIO COMO SUPRIMENTO DE COMBUSTÍVEL	13
3.3	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO	15
3.3.1	Eletrólito sólido usado na SOFC.....	16
3.3.2	Cátodo usado na SOFC	18
3.3.3	Ânodo usado na SOFC	19
3.3.4	Região trifásica	21
3.3.5	Suporte poroso e deposição dos eletrodos	22
3.4	TÉCNICAS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO CERÂMICO	24
3.4.1	Síntese do Óxido de Cério dopado com Gadolinio e Samário para o eletrólito e método Pechini.....	24
3.4.2	Síntese da Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio para o cátodo	26
3.4.3	Síntese do Óxido de Níquel para o ânodo	27
3.4.4	Moagem do pó	27
3.4.5	Compactação do pó	27
3.4.6	Sinterização do corpo de prova	28
3.4.7	Conformação da célula unitária	29
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
3.5.1	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG).....	30
3.5.2	Difração de raios X (DRX)	31
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	32
3.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	33
3.5.5	Propriedades elétricas do eletrólito sólido	33
4	MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	35
4.1	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO	35
4.1.1	Tratamento térmico.....	37

4.1.2	Análise de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	37
4.1.3	Moagem do pó e compactação dos corpos de prova.....	38
4.1.4	Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	40
4.1.5	Fabricação e aplicação do suporte poroso para ânodo e cátodo.....	40
4.1.6	Sinterização do eletrólito.....	42
4.1.7	Caracterização elétrica do eletrólito sólido.....	43
4.2	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO CATÓDICO.....	44
4.3	DEPOSIÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO NOS ELETRODOS.....	45
4.4	MONTAGEM DA CÉLULA UNITÁRIA.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DO ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO NA FORMA DE PÓ	48
5.1.1	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)	48
5.1.2	Difração de raios X (DRX)	49
5.1.3	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	50
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
5.1.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
5.2	RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DA FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO NA FORMA DE PÓ	56
5.2.1	Análise Térmica Diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG).....	56
5.2.2	Difração de raios X (DRX)	57
5.2.3	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	58
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
5.3	RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DO ELETRÓLITO SÓLIDO	62
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
5.3.2	Desempenho elétrico (condutividade) do eletrólito sólido	63
5.4	RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES PARA A CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA	66
5.4.1	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	66
5.4.2	Microscopia eletrônica de varedura (MEV).....	74
5.4.3	Funcionamento da célula unitária.....	79
6	CONCLUSÃO	80
6.1	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, a necessidade de utilização da energia no mundo vem se tornando cada vez mais recorrente, sendo um importante objeto de pesquisa em todo o mundo. Frequentemente observa-se que empresas, universidades, governo, grupos de pesquisas e órgãos vêm buscando desenvolver e viabilizar, tanto técnica como comercialmente, fontes alternativas de geração de energia, a fim de garantir sua oferta e a sustentabilidade ambiental para as próximas décadas. No Brasil, medidas como utilização de hidrogênio com baixa emissão de carbono para geração de energia usando células a combustíveis, estão sendo implementadas com o objetivo de reduzir o consumo de combustíveis fósseis (Araujo, 2016 e Doyle, 2017).

As células a combustível (CaC) são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica de forma direta e podem ser fontes alternativas de geração de energia. Além de possuírem alta eficiência, possuem nenhuma ou baixíssimas emissões de gases poluentes ao meio ambiente. Geralmente o combustível utilizado é o hidrogênio e como oxidante o oxigênio presente na atmosfera (Amado et al., 2007 e Maeland et al., 2009).

Quando comparadas aos outros meios de geração de energia renovável como a energia solar, energia eólica e outras, as células a combustível se destacam pelo elevado rendimento na conversão energética, ou seja, uma alta eficiência devido à conversão direta da energia química em energia elétrica, um fornecimento ininterrupto de energia (mantendo o abastecimento de combustível), a independência em relação às condições climáticas, o baixo impacto negativo ao ambiente devido a reação entre hidrogênio e oxigênio na célula produzir água como subproduto e a aplicação em diversos dispositivos, desde foguetes espaciais a equipamentos portáteis (Mekhilef et al., 2012). Por conseguinte, as células a combustível têm muitas características que as tornam desejáveis nesses mercados.

Há crescente interesse científico no desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias para células a combustível. Esses desafios constituem um campo de pesquisa amplo e interdisciplinar focado em áreas de desenvolvimento de materiais mais eficientes e com custos que chegam a ser 50% mais baratos que os convencionais, a partir da combinação de diferentes composições e técnicas de processamento (Giorgi & Leccese, 2013 e Koteswararao, 2017).

As CaC possuem diferentes classificações de acordo com a faixa de temperatura de operação, o material utilizado para construção do eletrólito, pelo tipo de catalisador ou pela eficiência de conversão de energia. No mercado mundial destacam-se células a combustível de óxido sólido (SOFC), por possuirem características não corrosivas, o que permite utilizar outros combustíveis que geram hidrogênio com a reforma, como por exemplo os hidrocarbonetos (metano, gás liquefeito de petróleo, gasolina, etc) ou álcoois (etanol, metanol, etc). As SOFC possuem vantagens por estarem completamente em estado sólido, tornando-se mais estáveis por operarem em temperaturas elevadas, o que aumenta a velocidade das reações melhorando sua eficiência e por possuírem alta densidade de potência. No entanto, existem problemas devido à alta temperatura de operação, como a degradação térmica, inconformidade de materiais que não suportam as temperaturas e lento ponto de ignição (Florio et al., 2004 e Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2018).

Na fabricação de uma SOFC têm-se um eletrólito separando o ânodo e cátodo, na qual o eletrólito facilita a condução de íons entre os eletrodos, gerando corrente elétrica. Pesquisas recentes propõem a utilização do óxido de cério como material promissor na fabricação de eletrólitos sólidos, já que permite uma faixa de temperatura de operação intermediária, cerca de 600 °C e com rendimentos de até 60% (Doyle, 2017). Combinado a isso, o eletrodo anódico deve ter estabilidade em ambientes redutores, ser um ótimo condutor e ser poroso para o combustível fluir até a interface eletrólito/eletrodo. A utilização de metais na interface do ânodo é eficiente devido a sua propriedade de conduzir elétrons. Os compósitos cerâmico-metais mais utilizados são à base de níquel, devido a sua boa condutividade, alta atividade catalítica e baixo preço comercial (Rodrigues, 2019). Por fim, o eletrodo catódico de uma SOFC é a interface entre o eletrólito e o ambiente, que contém oxigênio. As principais funções do cátodo são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. Os materiais cerâmicos mais relevantes para utilização no cátodo são as manganitas e ferritas de lantâniо por serem bons condutores de elétrons e possuirem alta atividade catalítica (Paiva, 2020).

Os métodos empregados para fabricação de células combustíveis de óxido sólido geralmente utilizam técnicas complexas que necessitam de qualificação especial, equipamentos e matérias-primas onerosas, tornando mais alto o custo de

fabricação. Sendo assim, existe um crescente interesse científico no desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias, cujo este trabalho tem como objetivo no sentido de propor uma metodologia acessível e eficaz para a fabricação de uma SOFC levando em consideração todos esses aspectos.

Portanto, este trabalho tem como proposta tomar como referência trabalhos anteriormente desenvolvidos para fabricar e montar uma célula combustível unitaria do tipo SOFC com todos seus componentes utilizando equipamentos e materiais menos onerosos. O trabalho é apresentado através da revisão bibliográfica nesta área para aprender os conceitos básicos referente a síntese, processamento e caracterização dos materiais cerâmicos utilizados, bem como a metodologia de fabricação da célula unitária de óxido sólido com implementos de fácil aquisição e posterior análise qualitativa de desempenho.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo geral fabricar e caracterizar uma célula combustível unitária de óxido sólido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o óxido de cério dopado com gadolínio e samário ($GdSm-CeO_2$), de fórmula química $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$, pelo método dos precursores poliméricos (Pechini);
- Fabricar eletrólitos sólidos utilizando a prensagem uniaxial a frio e sinterização;
- Sintetizar a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF), de fórmula química $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$, para o uso como eletrodo catódico da célula a combustível de óxido sólido unitária;
- Usar o óxido de níquel (NiO) desenvolvido em trabalhos anteriores, Rodrigues (2019), como material anódico;
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de técnicas de caracterizações como análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e miscroscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Caracterizar eletricamente o eletrólito sólido;
- Fabricar um suporte poroso (*scaffold*) no eletrólito sólido para garantir a aderência do material catódico e anódico utilizando o método da impregnação;
- Fazer a montagem da célula unitária;
- Caracterizar qualitativamente por micrografias, espectros e teste de funcionamento a célula combustível unitária.

2.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado em seis capítulos da seguinte forma:

O primeiro capítulo descreve a motivação, a importância do tema e a justificativa para realizar este trabalho.

No segundo capítulo estão apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos, juntamente com a estrutura do trabalho.

O terceiro capítulo é dividido em seções secundárias e terciárias que abordam toda revisão da literatura essencial para o entendimento do tema de interesse relacionado às células a combustível, o uso do hidrogênio como combustível, aspectos específicos das células de óxido sólido, as técnicas de síntese e processamento que foram utilizadas e as técnicas de caracterizações realizadas.

No quarto capítulo, fracionado em seções secundárias e terciárias, é descrita toda metodologia desenvolvida com uso da matéria-prima, das técnicas e equipamentos utilizados para fabricar, sinterizar, conformar e caracterizar a célula a combustível unitária de óxido sólido.

O quinto capítulo apresenta os resultados e discussões referentes a todas as análises realizadas primeiramente para o pó do eletrólito e do eletrodo catalítico (seção 5.1 e 5.2) e em seguida para o estudo realizado no eletrólito sólido e na célula unitária (seção 5.3 e 5.4).

A conclusão obtida através de todos os procedimentos e resultados deste trabalho se encontra no sexto capítulo.

Por fim, existe um tópico com todas as referências bibliográficas utilizadas como material de estudo e análise para este trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O princípio de funcionamento das células a combustível (CaC) foi descoberto no início do século XIX, quando o jurista britânico William Robert Grove observou através de experimentos que a eletrólise da água, por meio de eletrodos de platina, em um meio com ácido sulfúrico gerava uma corrente elétrica que fluia entre os eletrodos. Posteriormente, a “Célula de Grove”, como ficou conhecida, usava um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco para gerar energia elétrica. Após Grove ter evidenciado os princípios deste conversor eletroquímico de energia, foi desenvolvido, entre 1860 e 1890, o motor de combustão interna, que se tornaria a máquina mais usada no mundo (Srinivasan, 2006).

Ostwald, em 1894, impulsionou novos estudos das CaC. Na época ele era um professor de físico-química e reconhecido por ser especialista em eletroquímica. Ao longo da carreira, construiu um dos mais importantes centros de estudos sobre as CaC e foi líder de várias pesquisas na área da eletroquímica. Em uma conferência, Ostwald explica que os motores de combustão interna deveriam ser substituídos por conversores eletroquímicos por não terem as limitações do ciclo de Carnot e, por isso, não serem suscetíveis a uma grande perda de eficiência. Além disso, apontou as diferenças entre um conversor eletroquímico e um motor de combustão interna (Sandstede et al., 2003).

Apesar dos experimentos da eletroquímica se mostrarem mais eficiente para conversão de energia do que as máquinas da época, apenas na metade do século XX é que foi enfatizado o desenvolvimento dos conversores eletroquímicos, principalmente na utilização para tecnologia aeroespacial. Entre 1930 e 1958, Francis Thomas Bacon desenvolveu várias células a combustível alcalinas (AFC), entre elas destaca-se a de hidróxido de potássio, em 1958, que atraiu a atenção de uma empresa do ramo de energia. Os cientistas da “Electrical General Dupont” formataram o projeto moderno para o desenvolvimento das células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), posteriormente esses projetos foram utilizados em um programa espacial da NASA (Sandstede et al., 2003 e Srinivasan, 2006).

A CaC é um dispositivo eletroquímico que transforma diretamente energia química, resultante de uma reação de oxidação de um combustível, em energia elétrica (Han et al., 2007 e Sharaf & Orhan, 2014). Os principais elementos que compõem uma CaC são o eletrólito, que separa os eletrodos, sendo um deles o cátodo e o outro o ânodo (Minh et al., 1993; Singhal et al., 2000 e Giorgi & Leccese, 2013). As células se destacam por não gerarem ruídos no seu funcionamento e apresentam baixas emissões de poluentes, além disso seu funcionamento é contínuo e possui uma alta eficiência (Pimenta, 1997; Maeland et al., 2009 e Sharaf & Orhan, 2014).

A Figura 1 mostra um esquema de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC) com seus respectivos elementos e espécies iônicas conduzidas pelo eletrólito.

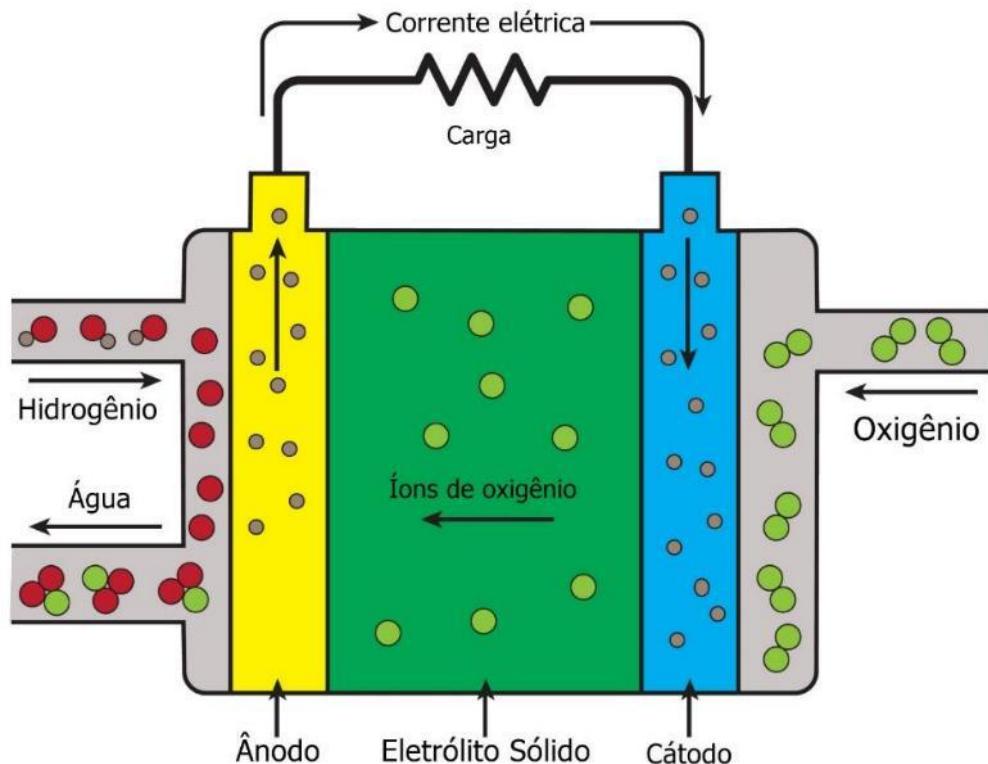
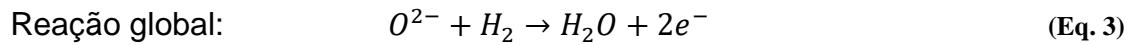
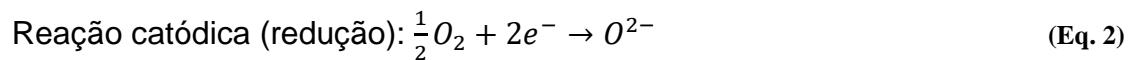
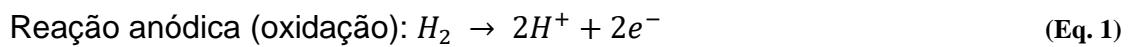


Figura 1. Célula combustível do tipo SOFC com os principais elementos (Fonte: Adaptado de <https://spsources.com/why-solid-oxide-fuel-cells/>, 2022).

No exemplo acima, o hidrogênio (combustível) é alimentado na interface do ânodo, onde o catalisador que recobre este eletrodo poroso quebra a molécula de hidrogênio (reação de oxidação), separando os átomos em prótons (parte positiva) e elétrons (parte negativa). Os elétrons produzidos circulam por um circuito externo gerando corrente elétrica até chegar no cátodo para participar da reação de redução.

O cátodo é alimentado com a presença do oxigênio do ar e sofre a reação de redução em contato com os elétrons, liberando íons que percorrem o eletrólito de um sítio vazio a outro até chegar ao ânodo, onde ocorre a reação de oxidação ao juntar-se com combustível, produzindo elétrons (conduzidos para o circuito externo gerando corrente elétrica na célula) e água como subproduto (Bonifácio & Linardi, 2011 e Sampaio, 2016). As reações que ocorrem no ânodo e cátodo estão descritas nas Equações 1, 2 e 3.



Uma CaC, embora tenha componentes e características semelhantes aos de uma bateria, como o fato de fornecer eletricidade em corrente contínua a partir de uma reação química, difere em vários outros aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia e a energia disponível é determinada pelo reagente químico armazenado na própria bateria. A bateria deixará de produzir energia elétrica quando os reagentes químicos forem consumidos, ou seja, a bateria será, posteriormente, descarregada. Em uma célula a combustível, os reagentes são continuamente fornecidos por uma fonte externa, desse modo ela funciona como um conversor de energia, ou seja, um dispositivo que teoricamente tem a capacidade de produzir energia elétrica enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos aos eletrodos (Mekhilef et al., 2012).

A CaC ganhou notoriedade devido a produção sustentável de energia, alta eficiência em conversão energética e sua natureza estática. Por isso, são considerados os dispositivos de conversão de energia do futuro. Os tipos de CaC podem variar de acordo com o combustível a ser utilizado, o tipo do eletrólito e catalisador empregado, a faixa de temperatura de funcionamento ou até mesmo pela eficiência de conversão de energia, pois essas variáveis influenciam na sua aplicação (Sharaf & Orhan, 2014 e O’Hayre et al., 2016). Por exemplo, o desenvolvimento das células com componente eletrólito de ácido fosfórico desempenhou importante evolução tecnológica, pois a estabilidade química ao resistir o dióxido de carbono da atmosfera foi fundamental para o prosseguimento com as pesquisas nos anos

posteriores. Com isso, vários tipos de estudos foram desenvolvidos e aplicados para as CaC (Wendt et al., 2000, Srinivasan, 2006 e Fch Ju, 2015).

3.1.1 Tipos de células a combustível

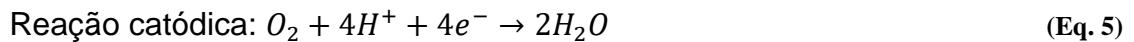
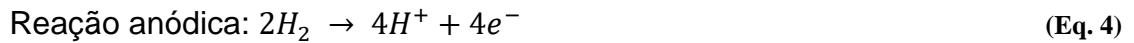
Atualmente, existem várias tecnologias de CaC disponíveis para estudo e aplicação, cada uma delas com diferentes classificações.

Os principais tipos de células de baixa temperatura são: Alcalina (AFC - *Alkaline fuel cell*), Membrana Polimérica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e Ácido Fosfórico (PAFC - *Phosphoric acid fuel cell*). As de alta temperatura são: Carbonatos Fundidos (MCFC - *Molten carbonate fuel cell*) e Óxidos Sólidos (SOFC - *Solid oxide fuel cell*). A única célula que não é classificada quanto ao eletrólito é a de metanol direto (DMFC – *Direct methanol fuel cell*) que é classificada quanto ao combustível utilizado (Villullas et al., 2002).

As células do tipo AFC, embora apresentem alta eficiência têm custo elevado para sua produção e poucas aplicações terrestres, pois utilizam hidrogênio com elevado grau de pureza bem como solução de hidróxido de potássio (KOH - 30-50% m/m) como eletrólito e operam a temperaturas entre 60 e 90°C. Foram as primeiras a serem desenvolvidas para aeronaves espaciais tripuladas, onde há hidrogênio ultra puro disponível. São conhecidas como uma das mais eficientes dentre as CaC, podendo chegar a uma eficiência teórica de 83%, pois as reações de oxidação do oxigênio ocorrem de uma forma mais rápida em meios alcalinos do que em meios ácidos. As desvantagens são a sensibilidade a CO_2 , que quando reage com o eletrólito forma carbonato e, como o hidrogênio precisa de um alto grau de pureza não possibilita utilizar a reforma do combustível (Wendt et al., 2000 e Merle & Wessling, 2011).

As células do tipo PEMFC utilizam como eletrólito uma membrana de polímero entre dois eletrodos porosos e geralmente utiliza a platina como catalisador principal, além disso, opera a temperaturas entre 80 a 110°C, possuem baixos níveis de pressão, elevada potência e rápido arranque. No início do seu desenvolvimento, na segunda metade do século XX, foi pouco utilizada devido ao seu alto custo por conta do tipo de catalisador e devido à intolerância às impurezas no fluxo de combustível e de oxidante. Atualmente, com a evolução das CaC, pesquisas e estudos de novas tecnologias dessas células como, utilização de novos materiais, melhorias nas

operações, novos catalisadores, redução de custos de fabricação, maior vida útil (ciclos de uso), possibilitam maior utilização e comercialização (Giorgi & Leccese, 2013). As reações eletroquímicas que ocorrem no catalisador são representadas nas Equações 4, 5 e 6.

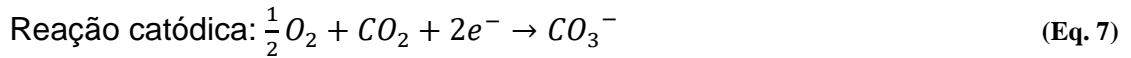


No ânodo ocorre a alimentação do hidrogênio, na qual o catalisador quebra essa molécula numa reação de oxidação, separando os átomos em prótons e elétrons. No cátodo ocorre a alimentação com a presença do oxigênio do ar sofrendo reação de redução. Com isso, é estabelecida uma diferença de potencial entre os eletrodos permitindo a circulação de corrente elétrica (elétrons), por meio de um circuito externo do ânodo para o cátodo. O íon positivo (H^+), o próton, que atravessa o eletrólito do ânodo em direção ao cátodo, combina-se com os íons hidroxila (OH^-) formados no cátodo pela reação de redução, resultando em água como subproduto (O’Hayre *et al.*, 2016). As características da PEMFC, tais como partida rápida, funcionamento em temperaturas relativamente baixas e ausência de um eletrólito líquido, torna o tipo de célula uma importante opção para utilização na área da mobilidade elétrica (Barbir, 2013).

As células do tipo PAFC têm seu eletrólito de ácido fosfórico concentrado numa matriz porosa. Esses tipos de células operam em temperaturas entre 160°C e 220°C e possuem boa estabilidade térmica, química e eletroquímica, e têm como principal vantagem a tolerância ao envenenamento por CO_2 , comparado à outras células. O desenvolvimento desse tipo célula tinha como objetivo conquistar o mercado das usinas queimadoras de metano. As desvantagens estão relacionadas com o problema de corrosão interna e a utilização de platina como catalisador, o que torna sua fabricação mais cara (Villullas *et al.*, 2002; Sammes *et al.*, 2004).

As células do tipo MCFC têm seu eletrólito com uma mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio. Esses tipos de células operam entre 600°C e 800°C. É consideravelmente mais eficiente que a PAFC. Possui vantagens como poder fazer a reforma do combustível dentro da célula, dispensando o reformador externo. Sua desvantagem é a corrosividade do eletrólito de carbonato fundido e sua baixa

aplicação se deve à temperatura de funcionamento elevada (Villullas et al., 2002 e Giorgi & Lecce, 2013). As reações eletroquímicas nesse tipo de célula estão representadas nas Equações 7 e 8.



A SOFC é considerada uma das mais promissoras para geração de eletricidade a partir de combustíveis com hidrocarbonetos. Isto porque ela é tolerante às impurezas, é altamente eficiente e pode reformar internamente os combustíveis com hidrocarbonetos. A SOFC trabalha em altas temperaturas entre 600 e 1.000°C. Uma das grandes vantagens da SOFC sobre a MCFC é que o eletrólito é um sólido, com isso não há necessidade de bombas para reciclar o eletrólito quente e garante maior estabilidade. Outra grande vantagem é que tanto o hidrogênio e o monóxido de carbono são usados na célula, ou seja, a SOFC pode usar combustíveis tais como gás natural, gasolina, álcool e gás de carvão. Outras células necessitam de um reformador externo quando utilizam algum tipo de combustível para produzir gás hidrogênio, enquanto a SOFC pode reformar estes combustíveis em hidrogênio e monóxido de carbono dentro da própria célula. A grande desvantagem é que seu funcionamento só ocorre em elevadas temperaturas, da mesma forma que a MCFC, o que impossibilita sua aplicação em diversas áreas, como em veículos elétricos e utilizam materiais e equipamentos de alto custo. Porem, existem pesquisas em desenvolvimento de novos materiais e técnicas que possibilitam sua operação em temperaturas intermediárias com menor custo, sendo o foco do presente trabalho (Mekhilef et al., 2012 e Giorgi & Lecce, 2013).

As células do tipo DMFC têm um comportamento semelhante às PEMFC, mas utilizam metanol como combustível. Pelo fato de apresentarem maior eficiência, geralmente são utilizados os catalisadores de platina no cátodo e de platina/rutênio no ânodo. A temperatura de operação da célula é baixa, sendo entre 50 e 100 °C e, portanto, ideal para pequenas e médias aplicações. Seu eletrólito é um polímero fino similar ao da PEMFC (Camargo, 2004). A grande dificuldade se encontra na utilização do metanol, já que existem diversos países no mundo que não produzem esse combustível.

Nos últimos anos, no entanto, tem existido um grande progresso no desenvolvimento deste tipo de célula, com o uso de hidrogênio para armazenamento de eletricidade renovável, atingindo, em alguns protótipos, eficiências de 40% principalmente em aplicações automotivas e densidade de potência cerca de 20 vezes maiores que as desenvolvidas no início da década. Atualmente vislumbra-se um grande mercado para este tipo de célula, que são as aplicações portáteis e na área de mobilidade (Larminie, 2003 e IEA, 2017).

A Tabela 1 apresenta os tipos de CaC existentes, suas aplicações, vantagens e desvantagens, faixa de temperatura de operação e eletrólito.

Tabela 1. Tipos de células a combustível e aplicações (Fonte: Autoria própria, 2022).

Tipo de célula	Alcalina (AFC)	Membrana Polimérica (PEMFC)	Ácido Fosfórico (PAFC)	Carbonatos Fundidos (MCFC)	Óxido Sólido (SOFC)	Metanol Direto (DMFC)	Etanol Direto (DEFC)
Aplicação	Espaçonaves; Aplicações militares	Veículos automotores e catalisador; Espaçonaves; Mobilidade	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW); Cogeração de eletricidade/calor	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW); Cogeração de eletricidade/calor	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW); Cogeração de eletricidade/calor	Aplicações portáteis (Celulares, Laptops, etc.)	Veículos automotores; Mobilidade
Vantagens	Alta eficiência	Opera a baixos níveis de pressão; Fácil fabricação; Longa vida; Alta densidade de potência; Sem problemas de corrosão; Saída limpa (H ₂ O)	Boa estabilidade térmica, química e eletroquímica; Tolerância ao “envenenamento” por CO ₂ ; Maior desenvolvimento tecnológico	Eficiência maior que a PAFC; Pode ter reformador interno	Tolerante a impurezas; Alta eficiência; Pode ser utilizada para pequenas e médias aplicações; Interno: Tanto o H ₂ quanto o CO são usados na célula	Pode ser utilizada para pequenas e médias aplicações; Combustível líquido	Combustível de fácil obtenção; Menos tóxico; Maior densidade de energia; Energia renovável;
Desvantagens	Sensibilidade a CO ₂ (formação de carbonato); Exige H ₂ e O ₂ ultra puros; Custo elevado	Alto custo; Exige alta pureza de produtos utilizados; Falta de experiência global; Problemas de hidratação da membrana	Controle da porosidade do eletrodo; Sensível a CO; Eficiência limitada pela corrosão	Corrosividade do eletrólito; Necessita reciclo do CO ₂ ; Problemas de materiais	Necessita de elevadas temperaturas; Precisa de um determinado tempo para atingir 650°C (queima do combustível)	Oxidação lenta; Maior chance de contaminação por Carbono; Menor densidade energética comparada ao Etanol; Preço	Potencial de envenenamento do cátodo catalisador; Gera resíduos;
Faixa de temperatura de funcionamento	60°C a 90°C	80°C a 110°C	160°C a 220°C	600°C a 800°C	800°C a 1000°C	50°C a 100°C	90°C a 200°C
Eletrólito	Solução de hidróxido de potássio (KOH – 30-50% m/m)	Membrana de polímero sólido entre dois eletrodos porosos de carbono	Ácido fosfórico estabilizado	Mistura de carbonatos de sódio, de litio e potássio	Membrana de cerâmica	Polímero fino semelhante a membrana polimérica	Membranas de PBI, dopadas com H ₃ PO ₄ **; Nafion (115, 211, 212)

3.2 HIDROGÊNIO COMO SUPRIMENTO DE COMBUSTÍVEL

Com o desenvolvimento e ascenção das CaC diante do mercado, o papel do hidrogênio sofrerá uma enorme mudança no contexto da economia do mundo. De insumo químico, destinado principalmente à indústria petroquímica, para uma fonte de energia de enorme potência e preciosismo. Com isso, aumentará a preocupação quanto à forma de produção, transporte e armazenamento do hidrogênio, já que ele pode ser obtido de muitas maneiras e de várias substâncias, como, por exemplo, recursos dos combustíveis fósseis, nuclear, biomassa e outras tecnologias (Silva, 2014).

O crescimento da produção de energia elétrica ao longo dos tempos tem auxiliado o progresso da humanidade, mas também tem criado uma grande preocupação, o prejuízo ao meio ambiente. A importância que o hidrogênio deverá assumir, nos próximos anos, como fonte de energia irá depender dos estudos e desenvolvimento das tecnologias, que permitam a conversão de hidrogênio em energia elétrica de forma limpa, eficiente e com um custo reduzido, quando comparado com outras fontes de energia (Lemus & Duart, 2013 e Shivarama Krishna & Sathish Kumar, 2015).

Logo, o hidrogênio pode ser um pilar central da transformação energética, de extrema importância para combater o aquecimento global, ou seja, pode desempenhar funções fundamentais para enfrentar os desafios da transição energética. Um estudo realizado pelo Hydrogen Council (2017) aponta o desempenho e o valor do hidrogênio na transição energética por meio de vários processos mostrados na Figura 2.

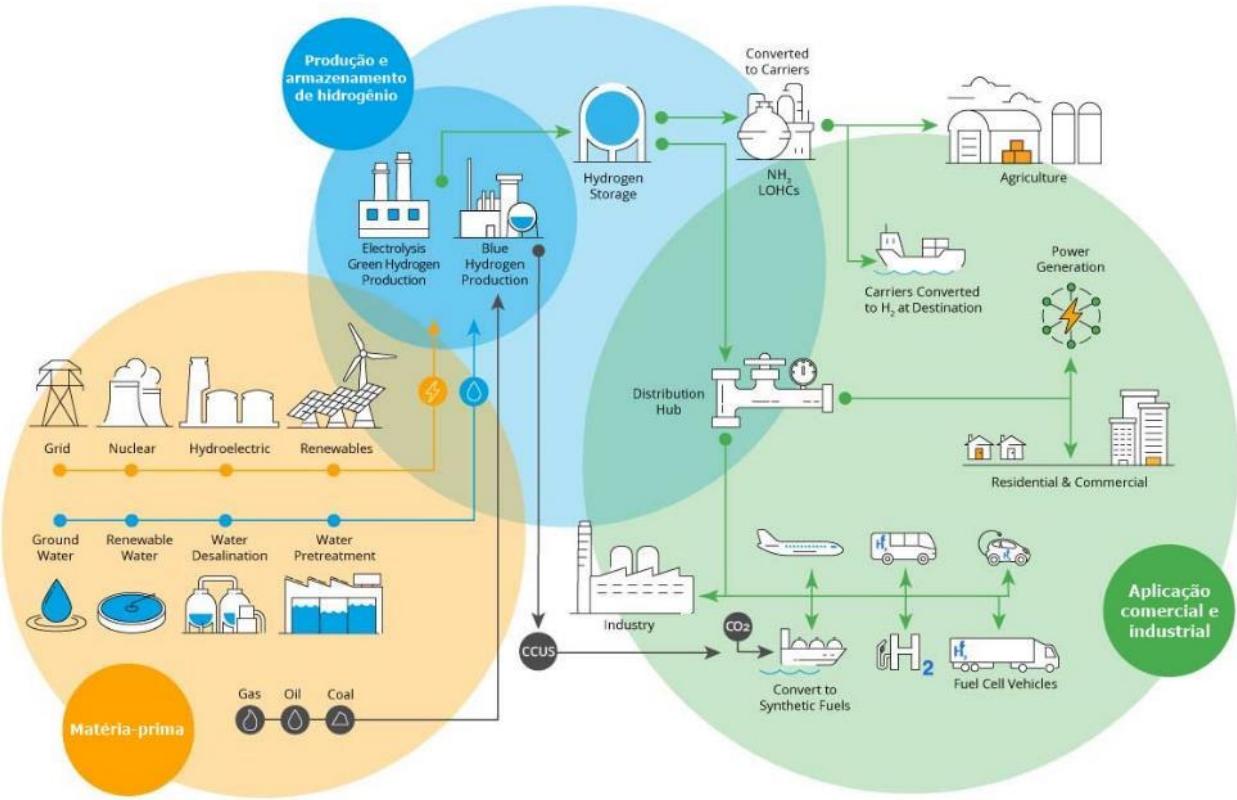


Figura 2. Desempenho e Valor do Hidrogênio na transição energética (Fonte: Adaptado de Hydrogen Council, 2017).

Uma das vantagens do hidrogênio é que ele ganha relevância como combustível por possuir um poder calorífico inferior (PCI), que está diretamente relacionado à quantidade de energia que um combustível libera durante a sua queima, maior que quando comparado com outros combustíveis. A Tabela 2 destaca o PCI do hidrogênio em relação a outros tipos de combustíveis (Rodrigues, 2019).

Tabela 2. PCI de diferentes combustíveis à temperatura ambiente (Fonte: Pereira, 2017).

Combustível	PCI (KJ/g)
HIDROGÊNIO	119,9
METANO	50,0
PROPANO	45,6
GASOLINA	44,5
GASÓLEO	42,5
METANOL	18,5

3.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO

Dentre todos os tipos de CaC, a célula combustível de óxido sólido (SOFC) tem grande notoriedade e aplicabilidade. Isso se deve ao fato de que esse tipo de célula tem altos níveis de rendimento, alta flexibilidade de utilização de combustíveis de pureza inferior, resistência a contaminantes, além do eletrólito ser sólido que garante maior vida útil e estabilidade (Gonzales, 2012, Yoon, 2014).

Esse tipo de célula opera com faixas de temperatura entre 600 a 1000 °C que permite um aumento das reações eletroquímicas sem que haja necessidade de catalisadores nobres para sua operação. O argumento para esta faixa de temperatura é o eletrólito utilizado, o qual caracteriza-se por ser um óxido metálico sólido, geralmente um material cêramico que necessita elevadas temperaturas para se tornar bom condutor iônico. Além disso, possui aplicações de elevadas potências, geração distribuída, podendo ser aplicada a companhias distribuidoras de energia ou então em projetos de turbinas a gás e vapor com utilização de ciclos híbridos para cogeração de energia, fontes estacionárias de energia, entre outros (Silva et al., 2007, Koteswararao, 2017).

Em relação as desvantagens percebe-se que o tempo de arranque é longo, devido a operação em temperaturas mais elevadas, que também geram dificuldades para encontrar materiais compatíveis com a estabilidade química e térmica nessas faixas de temperatura. Com o desenvolvimento de novas pesquisas, sua operação em temperaturas intermediárias está ganhando destaque, pois a utilização de temperaturas mais baixas nas células pode levar ao uso de materiais menos onerosos e à simplificação do processo de fabricação da SOFC. No entanto, em temperaturas mais baixas as SOFC sofrem uma redução na condutividade iônica e na atividade do eletrólito, com isso é preciso utilizar maiores quantidades de materiais, além de ocorrer maior degradação de hidrogênio (Illinois Institute of Technology, 2018 e Rodrigues, 2019).

Quando comparadas com outros tipos de células, as SOFC tem capacidade de unir-se entre si, seja em forma planar ou tubular para aumentar os valores de potência e intensidade de corrente, de acordo com a aplicação daquela fabricação.

A SOFC, como já explicado na seção (3.1), possui uma estrutura composta por três componentes principais: o eletrodo poroso do combustível (ânodo), o eletrodo

poroso do agente oxidante (cátodo) e o eletrólito entre os dois eletrodos. Os eletrodos são responsáveis pela passagem dos gases até a interface com o eletrólito. O eletrólito favorece o transporte dos íons entre os eletrodos. As reações de oxidação no ânodo e redução no cátodo ocorrem na interface dos eletrodos com o eletrólito. (Gonzales 2012 e Sampaio, 2016).

Na Figura 3 é apresentado uma representação esquemática do funcionamento e disposição dos componentes em uma SOFC mostrando os poros que favorecem o transporte iônico no ânodo e cátodo na interface com o eletrólito.

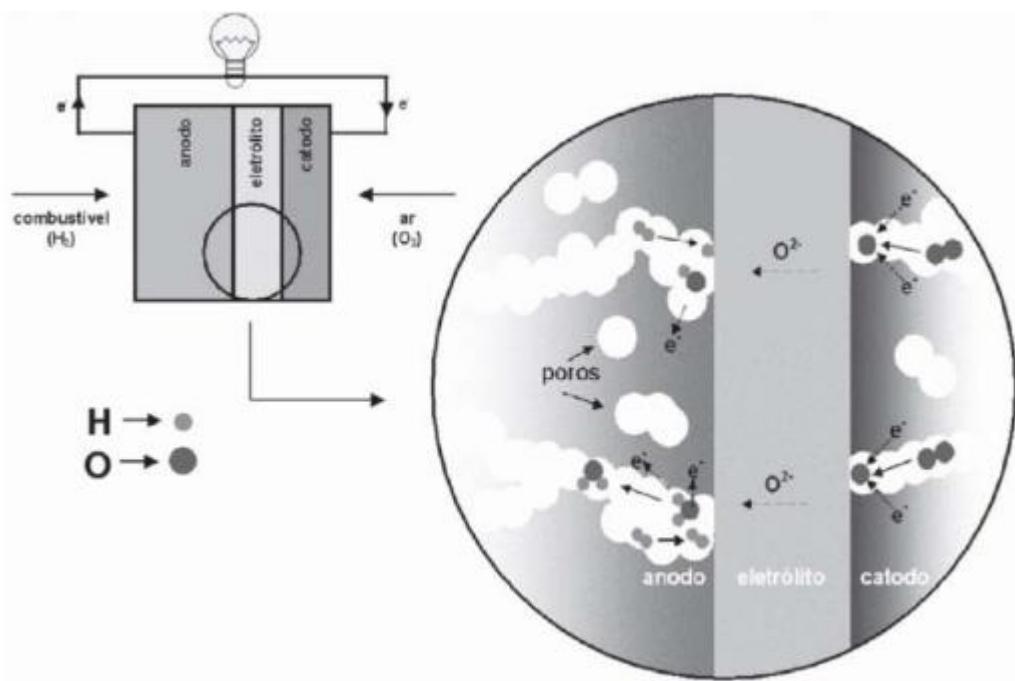


Figura 3. Representação esquemática do funcionamento de uma SOFC mostrando as regiões de interface entre eletrodos e eletrólito (Fonte: Sampaio, 2016).

3.3.1 Eletrólito sólido usado na SOFC

O eletrólito sólido para uma SOFC deve ser um material capaz de conduzir íons de oxigênio em uma faixa de temperatura de operação. O eletrólito tem que desempenhar as seguintes funções: separar os reagentes (ânodo e cátodo), promover a condução de portadores de cargas iônicas, sendo essa corrente iônica interna balanceada com a corrente eletrônica do circuito externo, além de bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, ou seja, ser a camada sem porosidade da célula para servir como um isolante, obrigando a corrente passar pelo circuito externo (Florio et al., 2004 e Nobrega, 2013).

Os materiais utilizados na fabricação deste eletrólito sólido são os cerâmicos com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), típica da fluorita. Materiais com estrutura deste tipo tem a capacidade de conduzir íons de oxigênio, e possuem uma estrutura que consiste numa rede cúbica simples de oxigênio com estruturas cúbicas centradas na célula alternadamente. A Figura 4 apresenta a estrutura cristalina do tipo CFC do elétrolito sólido baseado em óxido de cério. Esses materiais cerâmicos necessitam apresentar propriedades específicas que dependem da faixa de temperatura de operação e de considerações eletroquímicas, entre as propriedades destacam-se (Cajas D., 2017 e Rodrigues, 2019):

- Alta condutividade iônica;
- Ter estabilidade térmica numa faixa de temperatura determinada;
- Apresentar alta densidade (sem porosidade) para evitar a passagem dos gases;
- Possuir requisitos econômicos, baixos custos;
- Resistir aos choques térmicos;
- Possuir baixa espessura para minimizar a resistência iônica;
- Possuir estabilidade química até aproximadamente 1100 °C;
- Possuir compatibilidade química entre os materiais utilizados nos eletrodos e com o oxigênio e hidrogênio.

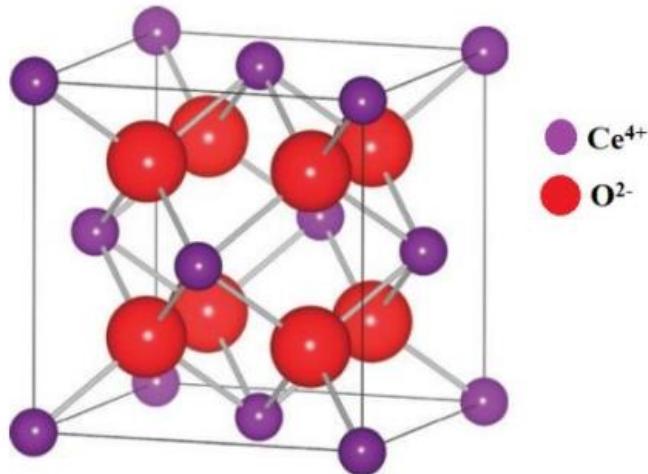


Figura 4. Representação da estrutura cristalina CFC para o eletrólito de óxido de cério (Fonte: Barbosa, 2018).

Os materiais cerâmicos comumente utilizados para fabricar os eletrólitos sólidos são óxidos de zircônio contendo aditivos, porém a faixa de temperatura de operação é elevada, o que dificulta sua aplicação e encarece seu custo de fabricação. A zircônia estabilizada com ítria é um exemplo muito utilizado na fabricação dos eletrólitos, devido a sua estrutura cúbica típica fluorita e a condução iônica que se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio. No entanto, novos materiais e diferentes tipos de estruturas começaram a ser utilizados no desenvolvimento de cerâmicas condutoras iônicas com temperaturas intermediárias. O óxido de cério contendo aditivos de gadolínio e samário ($GdSm-CeO_2$) é um exemplo de alternativa, por operar com características de condutividade e resistência semelhantes aos da zircônia com ítria, porém, com temperaturas de operação cerca de 200 °C a menos. Outras combinações baseadas em óxidos de tório, galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio também apresentam propriedades adequadas para fabricação de eletrólitos sólidos e vem sendo estudadas ultimamente (Amado et al., 2007, Nobrega, 2013 e Sampaio, 2016).

3.3.2 Cátodo usado na SOFC

O cátodo de uma CaC é a interface onde ocorre a reação de redução do oxigênio e que está em contato com o eletrólito. O cátodo é responsável por promover a atividade catalítica necessária para as reações de redução do oxigênio e permitir o transporte do oxidante para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrolito. Devem possuir características fundamentais como a alta porosidade, alta condutividade eletrônica e iônica, estabilidade química e estrutural, baixo custo de fabricação e diferença mínima entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes (Florio et al., 2004 e Souza, 2018).

Os materiais mais utilizados para fabricação do cátodo em SOFC são os materiais cerâmicos como a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM), com estrutura do tipo perovskita, devido suas propriedades físicas e químicas. As manganitas de lantânio são materiais semicondutores intrísecos, encontrados na natureza em sua forma mais pura, que suportam elevadas temperaturas de operação, sendo um dos requisitos necessários para sua utilização como cátodos em CaC. A estrutura do tipo perovskita apresenta formulação (ABO_3) e é representada como uma célula unitária cúbica, em que os cátions maiores, como os metais alcalinos ou lantanídeos, ocupam o espaço A nos vértices da estrutura, e os cátions menores,

geralmente metais de transição, ocupam o espaço B, dentro do octaedro da rede de oxigênio (Dutra et al., 2018). A Figura 5 apresenta a estrutura cristalina do tipo perovskita que é encontrada nos materiais de cátodos de células a combustível.

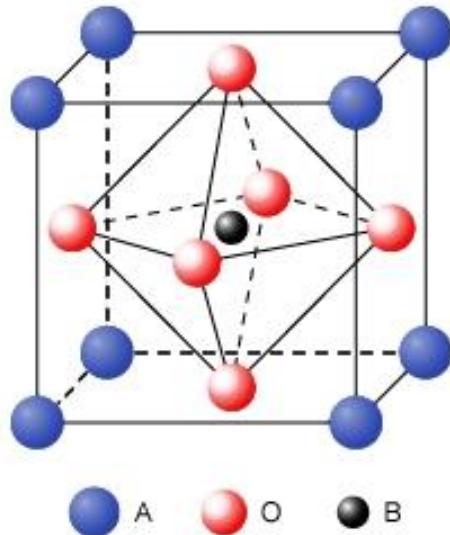


Figura 5. Estrutura cristalina do tipo perovskita (Fonte: Vargas, 2007).

Outros materiais que estão sendo estudados e desenvolvidos para fabricação dos cátodos são as ferritas de lantâno dopada com estrôncio (LSF), pois oferecem atividade catalítica maior que as manganitas e densidade de potência praticamente igual. Ademais, existem também estudos com a aplicação de cobaltita de lantâno dopada com estrôncio (LSC) e cobaltita de samário dopada com estrôncio (Yang, 2019 e Paiva, 2020).

3.3.3 Ânodo usado na SOFC

O ânodo de uma CaC é a interface onde ocorre a reação de oxidação do hidrogênio (combustível) e que está em contato com o eletrólito. O ânodo é responsável por promover a atividade catalítica necessária para as reações de oxidação do gás combustível, permitir o transporte do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito, permitir a saída dos produtos de reação e conduzir os elétrons pelo circuito externo até o lado do cátodo. As características específicas do ânodo são a alta condutividade eletrônica, porosidade suficiente para permitir a dispersão do gás combustível, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e boa estabilidade química e física (Araujo, 2016 e Koteswararao, 2017). Portanto, o funcionamento do ânodo é definido por suas propriedades específicas e uma adaptação microestrutural com o eletrólito. Desse modo, o processo de

sintetização e o controle de parâmetros como tamanho dos grãos, composição das partículas e porosidade é de grande relevância.

Diante disso, os materiais mais utilizados para fabricação do ânodo em SOFC são os metais, devido às necessidades de operação em atmosferas de redução e alta condutividade eletrônica. Entre os principais metais utilizados estão, o Níquel (Ni), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Platina (Pt), Paládio (Pd), Manganês (Mn) e Rutênio (Ru). Nesse caso, destaca-se a utilização de metais à base de níquel por possuir custo inferior em comparação aos demais. (Nobrega, 2013 e Souza, 2018).

Além disso, a estrutura cristalina também influencia na escolha do ânodo sendo possível ter: ânodos de fluorita, que são compostos por óxidos e apresentam estrutura cristalina semelhante a fluorita, porém com maiores vacâncias de oxigênio que facilitam o transporte iônico; ânodos de tungstênio de bronze, que possuem estruturas tetragonais, com destaque para o Magnésio (Mg) e Índio (In) devido a alta condutividade eletrônica e estabilidade e, por fim, ânodos de perovskita, que estão sendo constantemente desenvolvidos e estudados por serem resistentes ao envenenamento por enxofre na corrente de hidrogênio e possuirem as características específicas desejáveis para fabricação (Florio et al., 2004 e Araujo, 2016).

Para aplicação do ânodo na SOFC é importante manter a estrutura porosa do material e fornecer as propriedades elétricas e de estabilidade química e térmica desejáveis, pois a porosidade dos eletrodos influenciam diretamente na eficiência da célula, já que os poros são responsáveis pela difusão gasosa. Portanto, para conservar esse nível de porosidade no ânodo, manter as propriedades elétricas e evitar problemas relacionados à expansão térmica são utilizados diferentes métodos de fabricação de acordo com o objetivo final, como por exemplo a técnica de suporte com adição de formadores de poros como o grafite. (Nobrega, 2013 e Paiva, 2020).

Desse modo, no ânodo, por exemplo, ocorre a dispersão do óxido níquel (NiO) na superfície do eletrólito junto com o suporte poroso (região trifásica do ânodo), que atua como elemento estrutural garantindo a estabilidade mecânica, impedindo que as partículas de níquel se aglomerem durante o funcionamento da célula e auxilia aproximando o coeficiente de expansão térmica do ânodo aos dos demais componentes da SOFC. Além disso, o composto de Ni com eletrólito não é reativo em faixas amplas de temperatura e não se mistura, portanto, permitem que a sua

sinterização seja realizada por processos convencionais (Nobrega, 2013 e Souza, 2018). A Figura 6 representa essa interface trifásica para o funcionamento do ânodo.

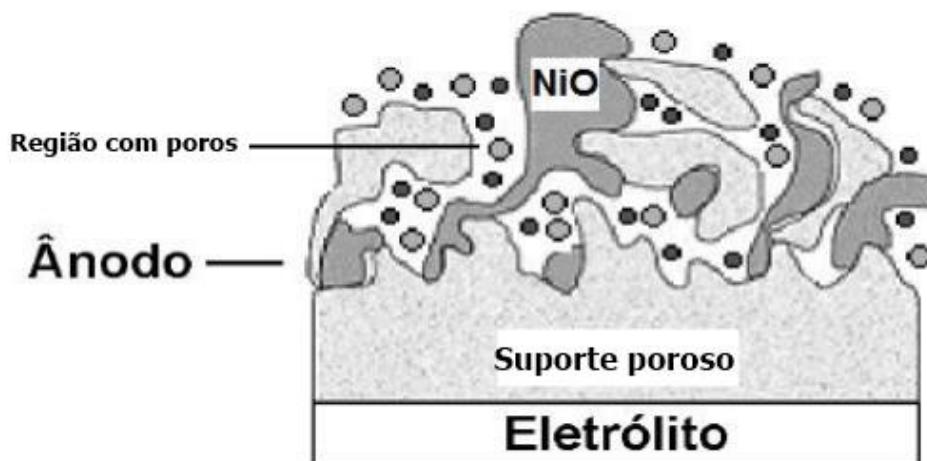


Figura 6. Representação da interface trifásica entre ânodo e eletrólito com presença do suporte poroso (Fonte: Adaptado de Souza, 2018).

3.3.4 Região trifásica

Conforme exposto na seção (3.3.3), é necessário existir um eletrodo poroso para o funcionamento da célula de óxido sólido, tanto no lado do cátodo como no lado do ânodo, pois o desempenho da SOFC não depende apenas dos componentes utilizados, mas também da disposição estrutural deles. A tripla fase reacional, em inglês *triple phase boundaries* (TPB), é a região espalhada ao longo da interface eletrodo/eletrolito que garante que as reações eletroquímicas aconteçam. Nessa região coexistem três fases: os metais catalisadores dos eletrodos porosos, os íons de oxigênio (eletrólito) e os gases reativos (O’Hayre et al., 2016 e Doyle, 2017).

Portanto, o desempenho do eletrodo depende da otimização da extensão superficial da TPB e quando não ocorre a conectividade entre essas fases, o funcionamento da célula é prejudicado. Por conseguinte, a quantidade de material, o tamanho dos grãos e a disposição superficial interferem diretamente no desempenho da célula com o aumento das reações nessa região trifásica. Alguns estudos mostram que a temperatura de sinterização dos materiais dos eletrodos e a fase do eletrólito também influenciam para maximizar a região da TPB (Cheng, 2017 e Rodrigues, 2019). A Figura 7 ilustra a atuação da região trifásica no cátodo e ânodo.

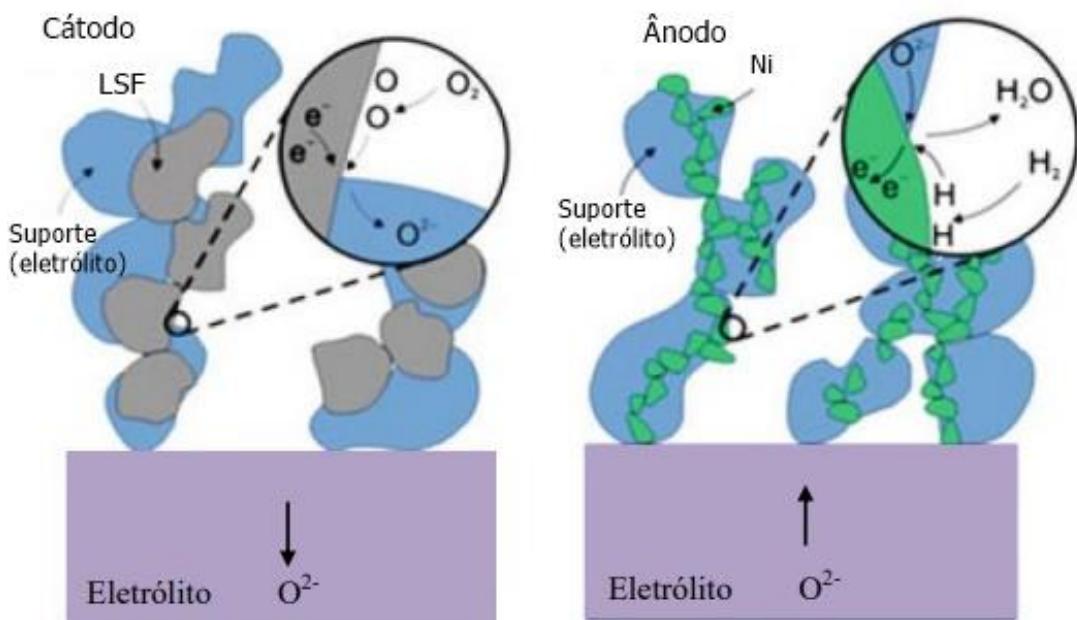


Figura 7. Representação dos mecanismos da reação de redução na TPB do cátodo e da reação de oxidação na TPB do ânodo (Fonte: Adaptado de Nobrega, 2013).

De acordo com a Figura 7, as reações de redução de oxigênio ocorrem no cátodo e as transferências de elétrons ocorrem na TPB, na qual os átomos de oxigênio do ar são adsorvidos na superfície do suporte, posteriormente reduzidos a íons de oxigênio e transferidos para o eletrólito. No ânodo ocorrem as reações de oxidação do combustível (hidrogênio), na qual os íons de oxigênio são conduzidos através do eletrólito e reagem com o combustível na TPB, formando e conduzindo os elétrons para um circuito externo. Se os íons de oxigênio não atingirem a região de reação, as moléculas do hidrogênio e oxigênio na forma de gás não alcançarem essa região ou os elétrons não circularem pelo circuito externo, então essa tripla região não contribui para o desempenho da SOFC (Nobrega, 2013).

3.3.5 Suporte poroso e deposição dos eletrodos

Na superfície do eletrólito é necessário que exista a presença de materiais condutores que componham o ânodo e cátodo. O suporte poroso (*scaffold*) é responsável por aumentar a concentração de material catalítico na superfície ativa da célula, aumentando a porosidade e contribuindo para a TPB, de modo que ocorra as reações eletroquímicas necessárias. O suporte poroso também contribui na aderência dessa interface eletrólito/eletrodo, tendo em vista que os materiais metálicos usados na fabricação dos eletrodos não possuem aderência adequada ao eletrólito (Ruiz-Trejo et al., 2015 e Cheng, 2017).

Além disso, é importante existir uma compatibilidade de materiais entre o suporte poroso e o eletrólito. Como dito anteriormente, usa-se o suporte poroso de eletrólito com a impregnação do eletrodo, que estão aderidos ao eletrólito. Esta composição possui o objetivo de impedir impactos negativos na aplicação do eletrodo para sua função.

Existem várias técnicas para a deposição de camadas dos eletrodos, as quais são classificadas em dois principais grupos: métodos físicos e métodos químicos. Os métodos físicos se dão, por exemplo, em fase vapor, garantindo superfícies homogêneas com controle da espessura, no entanto esse método necessita de um profissional qualificado e possui um custo elevado. Alguns exemplos de métodos físicos são as técnicas de *sputtering* e por laser pulsado. Já as deposições por métodos químicos são as mais utilizadas no processo de fabricação, por apresentarem menor custo, maior possibilidade de recobrimento de grandes áreas de superfície e fácil controle estequiométrico. Entretanto, os métodos químicos necessitam de equipamentos específicos para deposição dos eletrodos e por vezes a região de aderência entre eletrodo e eletrólito não é adequada. As técnicas mais utilizadas nos métodos químicos são: colagem de fita (*tape casting*), recobrimento por imersão (*dip coating*), impressão em tela (*screen painting*), recobrimento por rotação (*spin coating*), deposição eletroforética (*electrophoretic deposition*), colagem de barbotina (*slip casting*) e pulverização (*wet spray*) (Nobre, 2013 e Rodrigues, 2019).

Com as dificuldades de aderência das técnicas utilizadas e custo elevado, existe a necessidade de fabricação de um suporte poroso que atenda a todos os requisitos necessários, auxilie o funcionamento da célula, permita o uso de outras estruturas morfológicas como material catalítico nos eletrodos e seja de baixo custo (Araujo, 2016).

A técnica de *spin coating*, utilizada neste trabalho, para a fabricação do suporte poroso é a mais simples e menos onerosa. Nessa técnica ocorre a fixação do substrato em um disco rotativo, na qual a espessura da camada para o suporte poroso é mensurada a partir do controle de velocidade, do tempo de rotação, do molde utilizado e da viscosidade da solução.

Para o desenvolvimento do *scaffold*, foi sintetizada uma mistura na fase líquida chamada *slurry*, composta basicamente por material orgânico do eletrólito, antes da calcinação, etanol e polivinil butiral (PVB), um material ligante para dar viscosidade à mistura. Essa mistura foi então depositada na superfície do eletrólito, dos dois lados, com o auxílio de uma aceleração centrífuga na amostra e posteriormente ocorreu a etapa de sinterização.

Após a sinterização, tem-se a deposição dos eletrodos (cátodo e ânodo). Para isso, utilizou-se o método de impregnação gota a gota. Uma solução contendo o material catalítico e um dispersante é depositado no suporte poroso, dos dois lados, com o auxílio de uma seringa para quantificar o material com posterior cura da célula e resfriamento. Com isso, o material impregnado é aderido à superfície do suporte poroso como um óxido (Ruiz-Trejo et al., 2015 e Araujo, 2016).

3.4 TÉCNICAS DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO CERÂMICO

3.4.1 Síntese do Óxido de Cério dopado com Gadolínio e Samário para o eletrólito e método Pechini

Compostos químicos denominados óxidos surgem por meio da ligação de um ou mais elementos químicos com o oxigênio. Sabe-se que o oxigênio é o elemento mais abundante na atmosfera terrestre. O comportamento físico e químico dos óxidos podem ser compreendidos por meio da análise da sua estrutura cristalina. Os óxidos podem se cristalinizar e formar estruturas específicas para análise e sinterização da SOFC (Sampaio, 2016).

O óxido de cério, com fórmula química CeO_2 , possui uma estrutura cristalina cúbica típica da fluorita (CaF_2), que não muda desde a temperatura ambiente até sua temperatura de fusão e apresenta propriedades condutoras eletrônicas e iônicas, sendo ideal para aplicação como eletrólito de SOFC. Sua aplicação é amplamente difundida e além de ser usado em eletrólitos sólidos de CaC, ele também serve em catalisadores de gases de exaustão e bloqueadores de raios ultravioleta (Villas-Bôas, 2013 e Cajas. D., 2017).

Como verificado no trabalho de Cajas D. (2017), a utilização do óxido de cério estabilizado com íons de gadolínio e samário auxilia na criação de efeitos para aumentar a estabilidade da estrutura cristalina do eletrólito com a expansão dessa rede, além de ajudar no processo de sinterização, aumentar o fluxo de condução

iônica através das vacâncias de oxigênio e minimizar os efeitos das zonas de carga espacial na condutividade dos contornos de partículas. Os óxidos formados por estes elementos de terras raras são altamente solúveis na céria, tendo a solubilidade superior a 40%. Portanto, o óxido de cério dopado com óxidos de terras raras são de grande importância por se tornarem materiais com alta condutividade iônica; e portanto, o objeto de aplicação para o eletrólito neste trabalho.

Outra característica importante para escolher o GdSm-CeO₂, no presente trabalho, está relacionado à capacidade de ser facilmente reduzido e dissolvido em outros óxidos em altas temperaturas sem que ocorra mudança de fase.

Atualmente existem vários trabalhos que empregam diferentes métodos de síntese para obtenção de óxidos sólidos utilizados em SOFC. Os aspectos mais importantes para que a síntese desses materiais seja adequada envolve a busca por informações na tabela periódica e identificação dos tipos de ligações químicas que podem ocorrer, visando garantir maior controle nas propriedades finais do produto e aplicação desejável. Alguns dos métodos mais comuns são: precipitação controlada, combustão, síntese hidrotermal, sol-gel e precursor polimérico (Sampaio, 2016 e Yang, 2019).

Neste trabalho, o método escolhido foi o precursor polimérico, mais conhecido como método Pechini, que foi desenvolvido e patenteado por Magio Pechini, em 1967, e sempre se destacou por ser eficiente no desenvolvimento de materiais em escala nanométrica devido a obtenção das partículas em pó, possuir menor toxicidade comparado a outros métodos, ter maior disponibilidade dos reagentes, ser mais prático e versátil, realizar a síntese em temperaturas menores, ser resistente à contaminação, possuir elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza (Pereira, 2009 e Souza, 2018).

No entanto, esse método também possui desvantagens que estão ligadas ao alto custo de alguns reagentes e falta de controle morfológico e de tamanho, formando aglomerados de partículas (Pérez, 2006).

O método consiste na capacidade que alguns ácidos orgânicos possuem de formar quelatos através da adição de sais com os cátions de interesse a uma solução de algum ácido orgânico e etilenoglicol sob constante agitação (Sampaio, 2016).

Os quelatos de cátions formados são um composto químico gerado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica. Esse quelato é sujeito a formação de uma resina polimérica homogênea através das reações de poliésterificação na presença de um ácido carboxílico (ácido cítrico) e um álcool poli-hidroxílico (etilenoglicol) em proporções estequiométricas adequadas e quando aquecido de forma contínua, gerando água que é eliminada por evaporação. Após a formação dessa resina polimérica, que contém os cátions quelados, prossegue para a calcinação em temperatura determinada para a obtenção do pó nanocerâmico desejável. Esse pó resultante da calcinação é caracterizado pela presença de compostos orgânicos que são aplicados para a fabricação do suporte poroso, entretanto, é necessário um tratamento térmico com temperatura específica para remoção do material orgânico e obtenção do pó final usado na fabricação do eletrólito (Muñoz M., 2013 e Cajas D., 2017).

3.4.2 Síntese da Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio para o cátodo

Como dito na seção (3.3.2), existem diversos estudos que empregam a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) na fabricação dos eletrodos do cátodo, visto que esse material possui uma atividade catalítica mais alta que a manganita de lantânio que é comumente utilizada. A dopagem da ferrita para fabricação do cátodo auxilia no aumento das regiões com vacância de oxigênio possibilitando um melhor transporte dos íons de oxigênio e garantindo estabilidade estrutural. O íon de estrôncio é o material mais apropriado para essa dopagem, tendo em vista a combinação de uma baixa energia da solução e energias mínimas de ligação que eles oferecem, além de possuir maior condutividade iônica e menor energia de ativação para o transporte quando comparado com outros materiais. A estrutura cristalina de perovskita verificada na LSF também auxilia para as características fundamentais do seu uso formando vacâncias na rede de oxigênio (Yang, 2019 e Paiva, 2020).

Por conseguinte, a LSF foi o material adotado neste trabalho para fabricação do eletrodo do cátodo, utilizando o método de precursor polimérico, já explicado, com o tratamento térmico adequado e posterior impregnação no eletrólito.

3.4.3 Síntese do Óxido de Níquel para o ânodo

Na fabricação do eletrodo para o ânodo foi utilizado o óxido de níquel (NiO) devido as suas propriedades específicas, explicadas na seção (3.3.3), que garantem alta atividade para as reações necessárias, estabilidade química e estrutural e baixo custo se comparado a metais nobres. Além disso, a estrutura cristalina romboédrica é fundamental para tais características desejáveis na sua aplicação (Rodrigues, 2019).

No presente trabalho, foram utilizadas amostras prontas de NiO, doadas do trabalho de Rodrigues (2019), que foram sintetizadas por método Pechini, calcinadas a 500 °C, garantindo boa cristalinidade e tamanho de partícula, que foram impregnadas pelo método gota a gota no suporte poroso do eletrólito.

3.4.4 Moagem do pó

A moagem é um processo físico que utiliza força mecânica de impacto e atrito, com um equipamento, para reduzir o tamanho das partículas do pó.

Existem diversos métodos como moagem com esferas, moinho a jato, moinho planetário e moinho de atrição que permitem alcançar diferentes tamanhos de partículas de acordo com as características dos moedores utilizados (tamanho, formato, material e peso) e o tempo de moagem. Neste trabalho, foi utilizada a moagem por atrição com esferas de zircônia em que ocorre o choque mecânico entre as partículas e os corpos do moedor, realizada em meio úmido (adição de etanol). As vantagens desse método consistem na sua eficiência por meio das forças de impacto e cisalhamento, com uma baixa perda de material durante o processo e garantindo boa homogeneidade quando comparado com outros métodos. Entretanto, ocorre a possibilidade de contaminação dependendo do meio em que ocorre o processo (Pereira, 2009 e Muñoz M., 2013).

3.4.5 Compactação do pó

A compactação do pó ocorre após a preparação das amostras com a diminuição do tamanho das partículas e homogeneização. Esse processo consiste em aplicar uma força que permite transformar um grupo de partículas em um corpo consolidado com geometria definida e densidade aparente, apresentando certa resistência mecânica.

Existem diversos tipos de compactação como a prensagem uniaxial, prensagem isoestática ou extrusão, o que define a utilização de um método de compactação são as propriedades do pó levando em consideração algumas variáveis mecânicas. No presente trabalho, foi utilizada a prensagem uniaxial a frio, que consiste em preencher a cavidade de um molde (geometria definida) com uma determinada quantidade de pó, fechar esse molde e aplicar uma pressão uniaxial através de êmbolos de simples ou dupla ação por meio de uma prensa hidráulica ou mecânica, com tempo e carga específica, obtendo o corpo de prova no formato final (Gonzales, 2012 e Sampaio, 2016).

3.4.6 Sinterização do corpo de prova

Após obter o corpo de prova proveniente da compactação deve ser realizado o processo de sinterização para dar ao material as propriedades finais.

A sinterização consiste numa técnica de processamento de materiais cerâmicos que permite a ligação de partículas sólidas, com o surgimento dos grãos, por transporte de massa que ocorre em escala atômica por meio de um tratamento térmico. Esse tratamento modifica as propriedades do material ocorrendo a redução de porosidade, o aumento de resistência mecânica, a redução do tamanho do corpo de prova, o aumento na condutividade térmica, coalescência das partículas (aumento dos grãos), entre outros. Características do material cerâmico como a densidade aparente, granulometria e teor de contaminantes são relevantes durante o processo de sinterização (Pereira, 2009 e Muñoz M., 2013).

Existem três classificações para o processo de sinterização: sinterizações em estado sólido, sinterizações em presença de fase líquida e sinterizações reativas. Neste trabalho, a sinterização é feita em fase sólida, que é dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial, ocorrem mudanças rápidas formando pescoços com partículas vizinhas para que ocorra a difusão, sem que ocorra mudanças no tamanho dos grãos. No estágio intermediário começa ocorrer a densificação do corpo com o início do aumento no tamanho dos grãos formando uma rede de poros interconectados. No estágio final o crescimento dos grãos é maior e ocorre o fechamento dos poros interconectados formando, assim, pequenos poros esféricos e isolados (Pérez, 2006 e Cajas D., 2017). A Figura 8 representa de maneira esquemática esses três estágios do processo de sinterização em fase sólida.

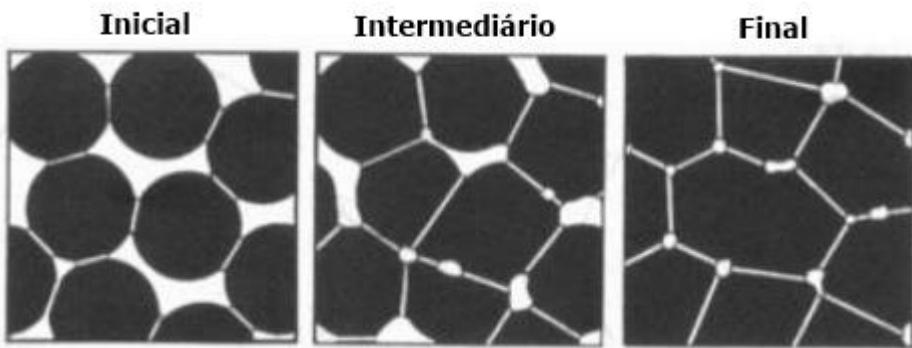


Figura 8. Representação esquemática dos estágios de sinterização em fase sólida (Fonte: Adaptado de Souza, 2018).

3.4.7 Conformação da célula unitária

Todos os componentes de uma CaC de óxido sólido estão na forma de sólidos, o que permite várias configurações para sua montagem. Entre as mais comuns têm-se a geometria planar e geometria tubular (Souza, 2018). A conformação da célula unitária consiste na montagem final com o eletrólito de óxido de cério dopado junto com os eletrodos do cátodo e ânodo.

As células com geometria tubular permitem minimizar as diferenças dos coeficientes de expansão térmica dos componentes, no entanto apresentam maior resistividade do caminho percorrido pela corrente elétrica, diminuindo seu desempenho. Já as células com geometria planar possuem uma estrutura mais eficiente em comparação com a tubular. O caminho percorrido pela corrente elétrica é menor e permite um empilhamento dos componentes (Souza, 2018).

Células com geometria planar podem ter suporte pelo eletrólito ou pelo ânodo e o suporte deve garantir as características específicas para seu funcionamento. A célula suportada pelo eletrólito proporciona ótima estabilidade mecânica, porém com a densidade do eletrólito existe um aumento da resistividade elétrica e da temperatura de operação. Já a célula suportada pelo ânodo não ocorre aumento na resistividade elétrica, devido a sua propriedade de condutor iônico e possui estabilidade mecânica (Mekhilef, 2012).

Diante disso, no presente trabalho foi utilizada a configuração com geometria planar suportada no ânodo, na qual a região de deposição do ânodo possui uma espessura maior para suprir as características necessárias para ocorrer as reações. Isso justifica o fato de que na fabricação do suporte poroso utilizou um molde com

maior espessura do lado do ânodo. A Figura 9, retirada do trabalho de Souza (2018), exemplifica o esquema de montagem da célula com suporte no eletrólito e no ânodo.

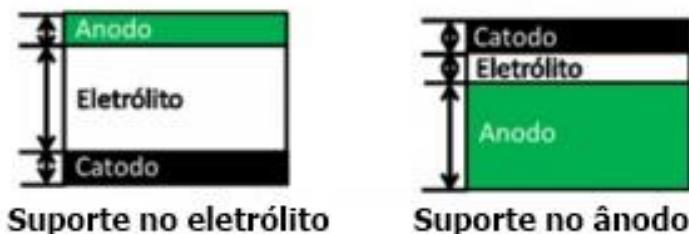


Figura 9. Representação esquemática de célula com geometria planar suportada no eletrólito e no ânodo (Fonte: Souza, 2018).

Para finalizar essa montagem, a célula precisa ser selada em um tubo reator de alumina com um contato elétrico que precisa ter ligação com os eletrodos da célula, garantindo a continuidade entre a célula unitária e o circuito externo. Com isso é possível executar os testes de bancada para realizar as caracterizações elétricas.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

Esse tipo de caracterização permite analisar o comportamento de modificações mássica do material de estudo e encontrar as temperaturas de transição de fase evidenciadas por processos endotérmicos e exotérmicos, em função da variação de temperatura em uma atmosfera controlada. Desse modo, pode-se determinar a temperatura de calcinação adequada para cada tipo de material, com o objetivo de eliminar o material orgânico e compostos voláteis obtidos no processo de síntese (Gonzales, 2012).

Na análise termogravimétrica (ATG), observa-se as mudanças de massa como consequência da interação com a atmosfera a partir da variação de temperatura e/ou tempo, constatando perda de massa (vaporização) e ganho de massa (decomposição) da amostra com o uso de uma balança e um termopar que registra todos os dados obtendo uma curva que mostra a variação de massa em termos de percentuais (Illinois Institute of Technology, 2019).

A curva obtida na ATG é acompanhada pela curva da análise térmica diferencial (ATD), que consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência como uma função do tempo ou da temperatura, quando eles passam por varredura de temperatura em uma atmosfera controlada, sendo

possível detectar e estimar uma análise qualitativa de qualquer transformação (processos físicos ou químicos) ocorrida na amostra (Illinois Institute of Technology, 2019).

3.5.2 Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX é aplicada para determinação de fases cristalinas em materiais cêramicos e entendimento de suas propriedades. Quanto maior for o grau de organização e ordenamento estrutural de uma amostra, maior será seu padrão de cristalinidade (Machado, 2011). Essa técnica utiliza feixes de raios X, que são radiações eletromagnéticas de altas energias e comprimentos de onda curtos para penetrar na amostra. Quando um feixe de onda de raios X incide sobre o material analisado, parte desse feixe será dispersado pelos elétrons do átomo do material, permitindo a análise estrutural dessa amostra (Machado, 2011 e Sartore, 2015).

Para análise do pó é preciso pulverizar e fixar a amostra à um porta-amostras por prensagem ou colagem, o qual é posteriormente atingido pelo feixe de raios X. Cada partícula do pó possui um perfil cristalino, com orientação aleatória em relação ao feixe incidido. O difratômetro é usado na detecção dos ângulos dos fótons difratados após a incidência da radiação sobre a amostra. Portanto, a difração de raios X analisa de forma qualitativa as fases cristalinas presentes no pó e de forma quantitativa obtendo o tamanho do diâmetro médio das partículas. Materiais com alta grau de ordenamento cristalino possuem picos estreitos bem definidos e a identificação da amostra se dá pela comparação dos difratogramas obtidos e os dados disponíveis na literatura (Sartore, 2015). A Figura 10 ilustra o difratograma de um material cristalino.

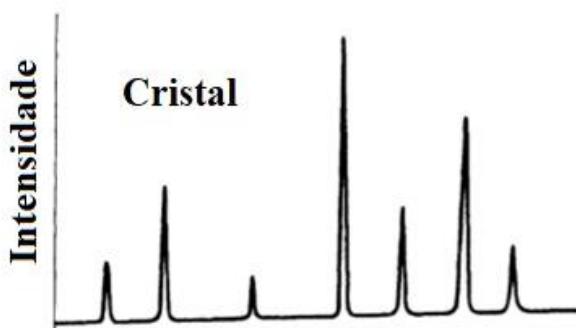


Figura 10. Difratograma de um material cristalino (Fonte: Paiva, 2020).

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A MEV é uma técnica aplicada para analisar a topografia de superfície de uma amostra, fornecendo informações a respeito da morfologia e disposição/ organização das partículas e dos aglomerados presentes no material, por meio de micrografias de ampla magnificação em escalas micro- e nanométricas. É uma das técnicas mais utilizadas para caracterização estrutural/ morfológica de CaC (Rodrigues, 2019).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na geração, emissão e aceleração de um feixe de elétrons por um canhão (constituído por um filamento de tungstênio e um cilindro de Wehnelt) que, em conjunto com lentes (condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras) e bobinas magnéticas, direcionam o feixe para que este atinja a superfície da amostra ou área de interesse. A emissão do feixe se dá em função da diferença de potencial entre o cátodo (filamento) e ânodo (cilindro de Wehnelt), posteriormente à passagem de corrente elétrica e superaquecimento do filamento, resultando na emissão de diversos tipos de radiação que são coletadas pelo detector de elétrons, entre elas, os elétrons secundários, retroespalhados e os raios X (Sarruf, 2013 e Sartore, 2015).

Os elétrons secundários são responsáveis por gerar imagens com aparência tridimensional com maior resolução e os elétrons retroespalhados, emitidos pela incidência do feixe, possibilitam detectar a variação química da amostra. A emissão de raios X é responsável pela que determinação qualitativa e semiquantitativa dos elementos que compõem a amostra (Souza, 2018).

Nesse tipo de análise, o feixe de elétrons incide no material analisado e os elétrons mais externos dos átomos que compõe esse material absorvem energia, passando para um nível energético maior, conhecido como estado excitado. Ao retornarem ao nível energético original (estado fundamental), liberam a energia absorvida emitida na forma de raios X; os quais são coletados por um detector instalado na câmara de vácuo do MEV, conhecido como EDS. O espectro obtido pode consistir, a depender da amostra, em diversos picos representativos, característicos do átomo/ elemento, e pode, também, indicar a quantidade daquele elemento, dada pela intensidade do pico (Sartore, 2015).

3.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de MET é utilizada, também de forma complementar à microscopia eletrônica de varredura, para análise ultraestrutural de micro- e nanomateriais; e tem como finalidade a investigação em relação às características morfológicas, dimensionais e organizacionais de uma amostra, por meio de micrografias de alta ampliação.

As amostras destinadas à análise por MET devem apresentar espessura fina e transparência ao feixe de elétrons. O princípio de funcionamento e a constituição do MET são semelhantes aos do MEV, com a distinção de que, neste caso, o porta-amostras é posicionado entre as lentes condensadoras e objetivas. O sistema de colimação direciona o feixe para que atravesse a amostra. À medida que passa pela amostra, o feixe de elétrons atinge as lentes objetiva, intermediária e projetora. Essas lentes, além de direcionarem o feixe, também ampliam a imagem até que ela alcance o detector de elétrons. A imagem ampliada é projetada em uma tela fosforescente do equipamento, gerando a micrografia (Paiva, 2020).

3.5.5 Propriedades elétricas do eletrólito sólido

A condutividade iônica no eletrólito sólido de óxido de cério dopado é resultado dos movimentos que os íons de oxigênio realizam através de saltos de níveis de energia para o sítio vacante próximo, que dependem da concentração e da mobilidade dos portadores dos mesmos (Villas-Bôas, 2013). O mecanismo de condução dos íons no eletrodo sólido é visto quando há a dissociação das moléculas de oxigênio no cátodo da célula.

Com o objetivo de aumentar a condutividade iônica do óxido de cério em temperaturas intermediárias de funcionamento é necessário fazer a dopagem de óxidos estabilizantes que aumentam os sítios vacantes na estrutura favorecendo a mobilidade dos íons e mantendo a estabilidade estrutural (Villas-Bôas, 2013 e Sampaio, 2016).

A condutividade iônica é descrita como uma função exponencial crescente em relação à temperatura, na qual é chamada de equação de Arrhenius (Equação 9) (Lima, 2016).

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 9})$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial relacionado aos sítios vacantes, T é a temperatura em Kelvin (K), k é a constante de Boltzmann ($8,6176 * 10^{-5} \text{ eV} * K^{-1}$) e Ea é a energia de ativação (eV) para a condução.

Com dados da resistência da célula, área da superfície do eletrólito e espessura calcula-se o valor da resistividade (Equação 10) (Muñoz M., 2013).

$$\rho = \frac{R * A}{l} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde ρ é a resistividade ($\Omega * cm$), R é a resistência (Ω) a uma temperatura determinada, A é a área (cm^2) do eletrólito sólido de teste e l é a espessura (cm) desse eletrólito.

Por conseguinte, com os valores de resistividade é possível calcular a condutividade expressa em $S * cm^{-1}$ (Equação 11).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq. 11})$$

O gráfico representativo da equação de Ahrrenius utiliza valores logarítmicos decimais da condutividade multiplicado pela temperatura $\log(\sigma * T)$ [$K * \Omega * cm^{-1}$], em função do inverso da temperatura absoluta $1000/T$ [K^{-1}] (Equação 12) (Lima, 2016).

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + \left[\left(-\frac{Ea}{k} \right) * \log e \right] * \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 12})$$

Com a inclinação da curva do gráfico representativo da equação de Ahrrenius é possível calcular a energia de ativação (Ea), que é a energia mínima necessária que inicia a condução na SOFC (Doyle, 2017).

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO

O fluxograma (Figura 11) mostra os procedimentos realizados para a fabricação e caracterização da célula unitária de óxido de cério dopado com gadolínio e samário (GdSm-CeO_2).

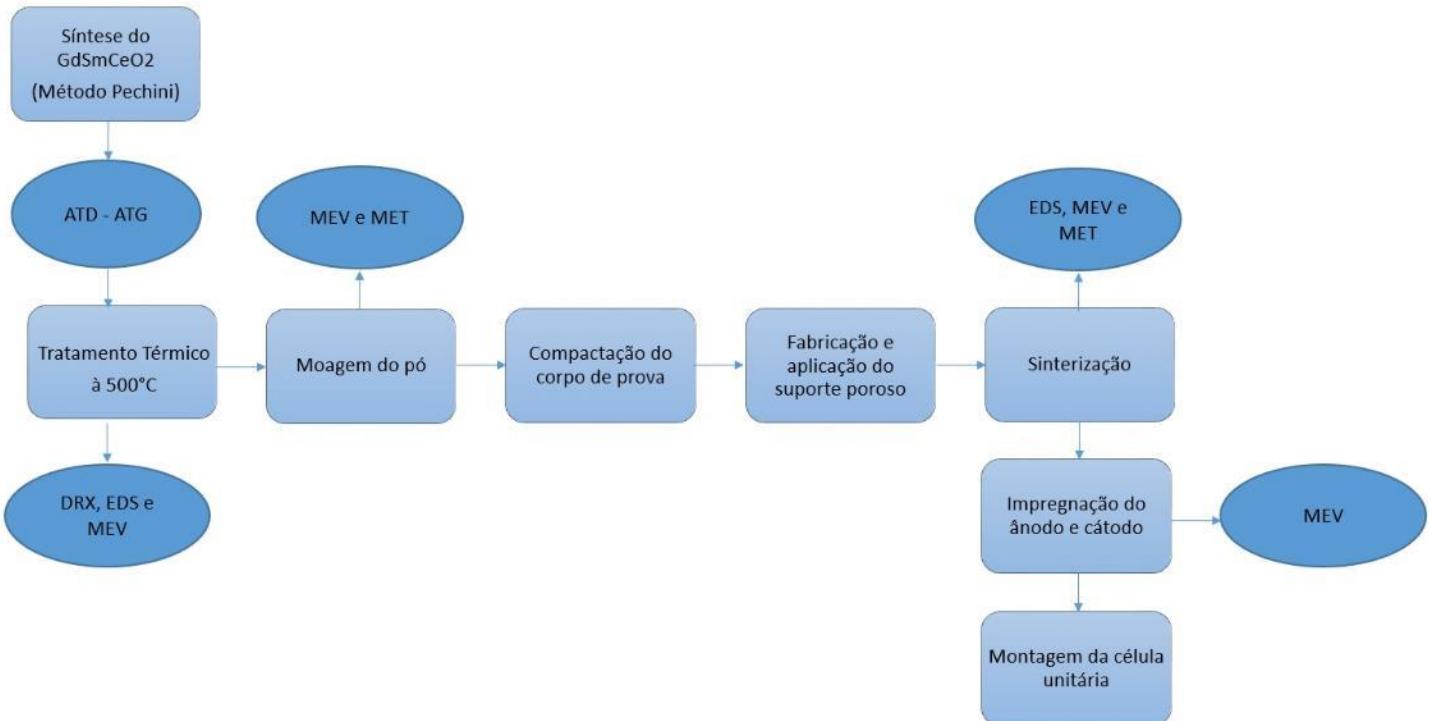


Figura 11. Fluxograma com a metodologia aplicada na fabricação e caracterização da célula unitária de GdSm-CeO_2 (Fonte: Autoria própria, 2023).

Para a obtenção do eletrólito de GdSm-CeO_2 utilizou-se os resultados obtidos no trabalho de Cajas D. (2017), na qual foram sintetizadas várias amostras de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ com x variando entre 0,00; 0,01; 0,03 e 0,05. Os resultados mostraram que a amostra de óxido de cério dopado, em que $x = 0,05$, obteve melhor desempenho elétrico para o funcionamento em uma SOFC. Entre as características necessárias destacam-se a alta condutividade de $5,61 * 10^{-2} \text{ S} * \text{cm}^{-1}$ à 700 °C, com energia de ativação de 1,29 eV. O método escolhido para sintetizar essa amostra foi o método dos precursores poliméricos (Pechini) e os equipamentos e matérias-primas utilizadas foram do Laboratório de Pesquisa em Recursos Renováveis e Energéticos (LaPRREn) na Faculdade do Gama – Universidade de Brasília.

Com isso, para fabricar a amostra de interesse foram utilizadas as seguintes matérias-primas e solventes:

- Nitrato de Cério (III) hexahidratado com pureza de 99% ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), fabricante: NEON;
- Nitrato de Gadolinio hidratado com pureza de 99,9% ($Gd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$) $x \sim 6$, fabricante: Alfa Aesar;
- Nitrato de Samário hexahidratado com pureza de 99,9% ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), fabricante: Alfa Aesar.
- Água destilada;
- Etilenoglicol (EG), fabricante: SPLAB;
- Ácido cítrico (AC), fabricante: SPLAB.
- Hidróxido de amônio (NH_4OH), fabricante: VETEC.

Inicialmente, realizou-se o cálculo estequiométrico para obter o composto de fórmula $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$, de acordo com a massa molar de cada reagente. Os nitratos, em suas quantidades calculadas, foram misturados em um bêquer contendo 50ml de água destilada formando uma solução (I).

A seguir, o ácido cítrico granulado (AC) foi misturado no etilenoglicol (EG), na proporção de 1:4 (mols), conforme o procedimento descrito por Pechini. Essa mistura foi mantida em agitação constante e aquecida em 70 °C para favorecer a completa dissolução do AC no EG, formando uma solução (II).

Posteriormente, as soluções (I) e (II) foram misturadas em um bêquer, mantendo agitação constante por 10 minutos em temperatura ambiente até obter uma solução homogênea final. O pH da solução final foi ajustado até chegar no valor de 9 (básico) por meio da adição de hidróxido de amônio, em constante agitação, adquirindo uma cor amarelada. Por fim, para eliminar o solvente e favorecer as reações de polimerização a solução final foi aquecida a 120 °C, em constante agitação, até a formação de uma resina viscosa com presença de bolhas. O produto resultante foi levado ao forno do tipo mufla durante 3 horas à temperatura de 300 °C, obtendo um pó escuro, chamado de pré-calcinado, que foi desagregado utilizando um almofariz de ágata. A Figura 12 mostra algumas etapas do processo realizado até obter o pó pré-calcinado.

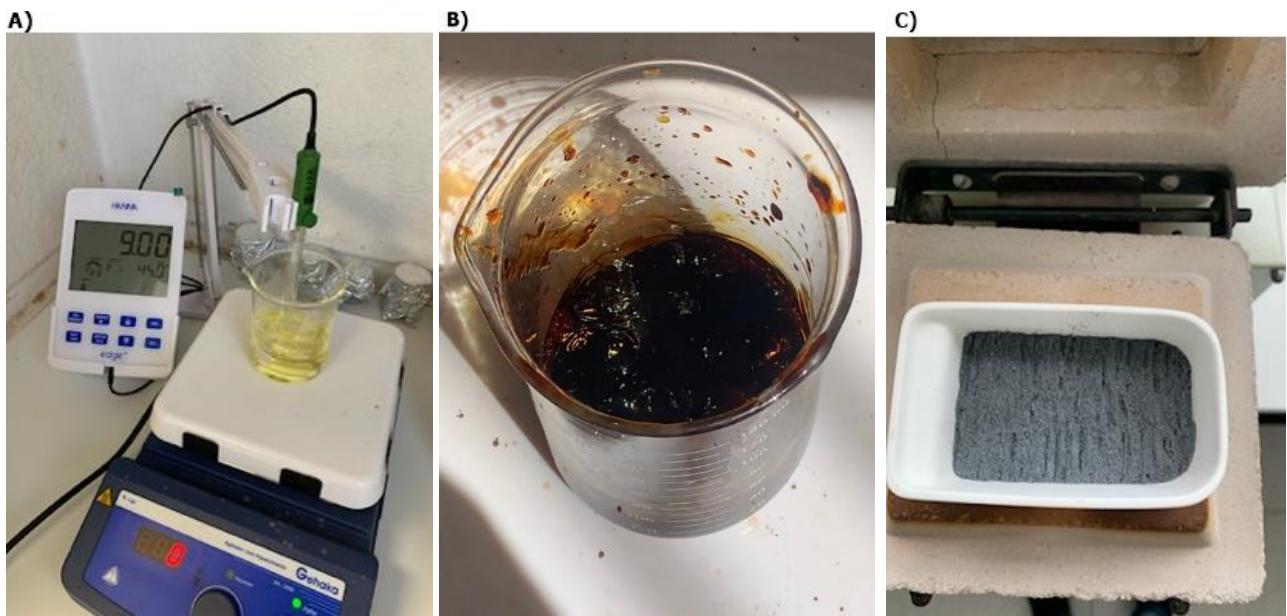


Figura 12. (a) Solução homogênea com pH ajustado; (b) Resina viscosa com formação de bolhas; (c) Pó pré-calcinado de óxido de cério dopado, obtido por método Pechini.

4.1.1 Tratamento térmico

Após o preparo do pó pré-calcinado, uma pequena quantidade foi separada e levada para análise de ATD e ATG, com o objetivo de determinar a temperatura ideal de calcinação da amostra, eliminando todo material orgânico, volátil e solvente restante. A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologias de Medicamentos e Cosméticos (LTMAC), na Unidade de Laboratórios de Ensino de Graduação (ULEG) – Universidade de Brasília, com o equipamento DTG-60H (Shimadzu, Kyoto, Japan). As seguintes condições de análise foram empregadas: uso de cadinho de platina, faixa de temperatura de estudo de 32 °C (ambiente) até 800 °C, atmosfera controlada com fluxo de gás nitrogênio de 50 ml por minuto e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

4.1.2 Análise de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A difração de raios X foi utilizada, após o tratamento térmico, com o objetivo de identificar as fases cristalinas da amostra de óxido de cério dopado com gadolínio e samário. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia Mecânica (SG-9) – Universidade de Brasília, utilizando o equipamento XRD 6000 (Shimadzu, Japão) com ângulo de varredura de 20° a 80°, velocidade de *scan* de 3° por minuto e passos de 0,02° por minuto. Foi necessário preparar a amostra em um porta-amostras por meio da pulverização e colagem do pó antes de ser atingido pelo feixe de raios X.

Uma pequena quantidade do material tratado, sem moagem, foi separado e levado para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura no Laboratório de Microscopia e Microanálise, no Instituto de Ciências Biológicas (IB) – Universidade de Brasília. O equipamento utilizado foi o JSM-7001F (JEOL, Japão). Primeiramente, a amostra foi preparada com a utilização de um suporte metálico (*stub*) e fita de carbono para fixar o pó. O *stub* foi colocado em um porta-amostras e inserido na câmara de vácuo do microscópio.

Para avaliar a presença de eventuais contaminantes no material produzido, foi realizada uma análise composicional via EDS, um equipamento acoplado ao MEV, gerando os espectros característicos. Após isso, o porta-amostras foi retirado da câmara e foi realizada uma etapa de metalização (deposição de uma camada fina de ouro) em um *Sputter Coater* (Leica, EM SCD 500, Áustria), para melhorar a condutividade elétrica superficial, reduzindo efeitos de carga e aumentando a interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra. Subsequentemente, o porta-amostras foi inserido na câmara de vácuo do microscópio e foram obtidas micrografias do pó aglomerado (anterior ao processo de moagem) para serem comparadas com micrografias obtidas posteriormente ao processo de moagem, evidenciando diferenças na disposição, morfologia topográfica estrutural e tamanho dos aglomerados.

As análises de MEV e EDS também foram feitas para o eletrólito sólido após o processo de sinterização, deposição do suporte poroso e impregnação dos materiais catalíticos.

4.1.3 Moagem do pó e compactação dos corpos de prova

O material calcinado passou pelo processo de moagem mecânica, utilizando um moedor de atrito com hastes de polipropileno e esferas de zircônia de 2mm de diâmetro. O objetivo da moagem foi romper todos os aglomerados presentes no material. Para isso, a amostra foi pesada e misturada em um béquer com álcool etílico absoluto na razão mássica (álcool:pó) de 5:1. As esferas de zircônia foram adicionadas à mistura na razão (esfera:pó) 4:1. A mistura foi colocada em uma câmara de moagem feita de polipropileno para evitar contaminação, e o moinho foi agitado durante 1 hora com velocidade média de 1500 rotações por minuto. Após o tempo de moagem, a mistura foi retirada e peneirada para separar as esferas de zircônia. A solução resultante foi levada para uma chapa de aquecimento à 100 °C até a completa

evaporação do álcool etílico. Posteriormente, o pó obtido foi desaglomerado usando um almofariz de ágata e peneirado usando uma peneira de 0,046 mm para redistribuir uniformemente as partículas. A Figura 13 mostra algumas das etapas desse processo e o material

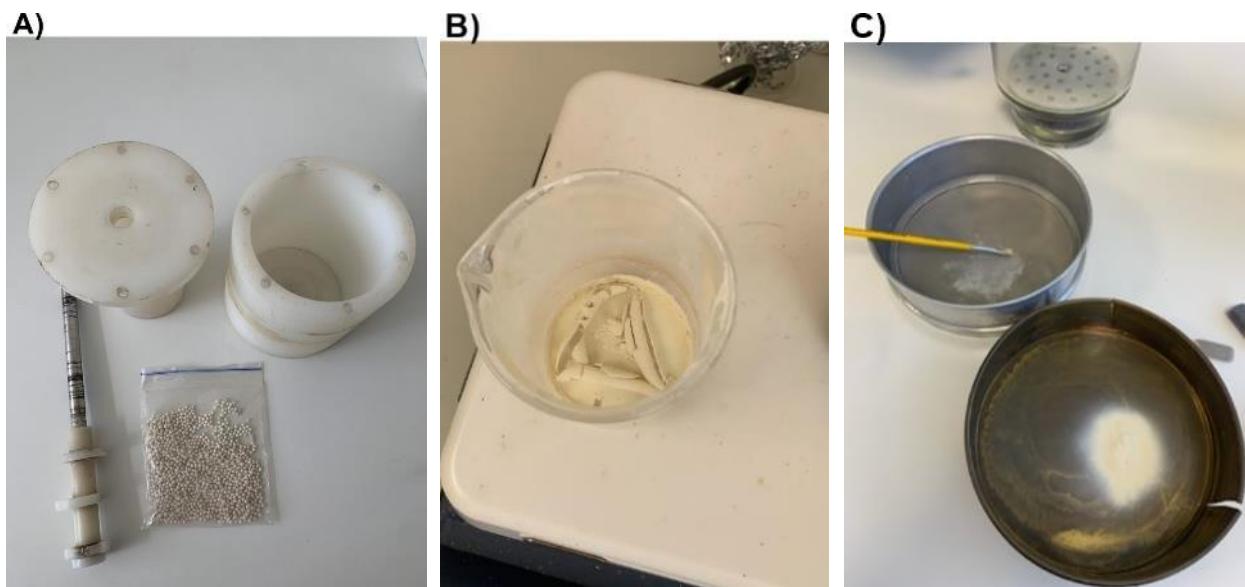


Figura 13. (a) Esferas de zircônia, haste e recipiente de polipropileno utilizados na moagem; (b) Pó agregado pós evaporação completa do álcool etílico; (c) Pó moído e peneirado.

Com o material moído foi realizada a compactação dos corpos de prova usando o método de prensagem uniaxial a frio. Para isso, a amostra foi separada em 10 porções com aproximadamente 0,3 gramas cada e utilizada uma matriz cilíndrica metálica de 11mm de diâmetro como molde. As porções separadas foram adicionadas no molde e utilizou-se uma prensa hidráulica de 15 toneladas, modelo Mph-15 (Ribeiro Equipamentos) do Laboratório de Análises Instrumentais na Faculdade do Gama - UnB, aplicando uma pressão uniaxial de aproximadamente 190 MPa por 30 segundos. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificados com óleo mineral para diminuir o efeito de atrito durante a prensagem e permitir a retirada dos corpos de prova compactados sem quebra-lós. Como resultado foram fabricados 10 corpos de prova que foram levados ao forno (mufla) com temperatura de 1000 °C durante 2 horas para pré-sinterização, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica e evitar a quebra dos corpos de prova durante a aplicação do suporte poroso. A Figura 14 mostra a prensa hidráulica, molde metálico utilizado e o resultado dos corpos de prova pré-sinterizados com cerca de 11mm de diâmetro e 1mm de espessura.

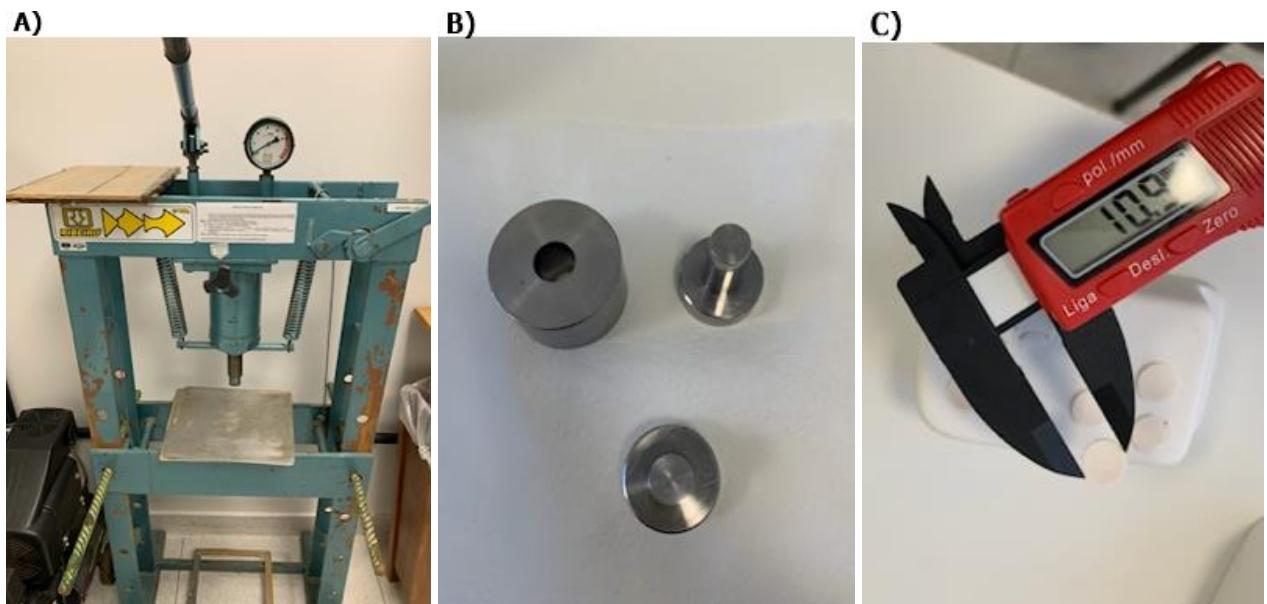


Figura 14. (a) Prensa hidráulica de 15 toneladas; (b) Molde de matriz metálica cilíndrica; (c) Corpo de prova pré-sinterizado à 1000 °C.

4.1.4 Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Uma pequena quantidade da amostra tratada, após a moagem, foi separada e levada para análise no Microscópio Eletrônico de Transmissão no Laboratório de Microscopia e Microanálise, no Instituto de Ciências Biológicas (IB) – Universidade de Brasília. O equipamento utilizado foi o JEM-1011 (JEOL, Japão).

O preparo aconteceu um dia antes da caracterização, primeiramente o material a amostra foi disgregado em água destilada na proporção 1:1000 para dispersão das partículas. Posteriormente, a amostra recebeu um tratamento de sonicação (banho ultrassônico) e foi depositada em uma tela de cobre recoberta com resina termoplástica. No dia seguinte, a amostra foi colocada em um porta-amostras e inserida na câmara de vácuo do MET. A análise foi realizada para obter informações quali- e quantitativas a respeito das características micro- e nanoestruturais da amostra, através de micrografias representativas.

4.1.5 Fabricação e aplicação do suporte poroso para ânodo e cátodo

No processo de fabricação do suporte poroso (*scaffold*) foi sintetizada uma mistura líquida, chamada *slurry*, de acordo com o trabalho de Rodrigues (2019). Portanto, utilizou-se certa quantidade de pó de óxido de cério dopado com gadolínio e samário antes da calcinação (com presença de material orgânico) que foi misturado em proporção adequada com álcool etílico no bêquer. Além disso, foi adicionada uma

pequena quantidade, em miligramas, de polivil butiral (PVB), um material ligante para dar viscosidade à mistura. O béquer foi mantido em agitação constante até a mistura adquirir uma consistência e aspecto de tinta.

Para a aplicação da mistura *slurry* no corpo de prova, foi fabricado um molde circular de papel com 6 mm de diâmetro, 0,5 mm de espessura para o lado do ânodo e 0,25 mm de espessura para o lado do cátodo, o que caracteriza a configuração com geometria planar suportada no ânodo para o eletrólito. O molde envolveu o corpo de prova, deixando apenas o furo central de 6 mm, em seguida, o eletrólito foi posicionado num disco rotativo, com o auxílio de fita adesiva, para aplicação da técnica de *spin-coating*. A mistura *slurry* foi então depositada na superfície do eletrólito com o auxílio de uma aceleração centrífuga do equipamento de aproximadamente 600 rotações por minuto. O processo foi repetido várias vezes, dos dois lados do eletrólito, até o preenchimento total da espessura do molde com a camada de *scaffold*. A secagem do suporte foi feita com o próprio fluxo de ar proveniente da rotação do disco e após isso, o molde de papel foi retirado para realizar a sinterização. A Figura 15 mostra as etapas de fabricação e aplicação do suporte poroso.

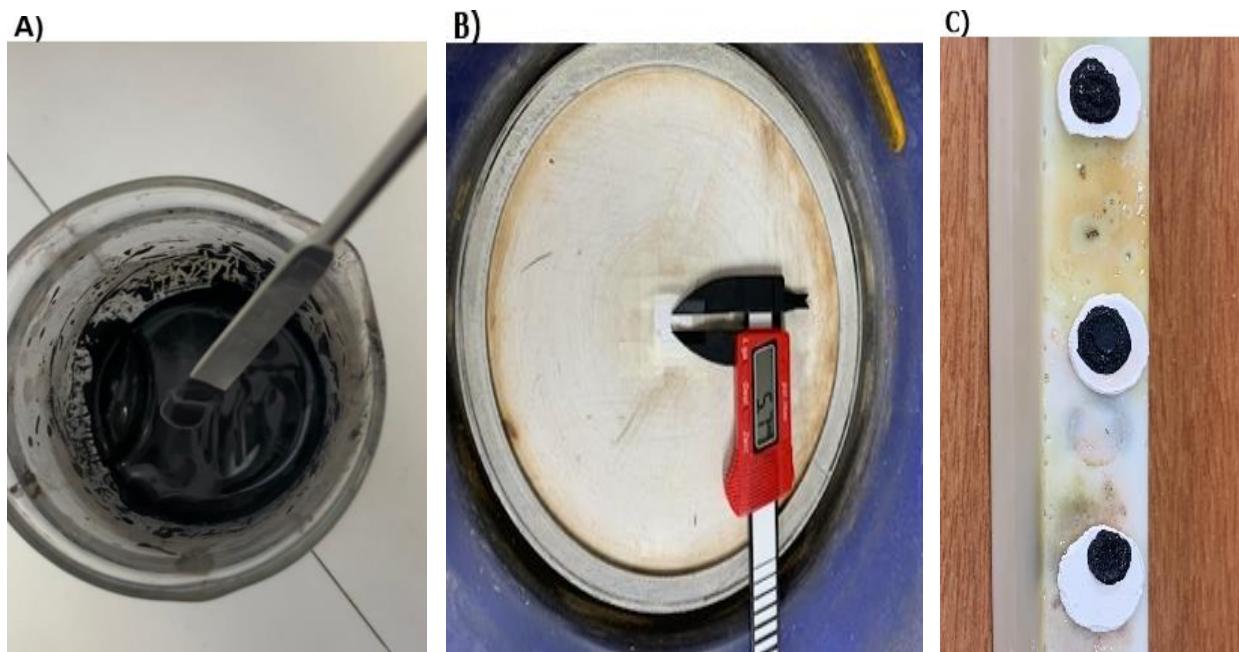


Figura 15. (a) Mistura slurry; (b) Eletrólito com molde fixado no disco rotativo; (c) Eletrólitos após aplicação do suporte poroso.

4.1.6 Sinterização do eletrólito

Depois da aplicação do suporte poroso “scaffold” nos corpos de prova foi realizada a etapa de sinterização que aconteceu na Sala de Tratamentos Térmicos do Laboratório de Engenharia Mêcanica (SG-9) – Universidade de Brasília. O forno utilizado foi o modelo Nabertherm GmbH LHT818PN (Nabertherm, Alemanha). Uma rampa de sinterização em etapas foi criada com base no trabalho de Cajas D., (2017). Na Figura 16 está representado o gráfico do cronograma de sinterização criado para o eletrólito.

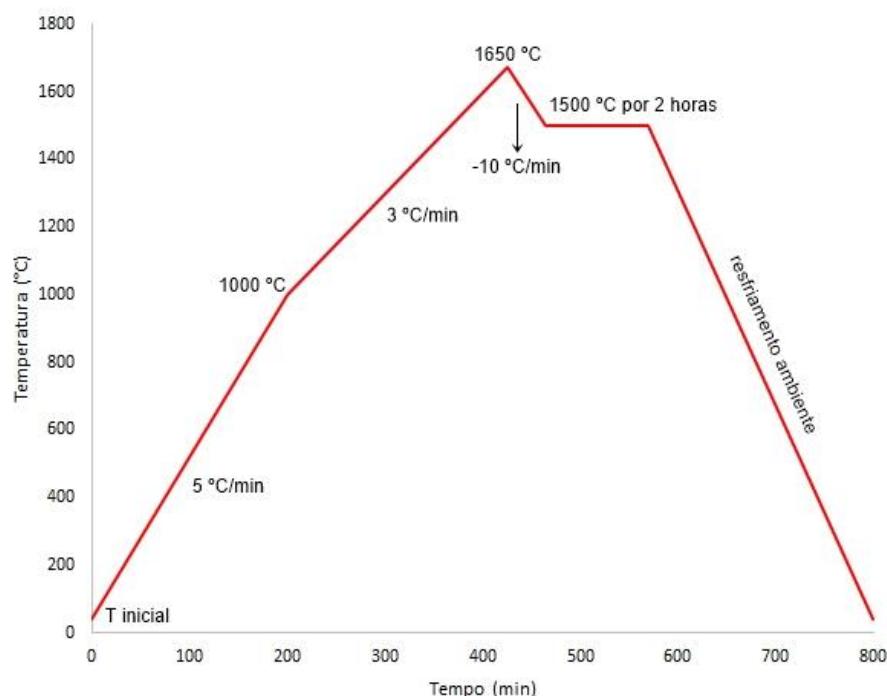


Figura 16. Gráfico da rampa de sinterização para o eletrólito (Fonte: Autoria própria, 2023).

Na primeira rampa, efetuou-se o aquecimento numa taxa de 5 °C por minuto, da temperatura ambiente até 1000 °C, para favorecer a eliminação de materiais orgânicos e voláteis ainda presentes na amostra após a calcinação. Na segunda rampa, aconteceu o aquecimento com uma taxa menor, 3 °C por minuto, para possibilitar a sinterização de eletrólitos sólidos densos (eliminação da porosidade) até chegar na temperatura onde poderiam ser favorecidos os processos de difusão pelo contorno de grão (região de alta difusividade do eletrólito), 1650 °C, com patamar de 5 minutos. Logo após, a temperatura foi reduzida em 10 °C por minuto até 1500 °C, patamar de sinterização, na qual ficou por 2 horas. Por fim, o forno foi desligado e o resfriamento da amostra acontece de maneira natural. Observou-se que o volume do eletrólito foi reduzido em cerca de 30%, após a sinterização. Cabe destacar que um

corpo de prova foi sinterizado sem aplicação do suporte poroso para fins de caracterização elétrica e estrutural com MEV.

É importante lembrar que o eletrólito aderido com o suporte poroso foi sinterizado na ausência de material catalítico, então a temperatura de operação dos catalisadores depositados nos eletrodos podem ser mais baixas com relação às técnicas comuns (Araujo, 2016). A Figura 17 mostra o resultado do eletrólito obtido após a sinterização.



Figura 17. Eletrólito pós etapa de sinterização com suporte poroso.

4.1.7 Caracterização elétrica do eletrólito sólido

Para a caracterização elétrica do eletrólito sólido foi montado um teste de bancada com ajuda de um reator com controle de temperatura, e um multímetro digital de precisão DMM 4040 (Tektronix, Estados Unidos) que foi conectado diretamente nas faces opostas do corpo de prova com auxílio de fios condutores de prata, permitindo a obtenção de dados de resistência em relação à temperatura (a faixa estudada foi de 170 a 400 °C) do eletrólito. A temperatura foi monitorada com um pirômetro POL-07 (Politerm, Brasil).

Com isso, utilizou-se a Equação 10 para calcular os valores de resistividade, tendo conhecimento da área e da espessura do corpo de prova utilizado. Os valores de condutividade foram obtidos utilizando o inverso dos valores de resistividade encontrados para cada temperatura.

Subsequentemente, utilizou-se a Equação 12 para construir o gráfico do tipo Ahrrenius e calcular a energia de ativação necessária para o funcionamento da SOFC.

4.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO CATÓDICO

Para a obtenção da ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) utilizou-se os resultados obtidos no trabalho de Paiva (2020), na qual foram sintetizadas várias amostras de $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, com x variando entre 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1, onde o estrôncio (Sr^{2+}) substitui o lantânio. Os resultados mostraram que a amostra de ferrita de lantânio dopada, em que $x = 0,4$, obteve melhor desempenho para ser usado como eletrodo catódico devido a estrutura cristalina sem impurezas e propriedades de condução eletrônica e iônica na temperatura de funcionamento de uma SOFC, com destaque para a condutividade medida de $4,17\text{ }S * cm^{-1}$ e energia de ativação de $0,29\text{ }eV$. Da mesma forma em que foi fabricado o eletrólito, também ocorreu a sintetização da LSF utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini).

Com isso, para fabricar a amostra de interesse foram utilizadas as seguintes matérias-primas e solventes:

- Nitrato de Lantânio (III) hexahidratado com pureza de 99,99% ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), fabricante: Sigma-Aldrich;
- Nitrato de Ferro (III) nonahidratado com pureza acima de 98% ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), fabricante: Sigma-Aldrich;
- Nitrato de Estrôncio com pureza acima de 99% ($Sr(NO_3)_2$), fabricante: Sigma-Aldrich.
- Água destilada;
- Etilenoglicol (EG), fabricante: SPLAB;
- Ácido cítrico (AC), fabricante: SPLAB.
- Hidróxido de amônio (NH_4OH), fabricante: VETEC.

O material resultante, no formato de pó, foi depositado no suporte poroso pelo método de impregnação.

As análises de ATD/ATG, DRX, EDS e MEV também foram feitas para a LSF após o tratamento térmico e moagem. Também foi feita uma análise de DRX antes do tratamento térmico, para verificar as fases cristalinas presentes no material.

O fluxograma (Figura 18) mostra os procedimentos realizados para a fabricação e caracterização da LSF para o eletrodo catódico.

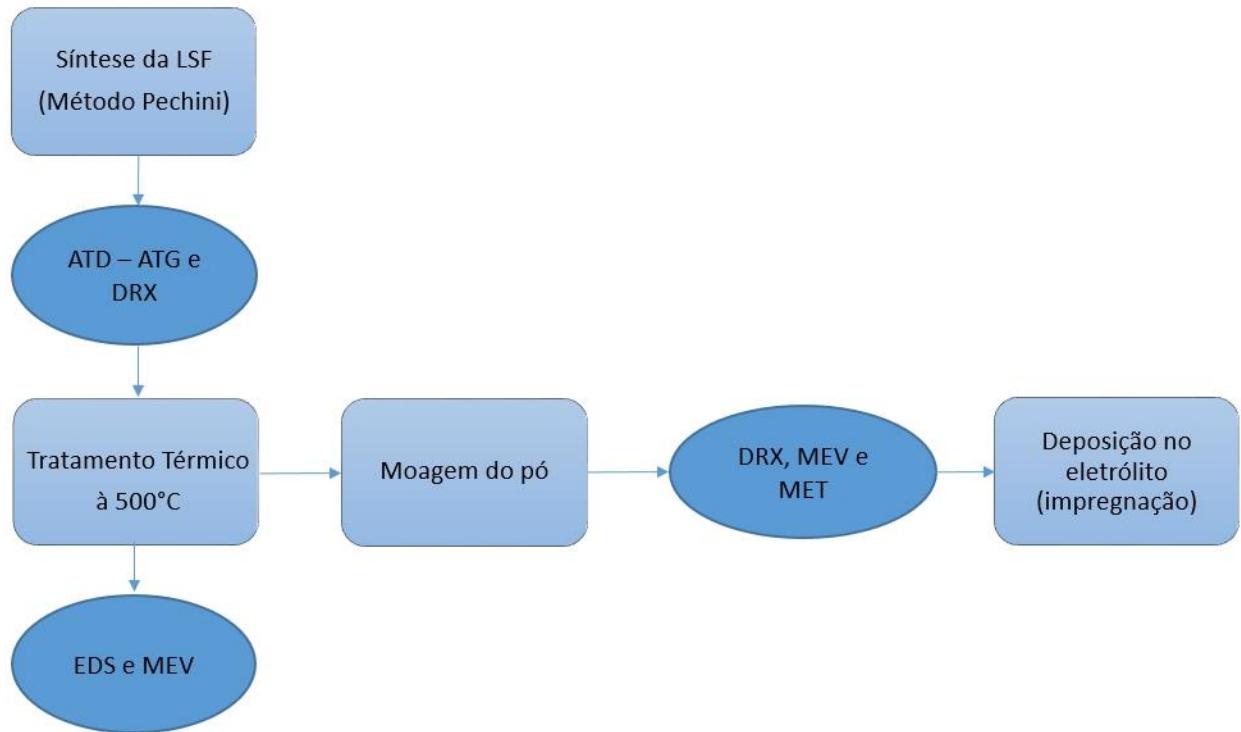


Figura 18. Fluxograma com a metodologia aplicada na fabricação e caracterização da LSF para o eletrodo do cátodo (Fonte: Autoria própria, 2023).

4.3 DEPOSIÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO NOS ELETRODOS

Para a deposição do material catalítico (cátodo e ânodo) foi utilizado o método de impregnação ou deposição gota a gota (Ruiz-Trejo et al., 2015). Para o eletrodo do ânodo foram misturados 5 mg de NiO com tratamento térmico à 500 °C, doados do trabalho de Rodrigues, (2019), em 5 ml de álcool etílico, usado para facilitar a dispersão no suporte poroso. A mistura foi mantida em um bêquer com agitação constante, o eletrólito sinterizado foi posicionado em uma placa Petri em cima de uma chapa de aquecimento, com o lado de maior espessura da camada de suporte poroso, e a solução foi depositada gota a gota com o auxílio de uma seringa. A chapa foi mantida em temperatura de 70 °C com o objetivo de evaporar o álcool etílico do material catalítico aplicado no eletrólito. O mesmo processo foi repetido para a deposição de material catalítico no lado do cátodo. No entanto, foram misturados 5mg da LSF e a aplicação foi feita do outro lado do eletrólito, com menor espessura da camada de suporte poroso. Posteriormente, foi realizada a cura da célula na mufla em 500 °C, por 3 horas, e resfriamento natural. A Figura 19 mostra o resultado obtido com a aplicação do material catalítico.



Figura 19. Eletrólito sinterizado com aplicação do material catalítico do lado do cátodo.

4.4 MONTAGEM DA CÉLULA UNITÁRIA

Durante o processo de montagem da célula, foram integrados contatos elétricos em ambas as superfícies do eletrólito. Essa ação foi realizada com o propósito de garantir a efetividade do contato entre a célula e a bancada de testes. Para alcançar esse objetivo, um fio auxiliar foi fixado por meio de placas de prata, estabelecendo uma conexão direta com o eletrólito nos lados do ânodo e cátodo, formando assim um conjunto tipo sanduíche com a célula. Esses fios foram subsequentemente conectados aos condutores do circuito externo. A Figura 20 mostra o contato elétrico utilizado e as células unitárias.

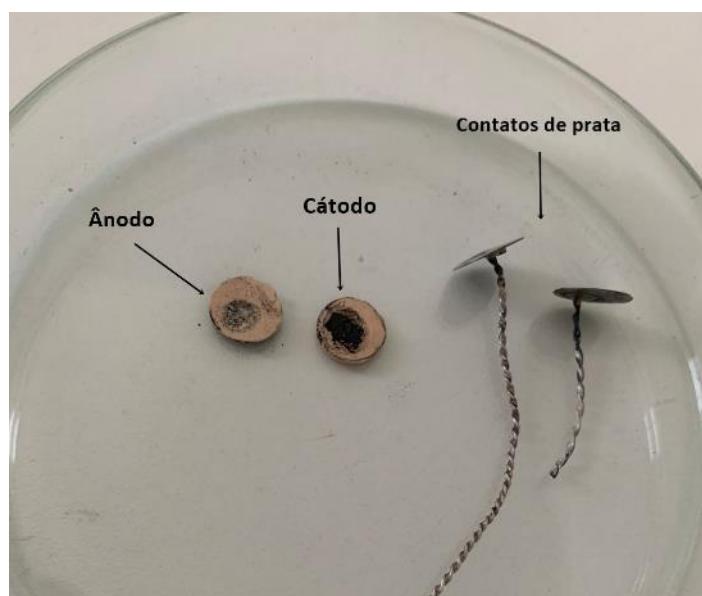


Figura 20. Células unitárias e contato elétrico utilizado.

A célula unitária já montada precisou ser disposta em um tubo reator de alumina que possui um elemento aquecedor interno para levar a SOFC até a temperatura de funcionamento (aproximadamente 400 °C utilizados neste trabalho). A resposta da célula foi monitorada com um multímetro digital de precisão DMM 4040 (Tektronix, Estados Unidos) para verificar seu funcionamento. A Figura 21 mostra a montagem experimental em bancada.

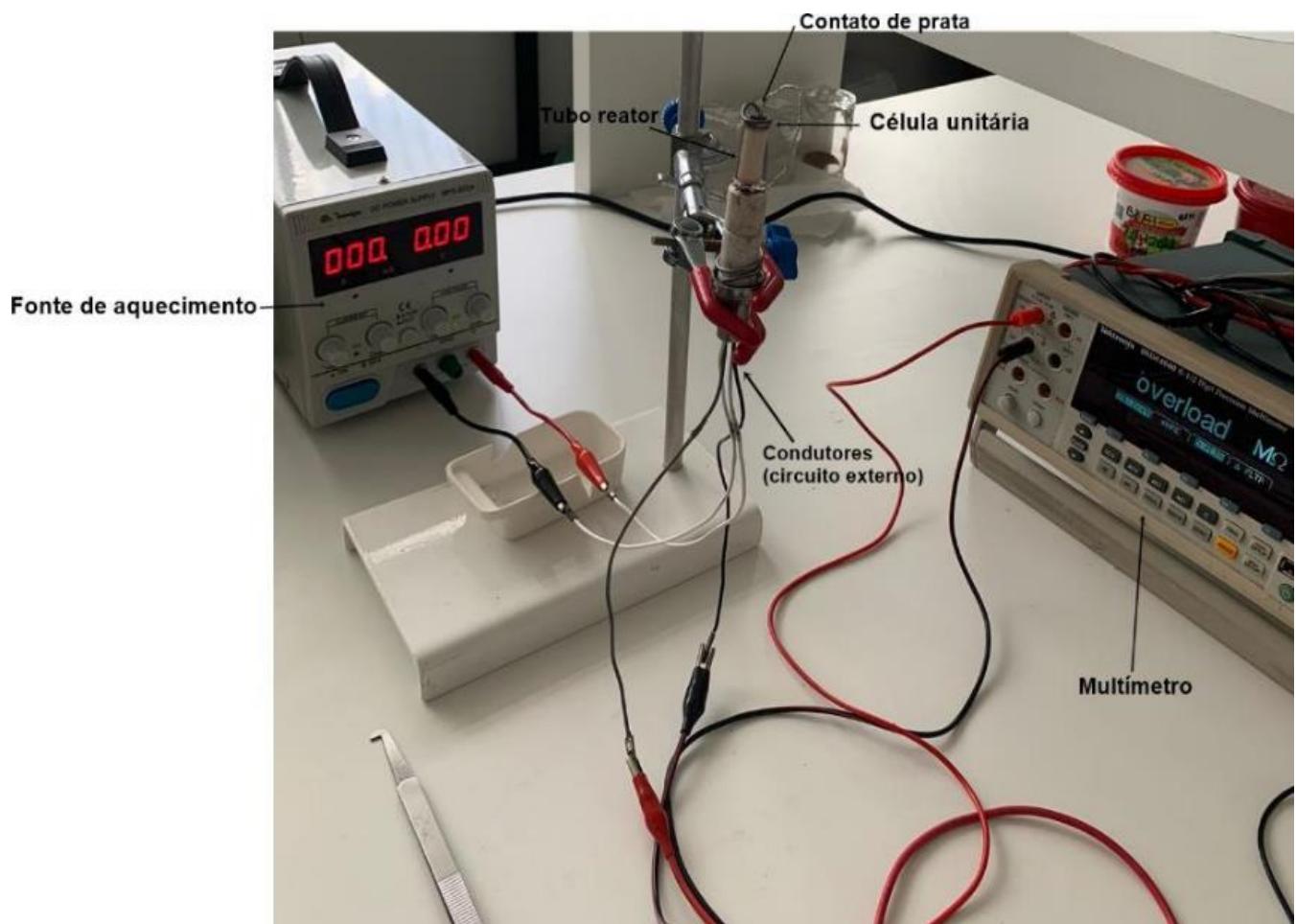


Figura 21. Disposição da montagem experimental da célula unitária em bancada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos da seguinte forma: caracterização (i) do óxido de cério dopado com gadolínio e samário para o eletrólito e (ii) da ferrita de lantânia dopado com estrôncio para o eletrodo catódico, (iii) caracterização estrutural e de desempenho elétrico do eletrólito sólido e (iv) caracterização da célula unitária.

5.1 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DO ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO NA FORMA DE PÓ

5.1.1 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

A Figura 22 apresenta o gráfico das curvas de ATD e ATG da amostra pré-calcinada obtida após o processo de síntese do óxido de cério dopado com gadolínio e samário, na qual é possível observar uma perda de massa considerável (aproximadamente 35%) durante toda a análise, até 800 °C, sugerindo a eliminação das partes orgânicas e materiais voláteis (nitratos, água, álcool e outros) até 150 °C. Além disso, a curva ATD permite verificar dois eventos exotérmicos, os quais podem estar associados a mudanças de fase de sólido amorfo para sólido cristalino no primeiro evento (310 °C), e o segundo pode estar associado a transformação de fase sólido-sólido (560 °C) (Muñoz M., 2013). Também é verificado um pico endotérmico em aproximadamente 100 °C que pode estar associado com a evaporação de materiais voláteis. Diante disto e considerando os resultados obtidos no trabalho de Cajas D. (2017), a temperatura escolhida para calcinação do pó foi de 500 °C.

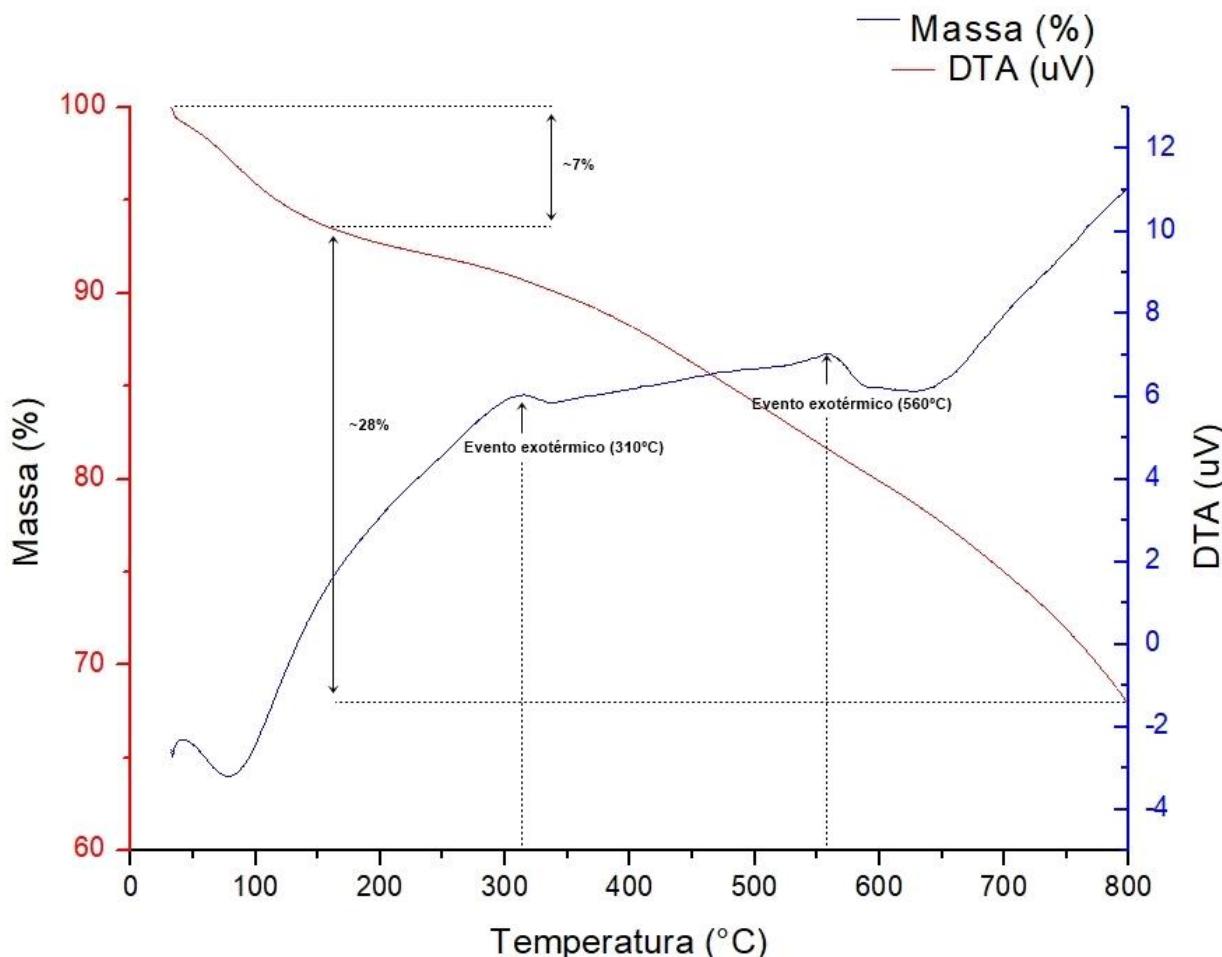


Figura 22. Curvas de ATD (curva azul) e ATG (curva vermelha) para o óxido de cério dopado com gadolínio e samário.

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

O DRX foi utilizado para identificar as fases cristalinas da amostra após a calcinação. Para a identificação das fases presentes e suas respectivas estruturas foi utilizado o banco de dados do software Crystallographica Search-Match, de 2004 (banco de dados de padrões de referência), fornecido pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Na Figura 23, pode-se observar a presença dos picos principais de difração pertencentes ao óxido de cério quando comparado com a literatura (Crystallographica, 2004). Os difratogramas do cério com seus diferentes dopantes apresentam sempre os mesmos picos de difração (Arakaki, 2010). Os picos principais encontrados estão sinalizados pelos seus respectivos planos cristalográficos (índices de Miller).

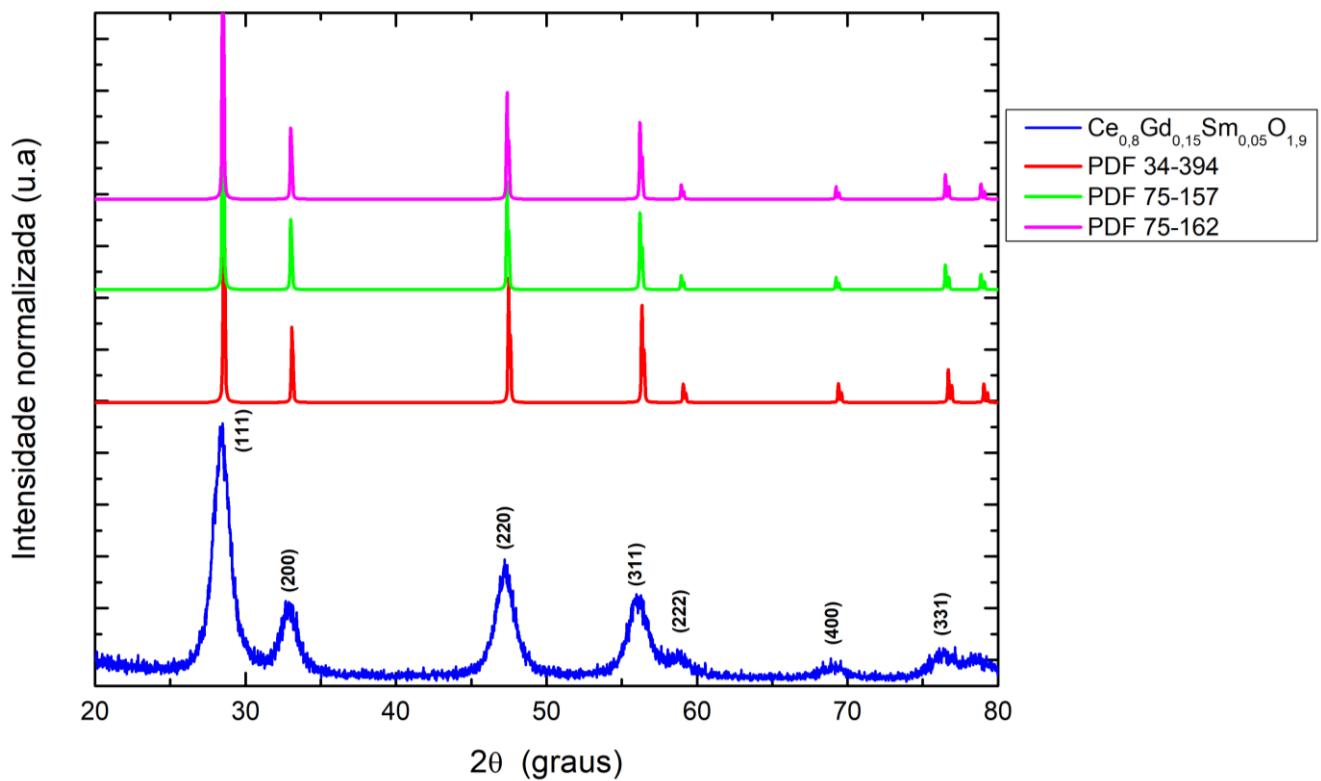


Figura 23. Difratogramas de raios X para o óxido de cério dopado e referência de estudo.

Foram identificadas as fases cristalinas de acordo com as referências: ICDD PDF 34-394 (óxido de cério puro), ICDD PDF 75-162 (óxido de cério dopado com gadolínio) e ICDD PDF 75-157 (óxido de cério dopado com samário) (Crystallographica, 2004). Com isso, notou-se a presença da estrutura do tipo CFC, característica fundamental para sua aplicação em SOFC, embora sejam observados pequenos deslocamentos (menos de 0,01 graus) nos picos de difração, causados pela substituição de átomos de cério pelos átomos de Sm^{3+} e Gd^{3+} (dopagem).

5.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A análise composicional, via EDS, foi realizada com o objetivo de verificar a presença dos elementos químicos provenientes da síntese do pó (Cério, Gadolínio e Samário), após o tratamento térmico, em regiões específicas, com resultados sugestivos de ausência de contaminantes durante o processo de síntese. Para o GdSm-CeO₂ foram obtidos resultados em duas regiões diferentes da amostra (Figura 24), indicando a sua composição química como mostram os espectros (Figuras 25 e 26) e tabelas (Tabelas 3 e 4) subsequentes.

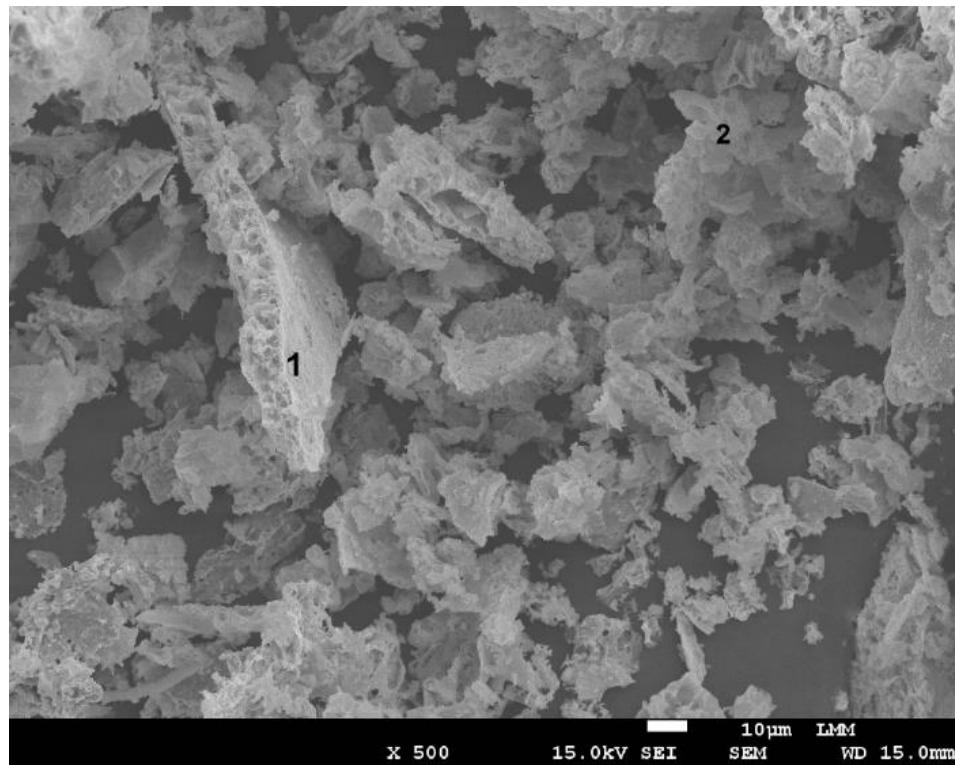


Figura 24. Micrografia obtida via MEV do óxido de cério dopado, antes da moagem, com as duas regiões específicas analisadas via EDS, ampliado 500x .

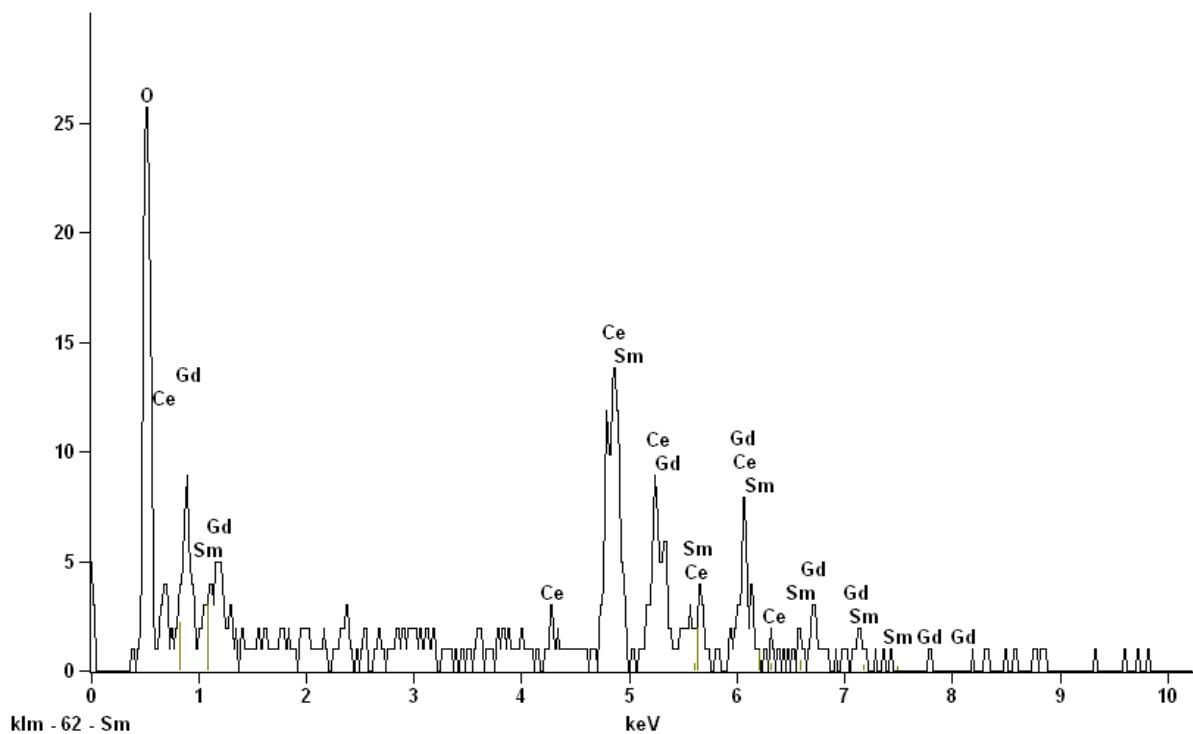
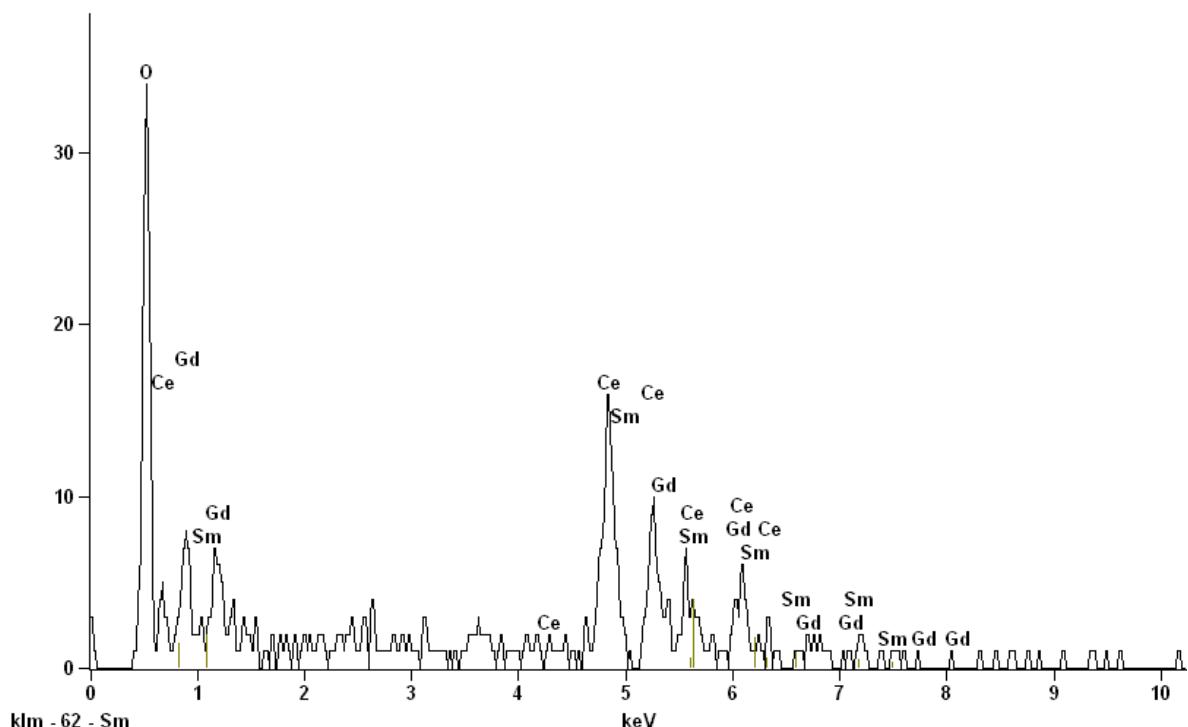


Figura 25. Espectros de EDS na região (1) do óxido de cério dopado.

Tabela 3. Composição química da amostra de óxido de cério dopado na região (1) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	170	12,96	57,69	O	12,96
Ce L	341	52,47	26,66	Ce	52,47
Sm L	0	0,00	0,00	Sm	0,00
Gd L	111	34,57	15,65	Gd	34,57
Total		100,00	100,00		100,00

**Figura 26.** Espectros de EDS na região (2) do óxido de cério dopado.**Tabela 4.** Composição química da amostra de óxido de cério dopado na região (2) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	220	16,11	63,52	O	16,11
Ce L	379	57,98	26,10	Ce	57,98
Sm L	0	0,00	0,00	Sm	0,00
Gd L	84	25,90	10,39	Gd	25,90
Total		100,00	100,00		100,00

É possível observar que nas duas regiões analisadas, para a amostra, a composição química relacionada indica que este é um método ótimo de preparação do óxido de cério dopado com gadolínio e samário, o qual manteve a composição final esperada, de acordo com os compostos utilizados. Observando as tabelas percebe-se que o percentual médio elementar composicional de cério foi de 55,2% e de gadolínio 30,2%, o elemento samário não teve sua composição percentual contabilizada, devido sua proporção estequiométrica ser pequena (5%) e a sensibilidade do equipamento não ser suficiente para quantificar, porém pode-se notar a presença desse elemento nos espectros obtidos.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para a amostra calcinada antes e depois da moagem, com o objetivo de verificar de forma qualitativa a estrutura e o grau de aglomeração das partículas na região de análise.

A Figura 27 apresenta a micrografia ampliada 1000x da amostra em estudo, antes da moagem, na qual observa-se tanto a parte superficial quanto a parte interna dos aglomerados, com tamanhos superiores a 10 µm.

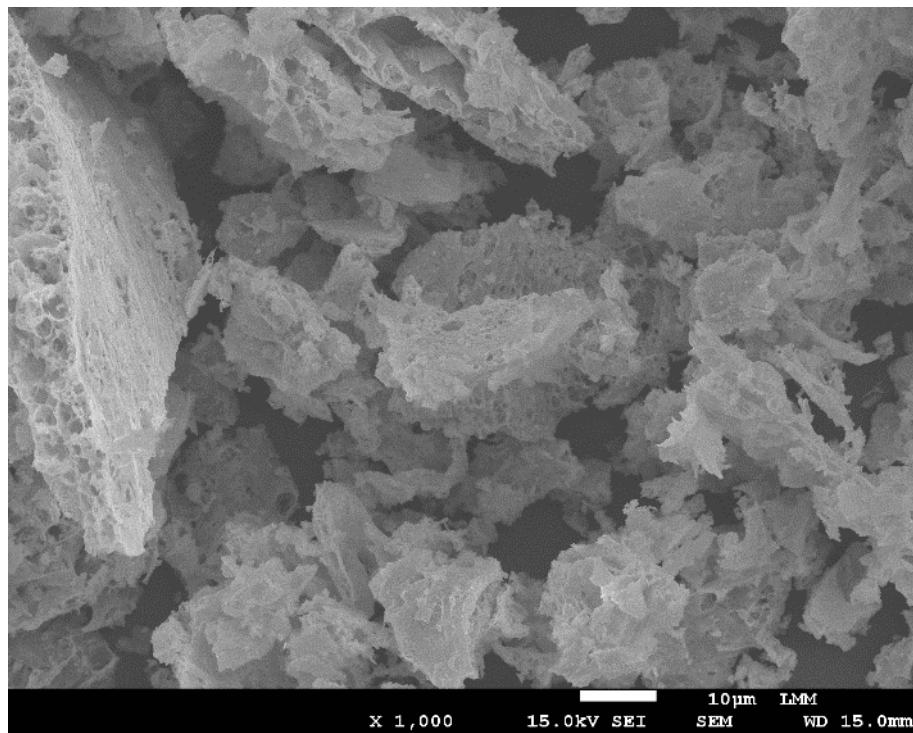


Figura 27. Micrografia obtida via MEV do óxido de cério dopado e tratado termicamente antes do processo de moagem, ampliado 1000x.

A avaliação do tamanho dos aglomerados torna-se pertinente, uma vez que é uma característica que influencia diretamente na densidade da amostra, sendo determinante nas propriedades do produto final (material pós sinterização). Os aglomerados apresentam interações fortes nos pescos que precisam de uma grande força de cisalhamento para serem quebradas (Ferkel e Hellwig, 1999). Por conseguinte, o processo de moagem do pó constitui uma etapa essencial, com o objetivo de diminuir consideravelmente o tamanho dos aglomerados e aumentar a densidade relativa da amostra. A Figura 28 apresenta a micrografia da amostra estudada após o processo de moagem, ampliado 1000x, onde observa-se a redução do tamanho dos aglomerados.

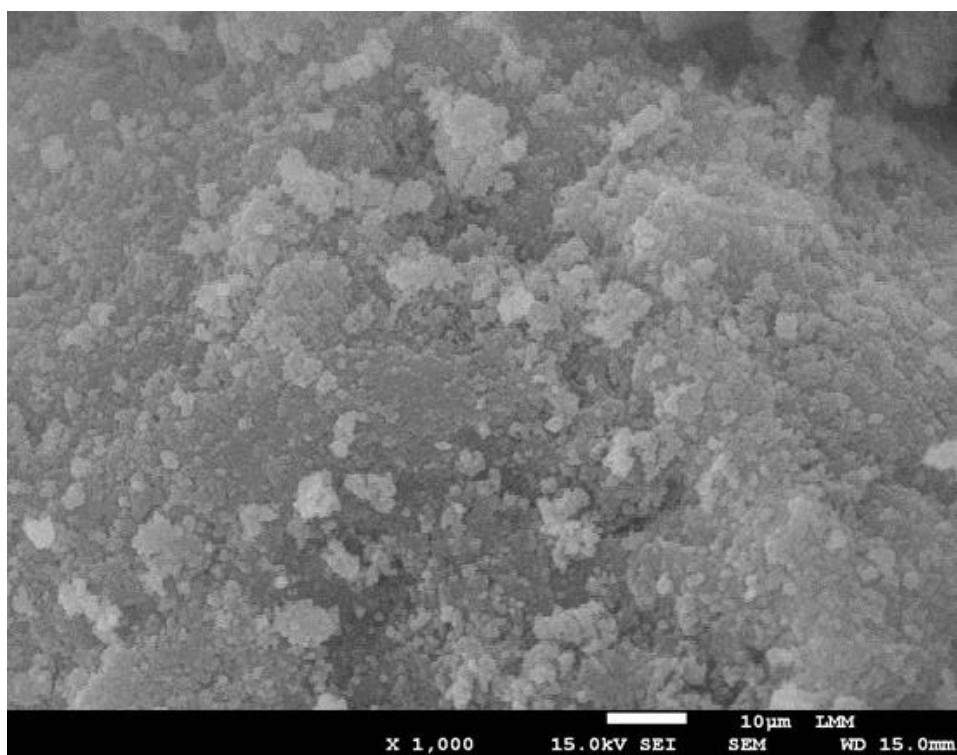


Figura 28. Micrografia obtida via MEV do óxido de cério dopado e tratado termicamente depois do processo de moagem, ampliado 1000x.

5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A MET foi utilizada para analisar as características do óxido de cério dopado e tratado termicamente, com o objetivo de avaliar o tamanho e formato das partículas.

Na micrografia apresentada na Figura 29 é possível visualizar partículas agregadas, em formatos elípticos e, quase-esféricos, com distribuição de tamanhos menores que 100 nm. O efeito de agregação das partículas pode ser explicado em função de suas propriedades elétricas e compostionais, com tendência a este comportamento.

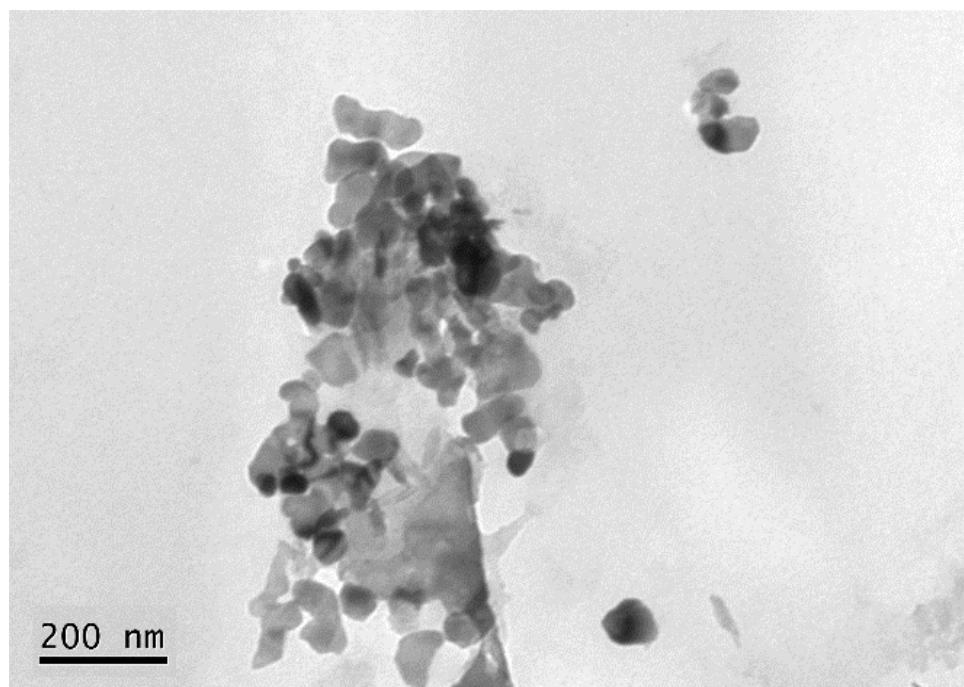


Figura 29. Micrografia obtida via MET do óxido de cério dopado e tratado termicamente, depois do processo de moagem, ampliado 15000x.

5.2 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DA FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO NA FORMA DE PÓ

5.2.1 Análise Térmica Diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

A Figura 30 apresenta o gráfico das curvas de ATD e ATG para a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF), na qual é possível observar que a perda de massa não foi significativa (menor que 2%) até a temperatura final de análise, 800 °C. Isso sugere que no processo de síntese e pré-calcinação (300 °C) os materiais orgânicos e voláteis foram eliminados. A curva de ATD não evidenciou a presença de eventos endotérmicos ou exotérmicos, sugerindo que o material é estável na faixa de temperatura estudada. Por conseguinte, levando em consideração os resultados desta análise e os resultados obtidos por Paiva (2020), optou-se por realizar a calcinação na temperatura de 500 °C, temperatura igual à da amostra de óxido de cério dopado com gadolínio e samário.

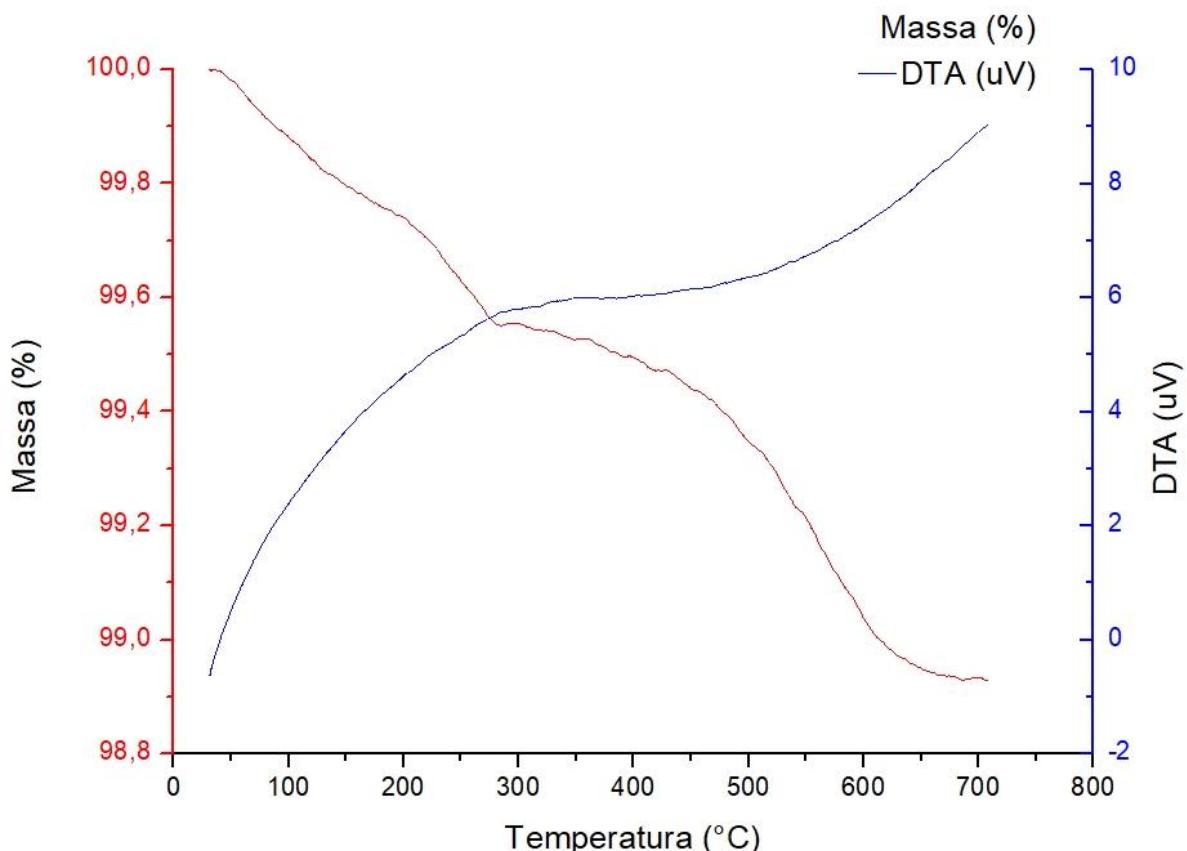


Figura 30. Curvas de ATD (curva azul) e ATG (curva vermelha) para a ferrita de lantânio dopada com estrôncio.

5.2.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 31 apresenta os difratogramas para a amostra da LSF antes (em azul) e depois (em vermelho) do tratamento térmico à 500 °C. No resultado é possível verificar que antes do tratamento térmico o material já é cristalino, ou seja, o padrão de difração da LSF não sofre alteração em função do tratamento térmico. Comparando os difratogramas com a literatura foi possível identificar picos referentes a presença de fases cristalinas secundárias (impurezas), advindas de elementos como o lantânia (La) (ICDD PDF 65-7671) com fase cristalina hexagonal, o estrôncio (Sr) (ICDD PDF 1-574) com fase cristalina cúbica de face centrada e o óxido de ferro III (Fe_2O_3) (ICDD PDF 39-1346) com fase cristalina cúbica (Crystallographica, 2004).

É possível identificar também uma estrutura cristalina majoritária do tipo perovskita (ICCD PDF 82-1961) que representa exatamente a composição química $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$ da amostra estudada. Quando a valência geral dos cátions A e B da estrutura perovskita é menor que 6, como acontece na LSF quando Sr^{2+} substitui La^{3+} , ocorre a formação de uma vacância na rede de oxigênio, característica fundamental para aplicação da LSF como cátodo (Boukamp, 2003).

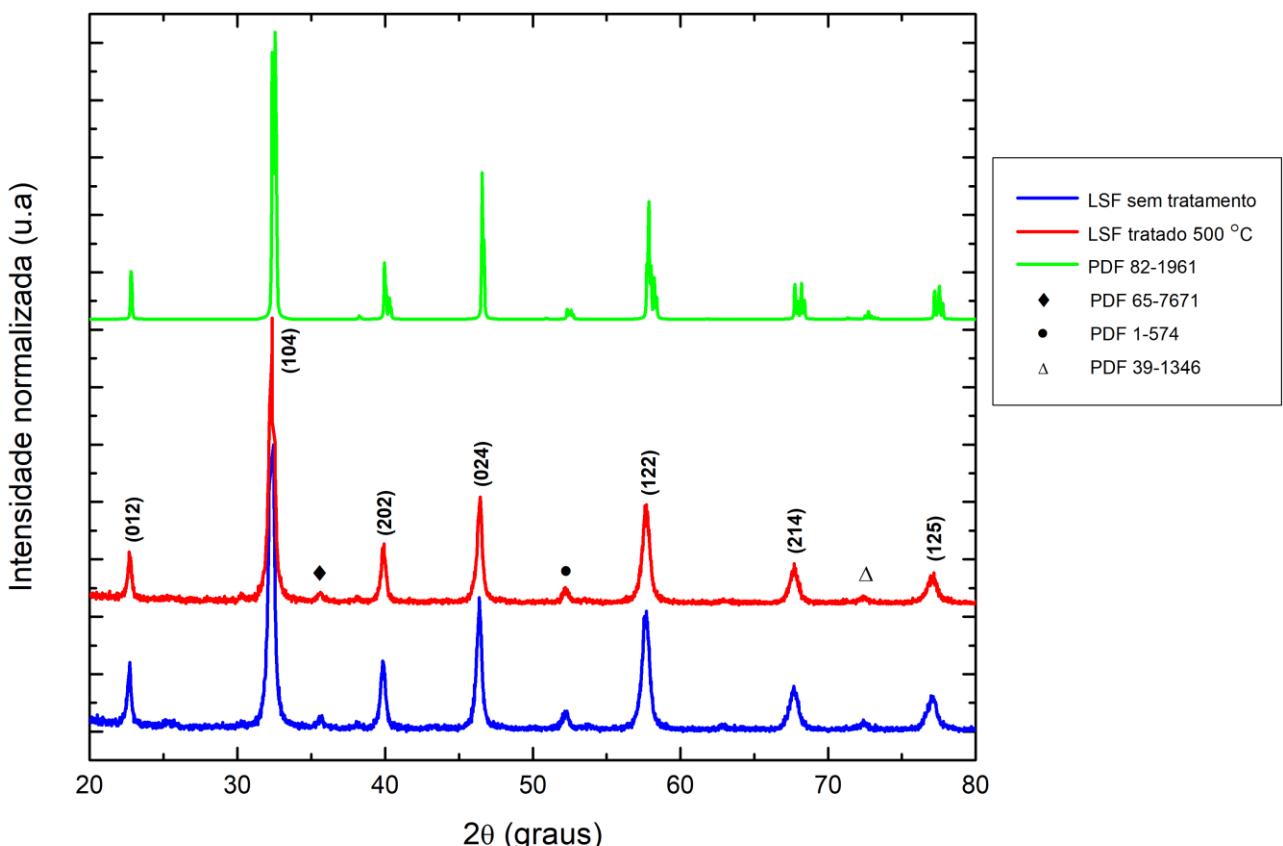


Figura 31. Difratogramas de raios X para a LSF e referência de estudo.

5.2.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A análise composicional, via EDS, foi realizada para a LSF da mesma maneira que para o óxido de cério dopado, com o intuito de identificar os elementos químicos provenientes da síntese do pó (Ferro, Lantânio e Estrôncio), em regiões específicas, com resultados sugestivos de ausência de contaminantes durante a síntese. A Figura 32 mostra as duas regiões de análise, das quais os espectros (Figuras 33 e 34) e tabelas (Tabelas 5 e 6) foram obtidos, indicando a composição química da amostra de LSF.

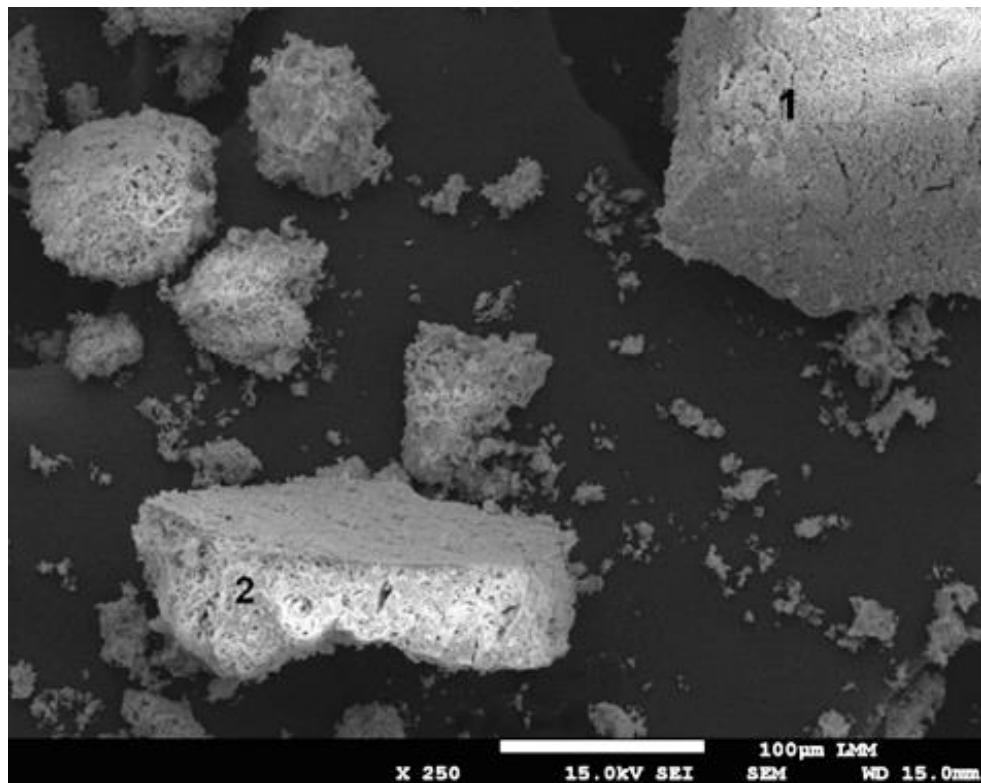


Figura 32. Micrografia obtida via MEV da LSF, antes da moagem, com as duas regiões específicas analisadas via EDS, ampliado 250x.

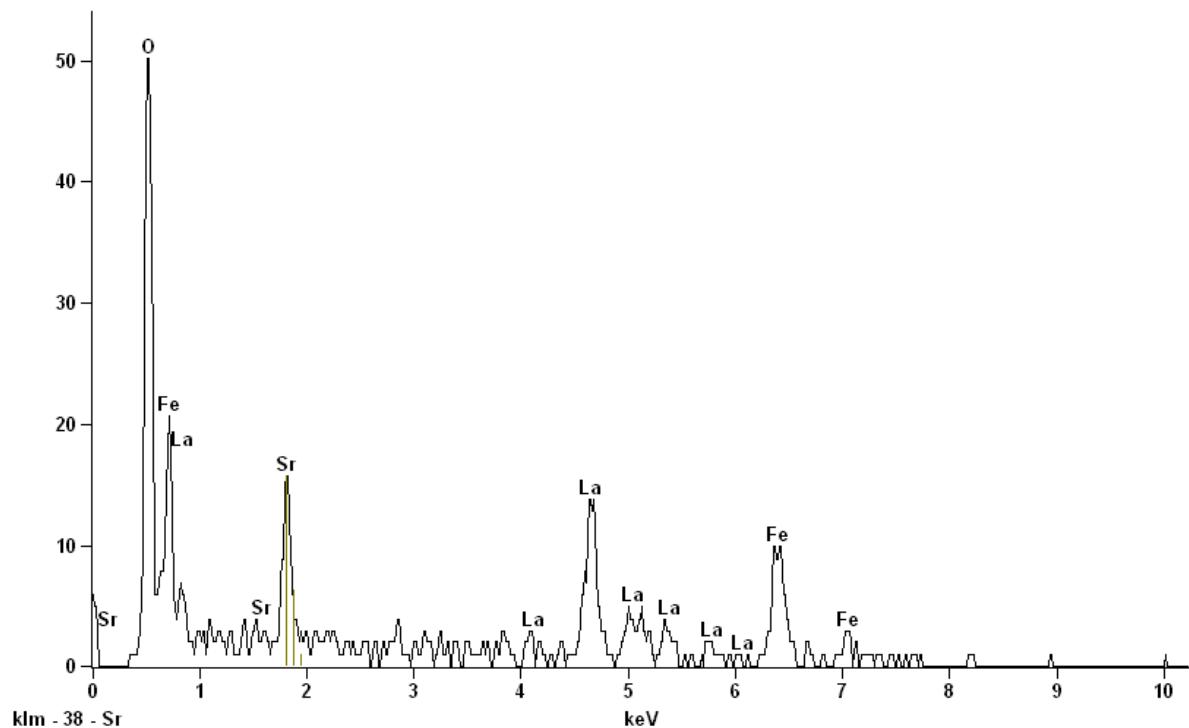


Figura 33. Espectros de EDS na região (1) da LSF.

Tabela 5. Composição química da amostra da LSF na região (1) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	318	23,54	61,44	O	23,54
Fe K	139	30,55	22,84	Fe	30,55
Sr L	131	10,92	5,20	Sr	10,92
La L	273	35,00	10,52	La	35,00
Total		100,00	100,00		100,00

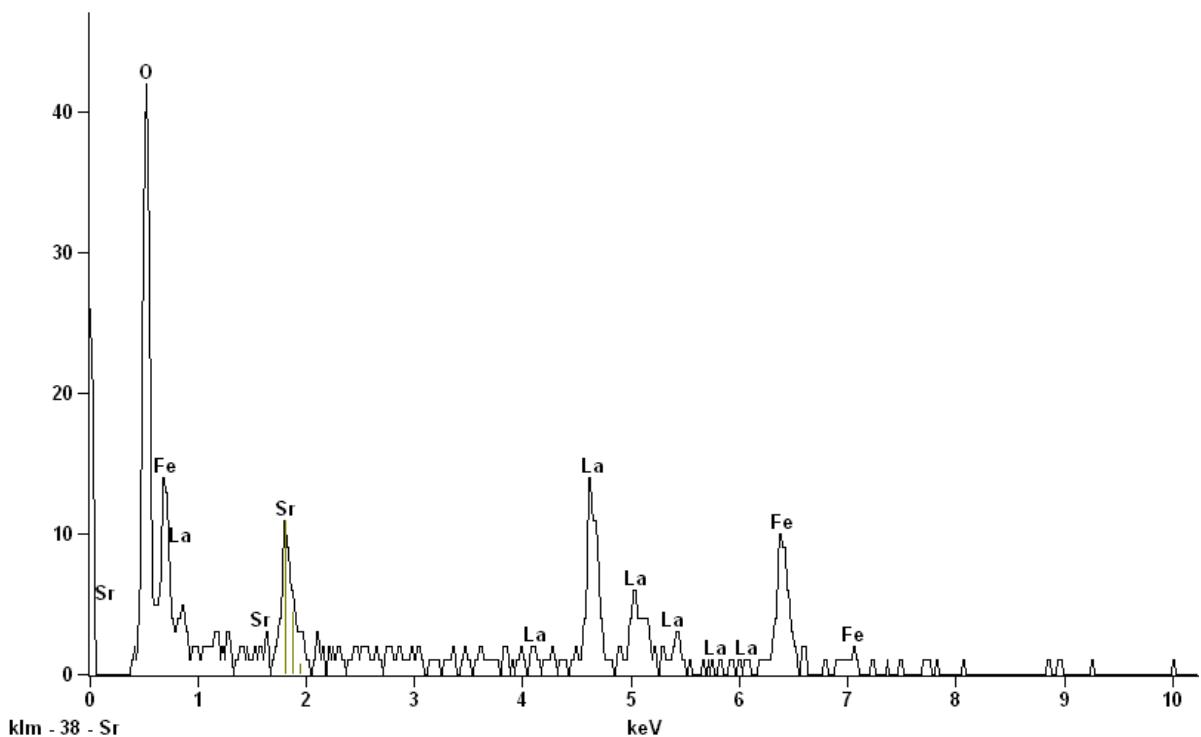


Figura 34. Espectros de EDS na região (2) da LSF.

Tabela 6. Composição química da amostra da LSF na região (2) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	238	21,49	57,17	O	21,49
Fe K	139	36,95	28,17	Fe	36,95
Sr L	106	10,71	5,20	Sr	10,71
La L	199	30,85	9,46	La	30,85
Total		100,00	100,00		100,00

Com os resultados do EDS é possível verificar que o resultado da síntese do pó da LSF foi satisfatório e não há indicativo da presença de contaminantes. Pode-se observar pelas tabelas que, o percentual médio elementar composicional de ferro foi de 33,75%, o de lantâncio 32,9% e de estrôncio 10,81%, estando de acordo com a composição final esperada.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV foram adquiridas para observar os aglomerados do pó da LSF tratado termicamente, antes e depois da moagem, com o objetivo de avaliar as modificações morfológicas provocadas pelo processo de moagem, visando a redução

dos aglomerados para sua aplicação como eletrodo catódico. A Figura 35 mostra esse comparativo obtido antes e depois do processo, reiterando a importância desta etapa.

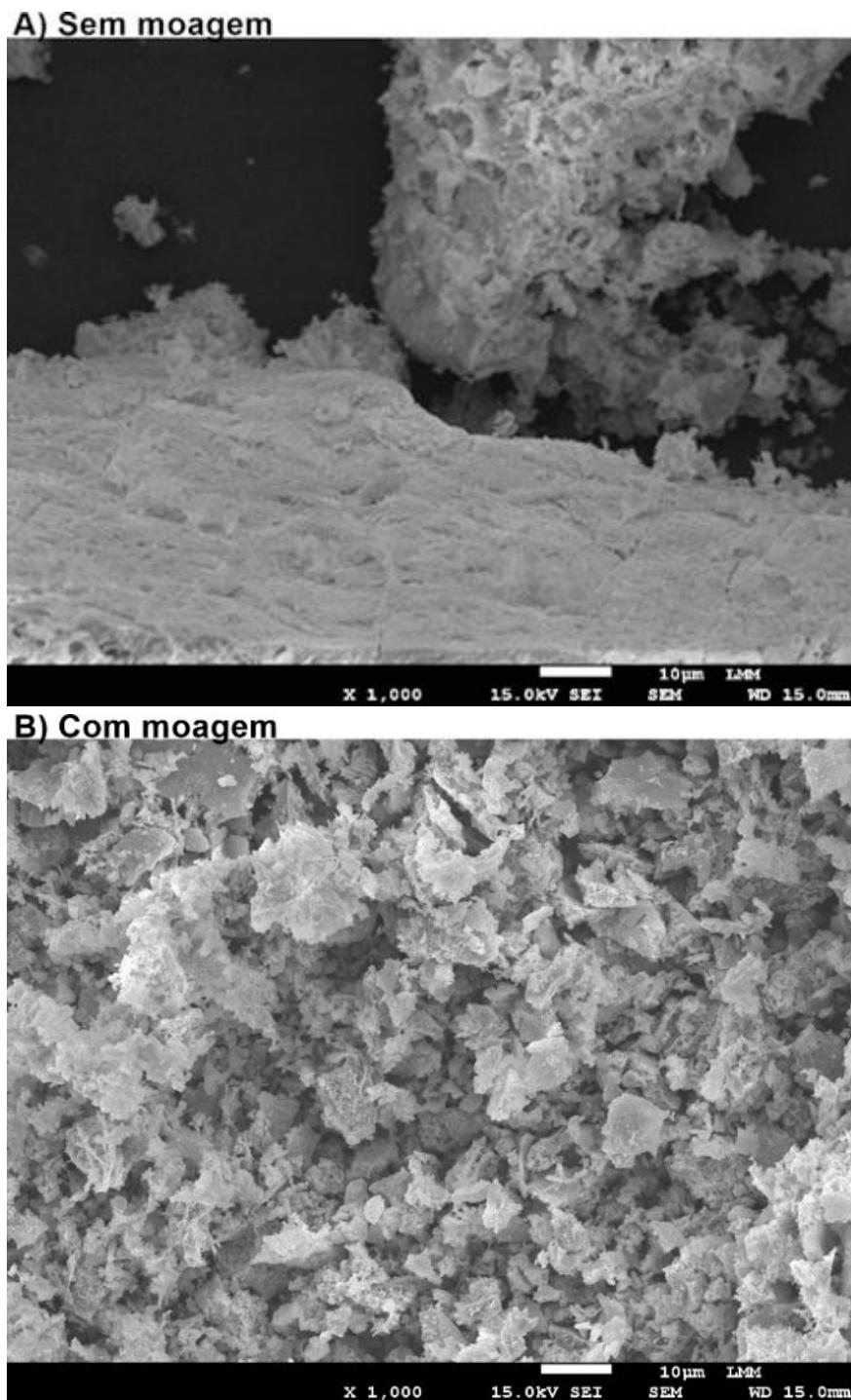


Figura 35. Micrografia obtida via MEV da LSF (a) antes do processo de moagem e (b) depois do processo de moagem, ampliado 1000x.

5.3 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DO ELETRÓLITO SÓLIDO

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para o eletrólito sólido sinterizado, a análise de MEV foi realizada com o objetivo de quantificar o tamanho do grão, avaliar qualitativamente a porosidade, visualizar o suporte poroso (região de tripla fase) e verificar a impregnação do material catalítico.

No corpo de prova sinterizado foram realizadas micrografias da superfície para analisar a porosidade do eletrólito, sua morfologia e quantificar o tamanho médio dos grãos. A Figura 36 mostra uma micrografia representativa com ampliação de 5000x.

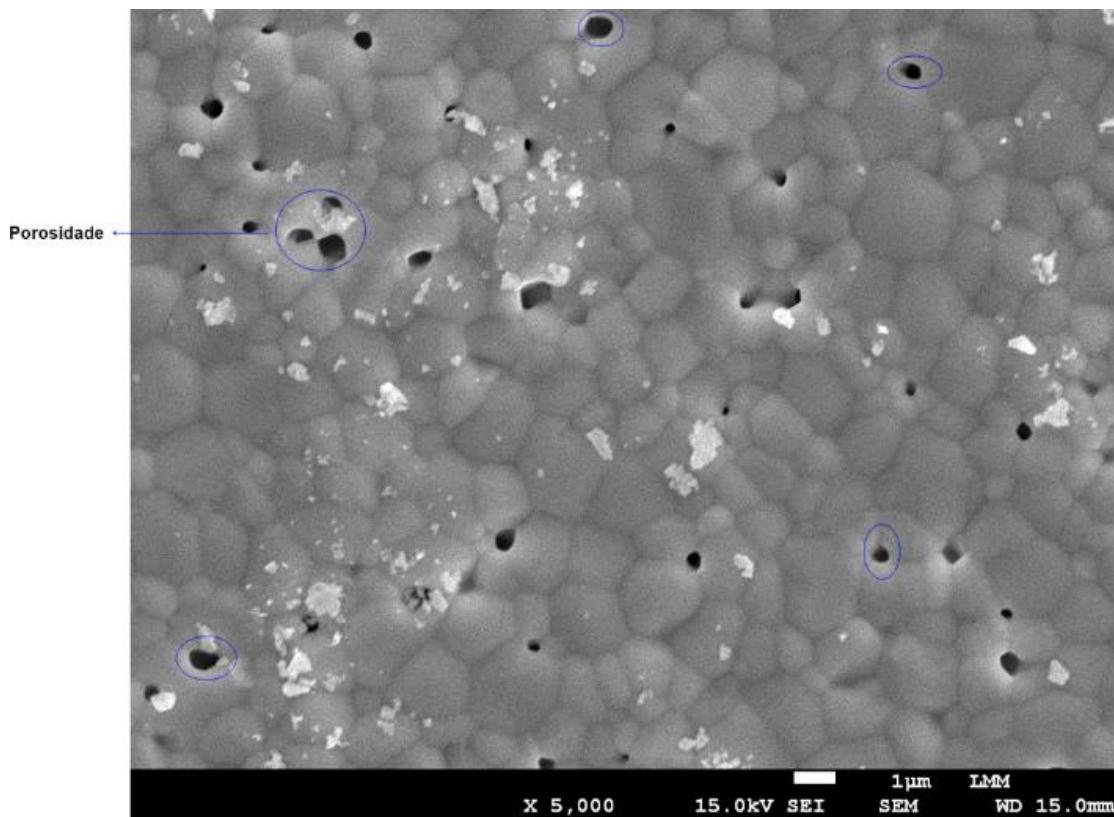


Figura 36. Micrografia obtida via MEV com vista superior do eletrólito sólido sinterizado de óxido de cério dopado com gadolínio e samário, ampliado 5000x.

Na micrografia é observado a presença de grãos equiaxiais em toda extensão superficial e que o elétrolito sólido, mesmo sinterizado, apresenta uma certa porosidade aparente, formada principalmente nas regiões de contornos de grão e nos pontos triplos. O tamanho médio dos grãos foi calculado usando o método de interceptação linear média a partir dos grãos contabilizados na Figura 36 com a utilização do software ImageJ (Dias, 2008). A representação gráfica na Figura 37

ilustra o histograma resultante da análise estatística sobre a distribuição do tamanho dos grãos, revelando um tamanho médio de $1,367 \mu\text{m}$, acompanhada por um desvio padrão de $0,38 \mu\text{m}$.

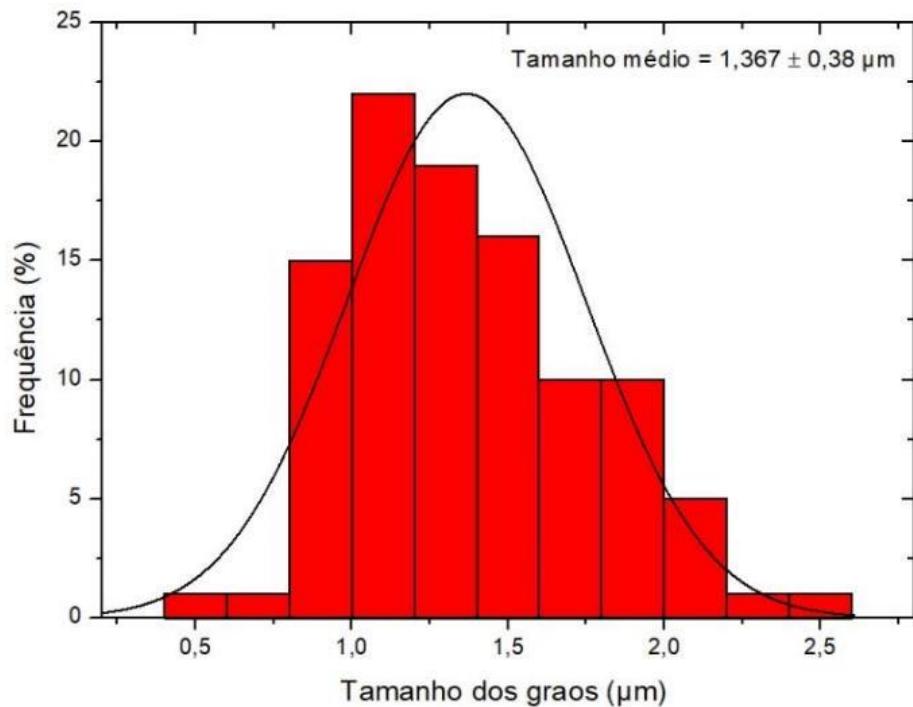


Figura 37. Histograma da distribuição do tamanho dos grãos para o eletrólito sólido sinterizado do óxido de cério dopado.

5.3.2 Desempenho elétrico (condutividade) do eletrólito sólido

Na Figura 38, são apresentados os resultados da condutividade do eletrólito sólido em relação à temperatura, evidenciando um comportamento termicamente ativado. Isso implica que, à medida que a temperatura de ensaio aumenta, a condutividade do eletrólito também aumenta. Observam-se aumentos mais significativos de condutividade a partir de 350°C . Além disso, é perceptível uma redução do comportamento resistivo da amostra conforme a temperatura aumenta, fenômeno que pode ser atribuído ao aumento na cinética dos íons de oxigênio através do eletrólito (Lima, 2016).

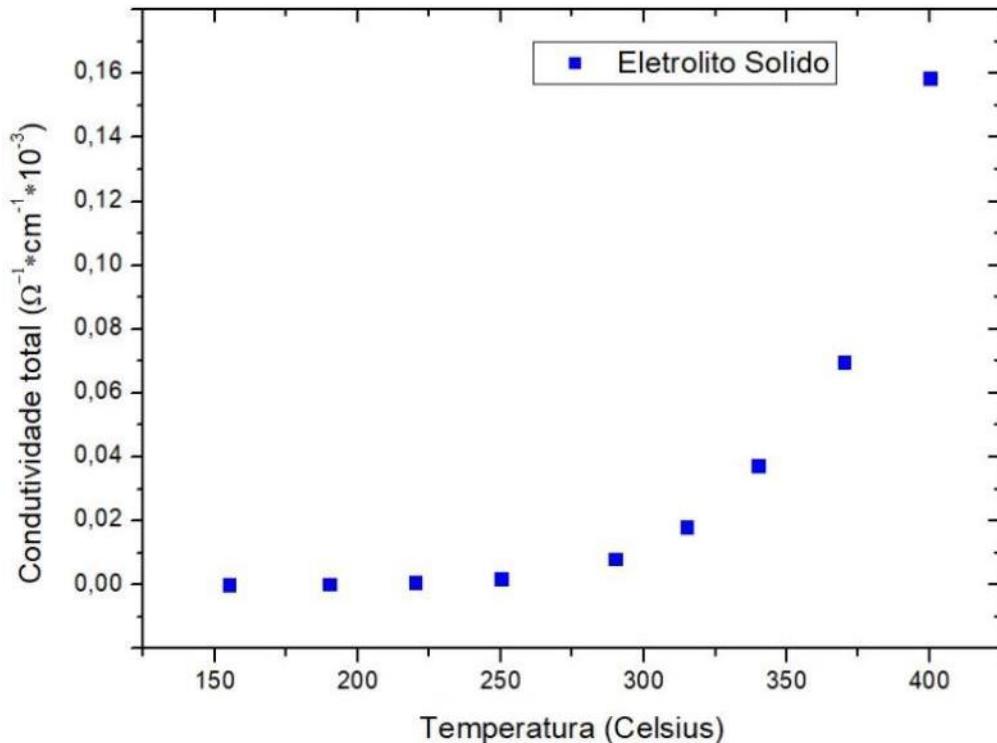


Figura 38. Condutividade elétrica total do eletrólito sólido.

A Figura 39 exibe o resultado do gráfico que representa a equação de Arrhenius, apresentando uma linha na qual seu coeficiente angular está diretamente correlacionado com a energia de ativação (E_a) associada ao processo de condução. (Doyle, 2017).

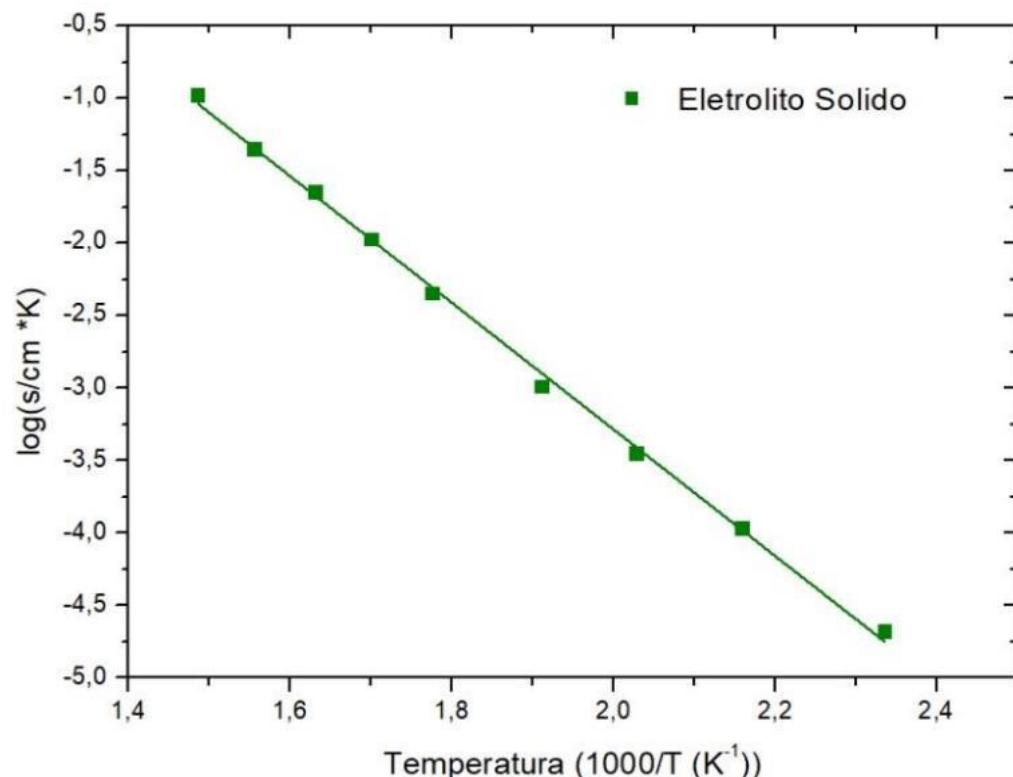


Figura 39. Gráfico cuja reta representa a equação de Ahrrenius do eletrólito sólido.

O gráfico representativo da equação de Arrhenius revelou uma inclinação linear ao longo do intervalo de temperatura estudado, indicando um comportamento sem desvios. Esse padrão permitiu a obtenção do resultado para a energia de ativação do eletrólito sólido, que foi de 0,91 eV. Em comparação com os resultados de 1,1 eV identificado no trabalho de Winck (2015) e 1,2 eV encontrado no trabalho de Cajas D. (2017), notou-se que o corpo de prova demandou uma energia de ativação menor para iniciar a condução, o que representa um aspecto positivo para o desempenho da célula. O padrão de aumento da condutividade em função da temperatura, quando contrastado com os resultados obtidos nos estudos de Cajas D. (2017) e Sampaio (2016), apresentou certa similaridade, sugerindo que a fabricação do eletrólito atendeu aos requisitos necessários para operação em uma SOFC.

Através da extração dos dados de condutividade utilizando o método de ajuste linear do gráfico representativo da equação de Arrhenius, realizado pelo software *Origin*, para as temperaturas de 500, 550 e 600 °C (faixa de temperatura de operação da SOFC), foi gerado o gráfico apresentado na Figura 40, juntamente com os valores de condutividade mencionados na Tabela 7.

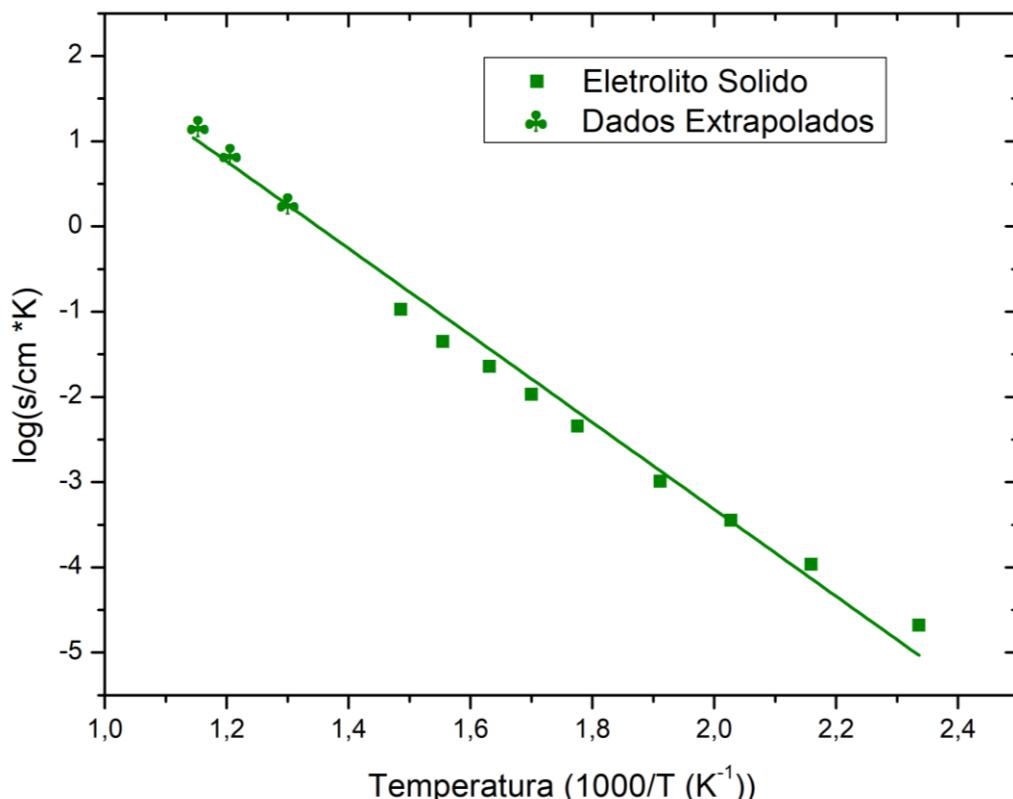


Figura 40. Gráfico representativo da equação de Arrhenius do eletrólito sólido com dados de temperatura extrapolados.

Tabela 7. Resultados de condutividade total do eletrólito sólido para dados de temperatura extrapolados.

Eletrólito Sólido ($Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}O_{1,9}$)				
Temperatura (°C)	400	500	550	600
Condutividade ($10^{-3}\Omega^{-1} * cm^{-1}$)	0,158	2,48	9,90	39,60

Comparando o resultado de condutividade obtido para a temperatura extrapolada de 600 °C verifica-se que no trabalho de Cajas D. (2017) este resultado foi de $1,078 * 10^{-2} \Omega^{-1} * cm^{-1}$ enquanto que no presente trabalho a condutividade foi de $3,960 * 10^{-2} \Omega^{-1} * cm^{-1}$. Dessa forma, é sugerido que esse eletrólito sólido tenha uma boa performance para aplicação na SOFC.

5.4 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES PARA A CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA

5.4.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

Para o eletrólito sólido, a análise de EDS também foi realizada para identificar a composição de Cério, Samário, Gadolínio, Ferro, Lantânia, Estrôncio e Níquel e eventual presença dos elementos químicos indesejáveis após a aplicação do suporte poroso e a impregnação dos materiais catalíticos. As figuras a seguir apresentam os resultados derivados da análise de duas regiões específicas (Figura 41), correspondentes a: (A) superfície do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso (Figuras 42 e 43); (B) superfície do eletrólito sólido com suporte poroso e eletrodo catódico impregnado (Figuras 44 e 45); (C) superfície do eletrólito sólido com suporte poroso e eletrodo anódico impregnado (Figuras 46 e 47).

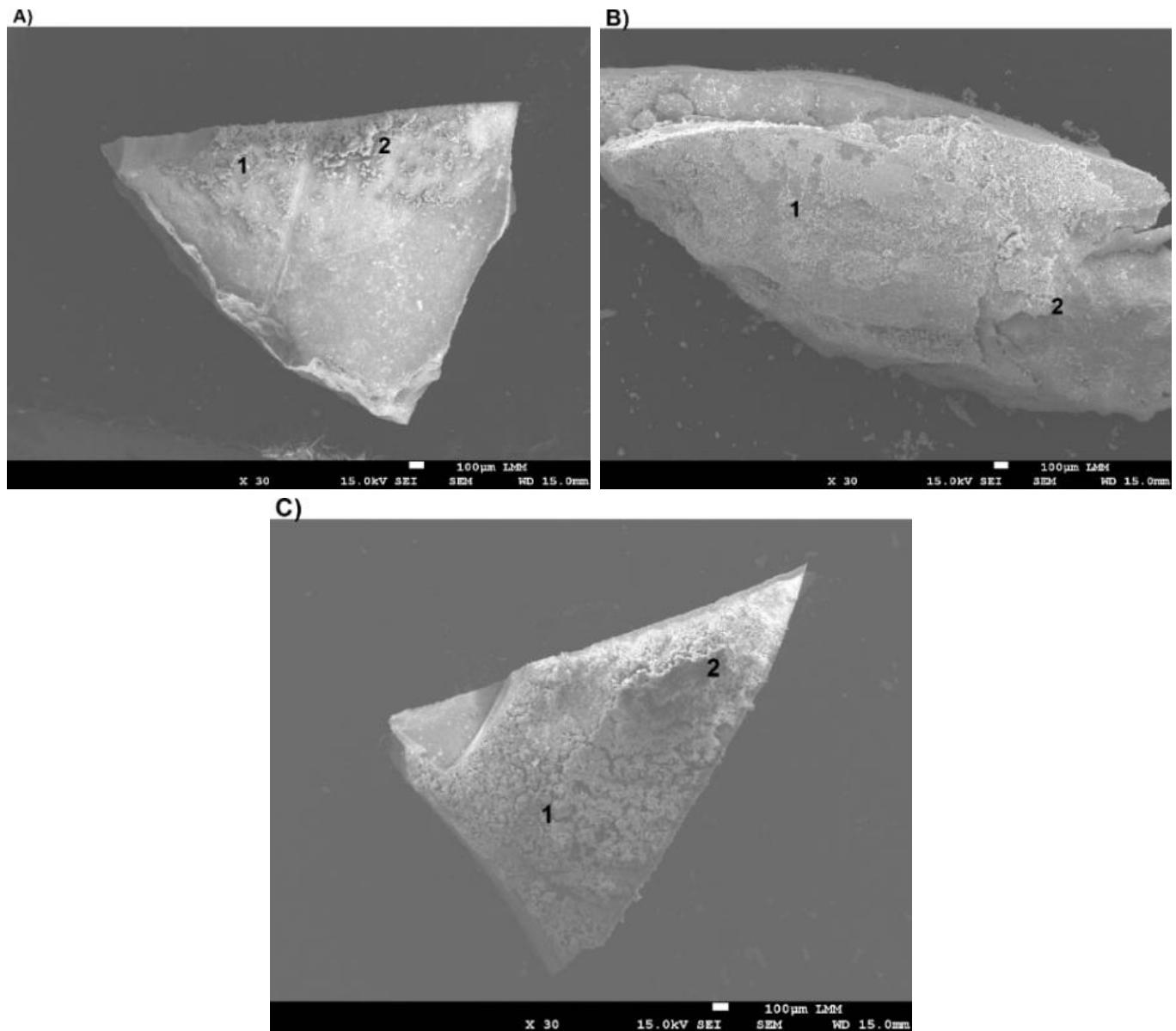


Figura 41. Micrografias obtidas via MEV do eletrólito sólido com aplicação: **(a)** do suporte poroso; **(b)** do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo; **(c)** do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo, ampliadas 30x.

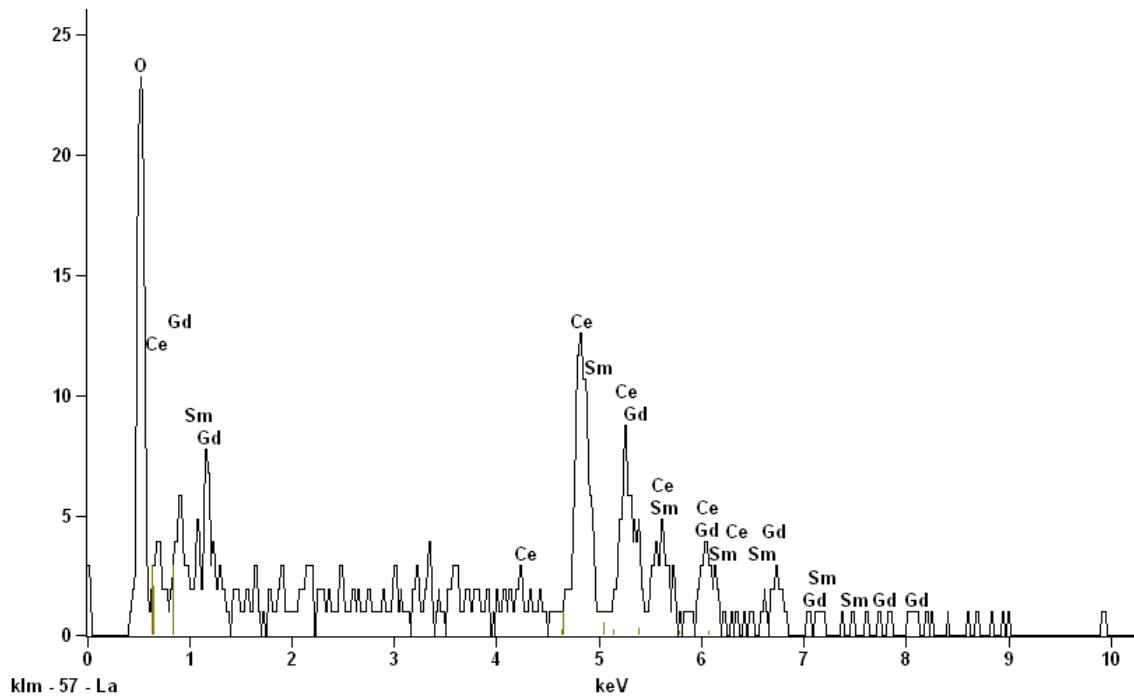


Figura 42. Espectros de EDS na região (1) da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso (correspondente à Figura 40 A).

Tabela 8. Composição química da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso na região (1) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	149	11,24	53,68	O	11,24
Ce L	348	52,51	28,63	Ce	52,51
Sm L	16	3,80	1,93	Sm	3,80
Gd L	107	32,45	15,76	Gd	32,45
Total		100,00	100,00		100,00

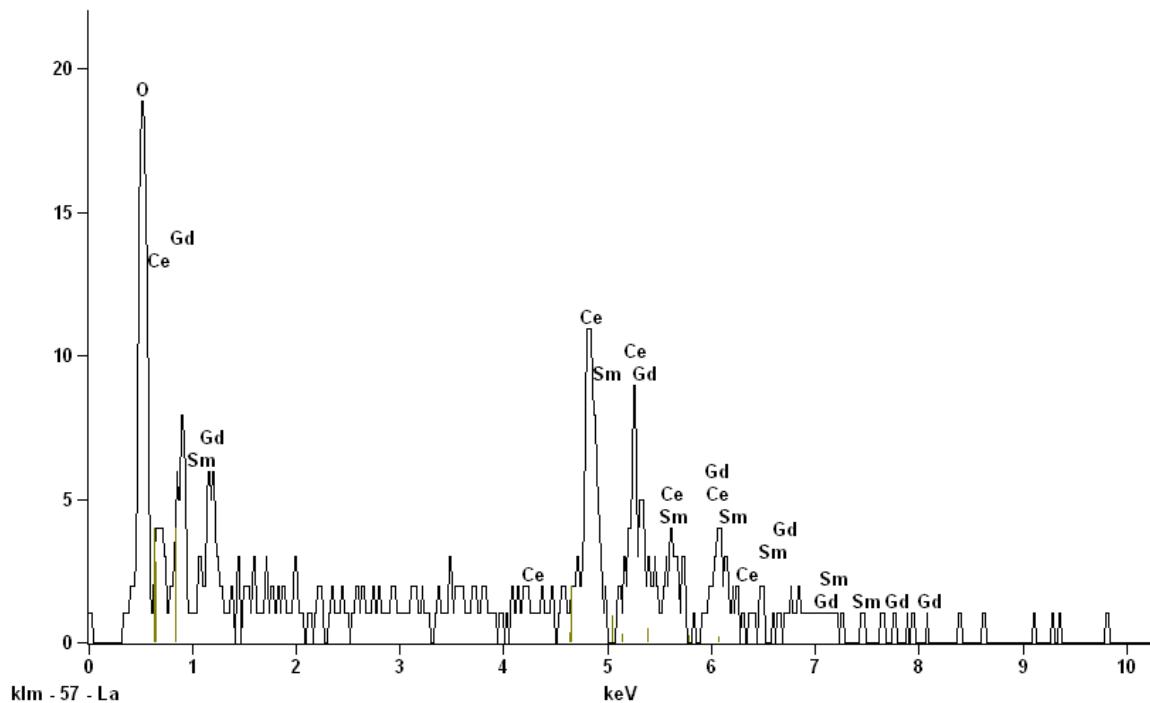


Figura 43. Espectros de EDS na região (2) da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso (correspondente à Figura 40 A).

Tabela 9. Composição química da amostra do eletrólito sólido com aplicação do suporte poroso na região (2) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	141	14,43	60,45	O	14,43
Ce L	266	56,25	26,90	Ce	56,25
Sm L	24	7,97	3,55	Sm	7,97
Gd L	50	21,35	9,10	Gd	21,35
Total		100,00	100,00		100,00

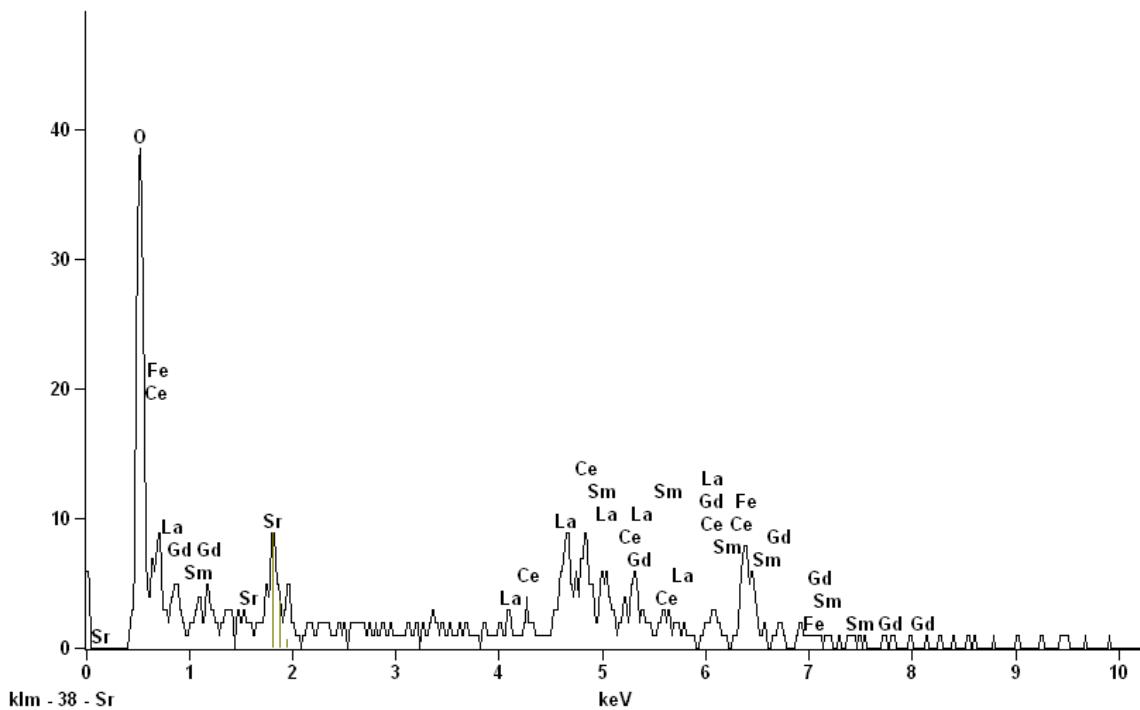


Figura 44. Espectros de EDS na região (1) da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo (correspondente à Figura 40 B).

Tabela 10. Composição química da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo na região (1) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	248	13,81	50,66	O	13,81
Fe K	131	20,42	21,46	Fe	20,42
Sr L	59	4,00	2,68	Sr	4,00
La L	219	20,03	8,47	La	20,03
Ce L	201	24,15	10,12	Ce	24,15
Sm L	16	3,13	1,22	Sm	3,13
Gd L	59	14,47	5,40	Gd	14,47
Total		100,00	100		100,00

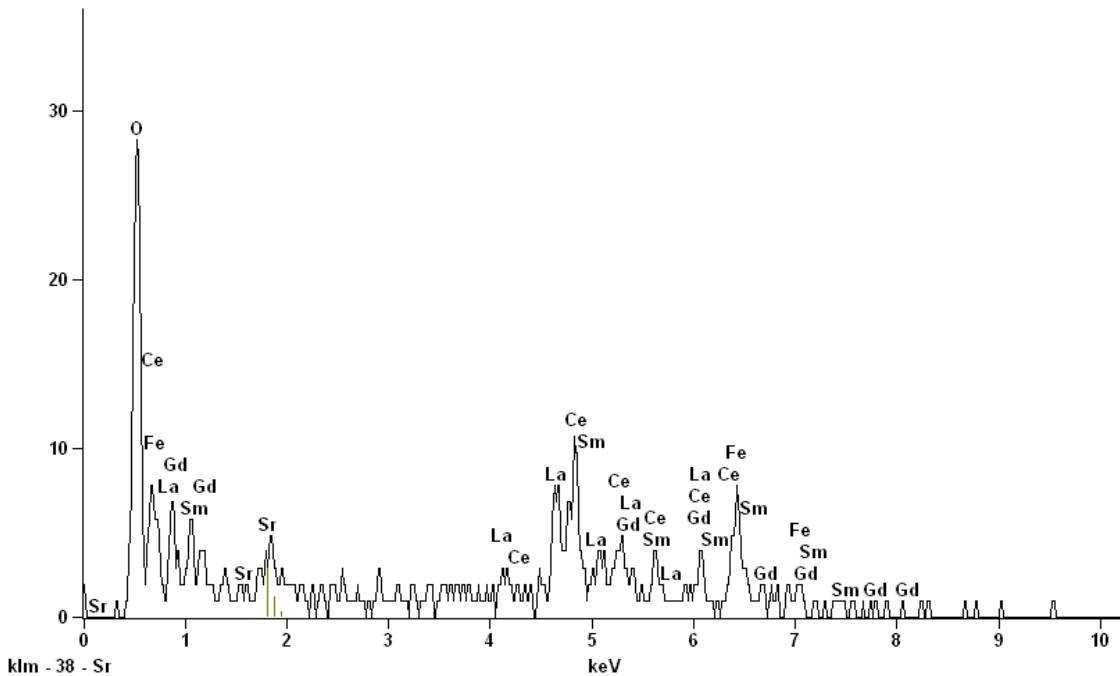


Figura 45. Espectros de EDS na região (2) da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo (correspondente à Figura 40 B).

Tabela 11. Composição química da amostra do eletrólito sólido com LSF impregnado no cátodo na região (2) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	206	12,95	50,25	O	12,95
Fe K	94	16,60	18,45	Fe	16,60
Sr L	35	2,75	1,95	Sr	2,75
La L	177	18,36	8,21	La	18,36
Ce L	232	31,64	14,02	Ce	31,64
Sm L	36	7,68	3,17	Sm	7,68
Gd L	36	10,03	3,96	Gd	10,03
Total		100,00	100		100,00

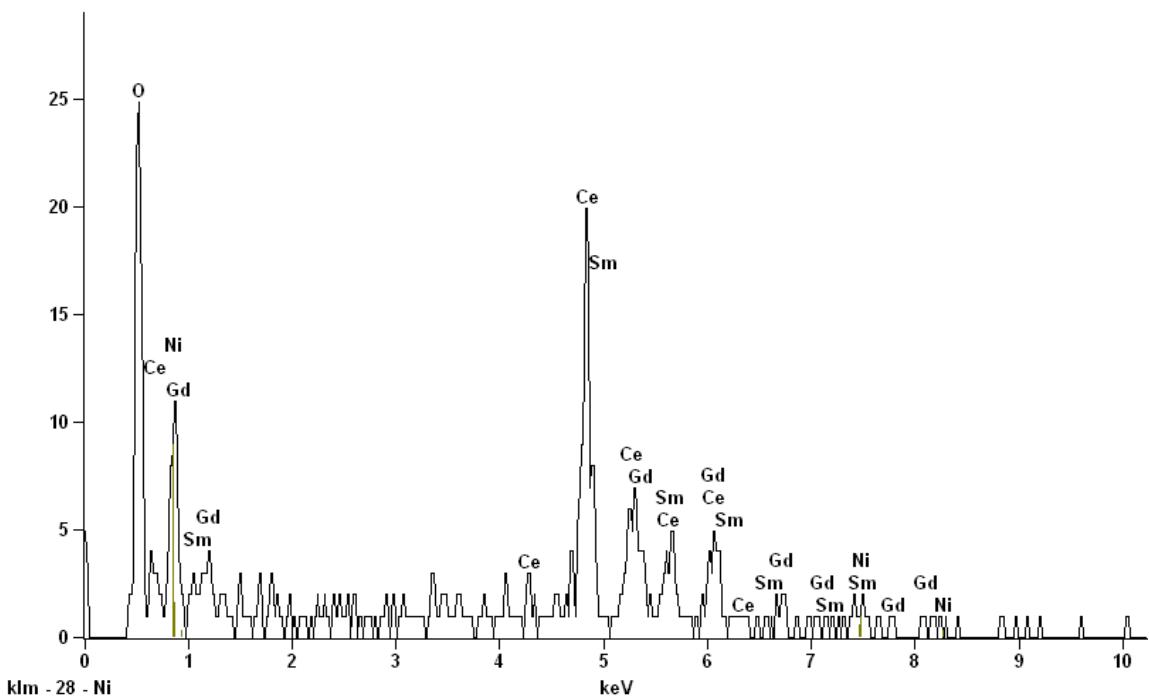


Figura 46. Espectros de EDS na região (1) da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo (correspondente à Figura 40 C).

Tabela 12. Composição química da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo na região (1) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	136	11,29	51,37	O	11,29
Ni K	19	6,35	7,88	Ni	6,35
Ce L	258	42,78	22,23	Ce	42,78
Sm L	37	9,55	4,62	Sm	9,55
Gd L	91	30,03	13,90	Gd	30,03
Total		100,00	100,00		100,00

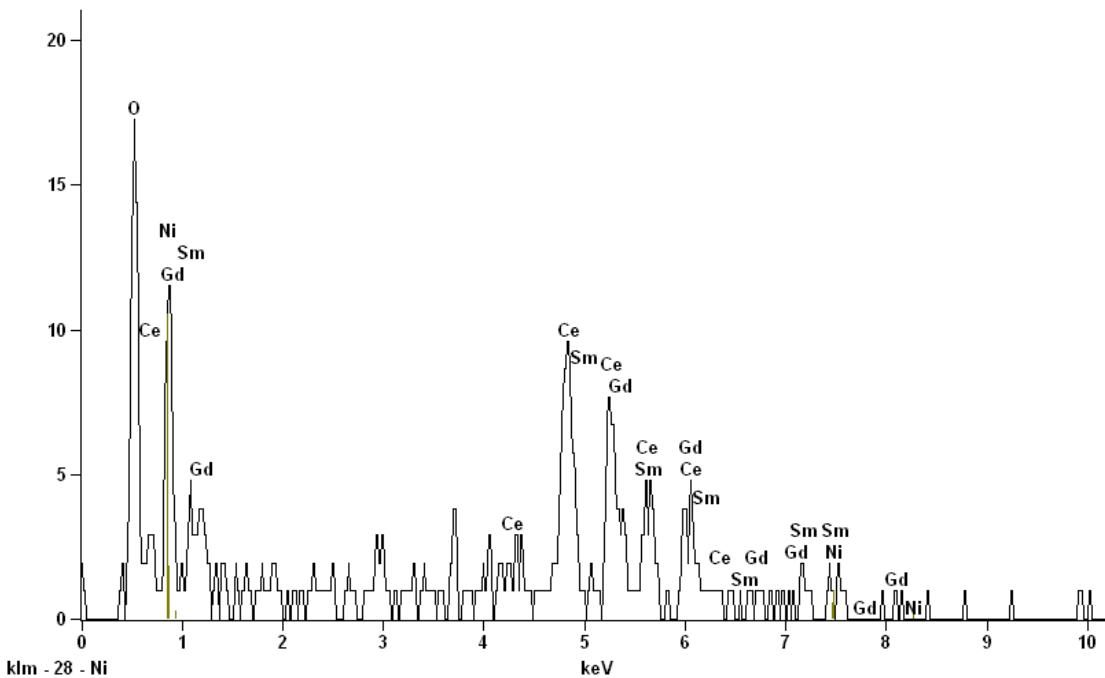


Figura 47. Espectros de EDS na região (2) da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo (correspondente à Figura 40 C).

Tabela 13. Composição química da amostra do eletrólito sólido com NiO impregnado no ânodo na região (2) analisada via EDS.

Elemento	Contagem	Peso (%)	Peso atômico (%)	Fórmula	Composição (%)
O K	114	10,40	49,28	O	10,40
Ni K	17	5,96	7,70	Ni	5,96
Ce L	220	39,72	21,48	Ce	39,72
Sm L	61	16,98	8,56	Sm	16,98
Gd L	75	26,94	12,98	Gd	26,94
Total		100,00	100,00		100,00

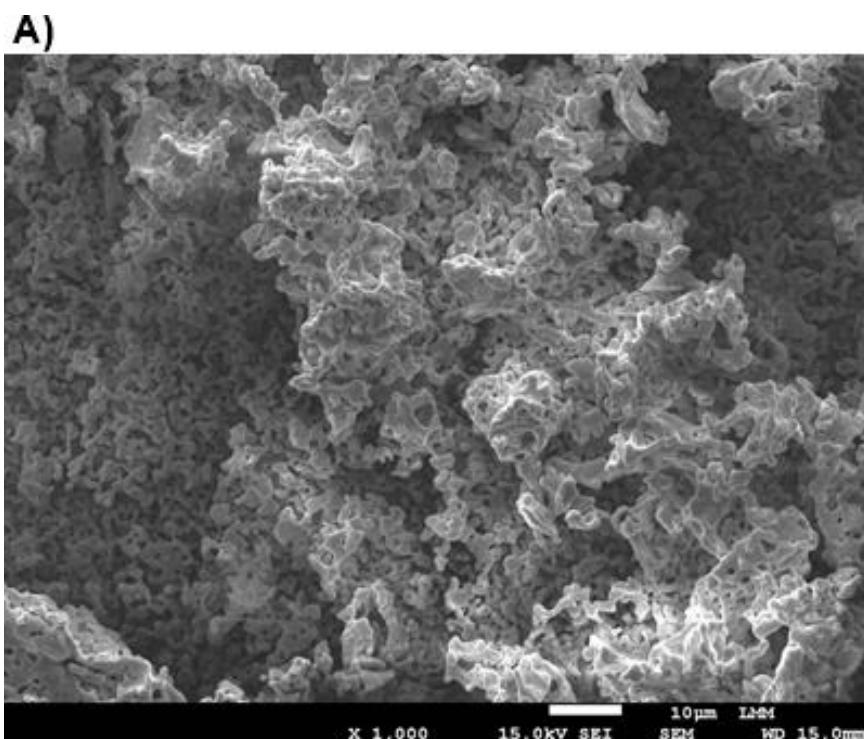
Com base nos resultados evidenciados nos espectros e tabelas correspondentes aos materiais produzidos/ resultantes, é possível afirmar que a aplicação do método de suporte poroso (*scaffold*) e a impregnação gota a gota do material catalítico na amostra de eletrólito sólido foram bem-sucedidas. Ao analisar a amostra do eletrólito sólido com suporte poroso, observou-se, nas duas regiões investigadas, um percentual médio elementar composicional de 54,38% para o cério, 26,9% para o gadolínio e 5,89% para o samário. Neste caso a quantificação do samário está relacionado com o efeito de superfície, pois a região do eletrólito sólido permitiu o detector do EDS obter os dados percentuais.

No caso da amostra do eletrólito sólido impregnado com o LSF no lado do cátodo, foram obtidos os seguintes percentuais: 18,51% de ferro, 19,2% de lantânio, 3,38% de estrôncio, 27,9% de cério, 12,25% de gadolínio e 5,41% de samário. Isso evidencia a eficiência da aplicação da LSF no suporte poroso.

Por fim, no lado do ânodo para o eletrólito sólido, foram registrados 6,16% de níquel, 41,25% de cério, 28,49% de gadolínio e 13,27% de samário. Esses resultados sugerem que o procedimento de impregnação gota a gota para o material anódico poderia ser repetido mais vezes para aumentar a composição de NiO no suporte poroso.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia posteriormente à aplicação do suporte poroso (*scaffold*) foram obtidas micrografias que confirmaram de forma qualitativa a boa aderência do suporte poroso no eletrólito sólido, evidenciando que a mistura *slurry*, aplicada com a técnica de *spin-coating* e sinterização teve um resultado satisfatório, pois alcançou a porosidade necessária para deposição do material catalítico do ânodo e cátodo. Na Figura 48 observa-se a vista superior da superfície do suporte poroso, com uma ampliação de (a) 1000x e (b) 5000x.



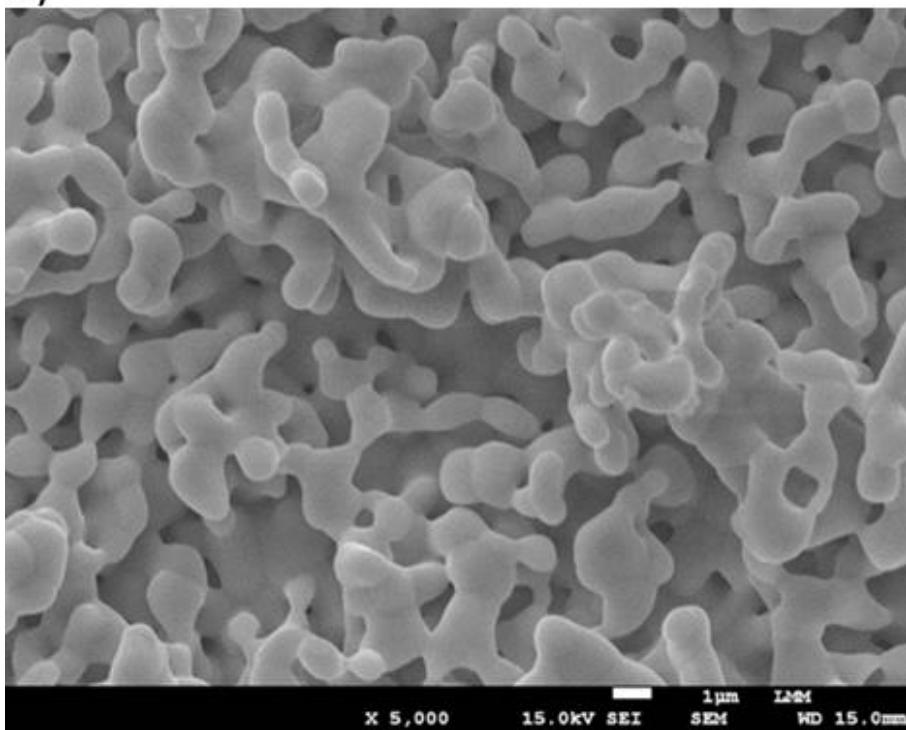
B)

Figura 48. Micrografia obtida via MEV com vista superior evidenciando a aderência do suporte poroso com o eletrólito sólido de óxido de cério dopado, **(a)** ampliado 1000x e **(b)** ampliado 5000x.

A Figura 49 exibe a vista lateral com ênfase na região de aderência entre o suporte poroso e o eletrólito.

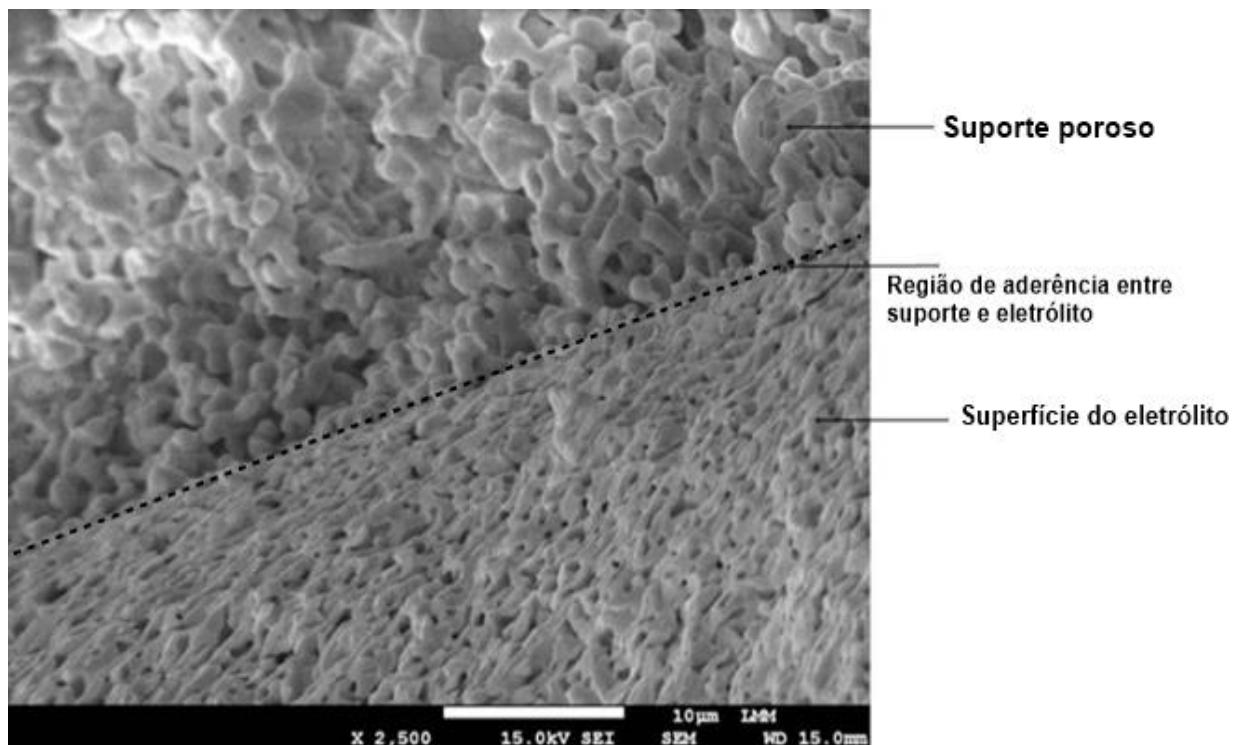


Figura 49. Micrografia obtida via MEV com vista lateral evidenciando a aderência do suporte poroso com o eletrólito sólido de óxido de cério dopado, ampliado 2500x.

As micrografias a seguir evidenciam com mais detalhe a zona de TPB para a célula unitária e identificam a composição do material catalítico do eletrodo anódico e catódico impregnado no suporte poroso do eletrólito sólido.

Na Figura 50 é observada a presença de partículas do óxido de níquel dispersas no suporte poroso do eletrólito sólido, como corroborado pelos espectros de EDS das Figuras 46 e 47 (seção 5.4.1). Também é mostrada a zona de TPB espalhada ao longo da interface eletrodo/eletrólito, onde ocorre o contato do material catalítico do eletrodo poroso, com o eletrólito e os gases reativos. Observando a Figura 51, percebe-se aglomerados de catalisadores de NiO depositados na superfície do eletrodo com maior ampliação (5000x). Entretanto, é perceptível que grande parte da região da superfície do suporte poroso, pelo menos nas áreas analisadas, ficou sem a presença de NiO, corroborando com os resultados das Tabelas 12 e 13 (seção 5.4.1).

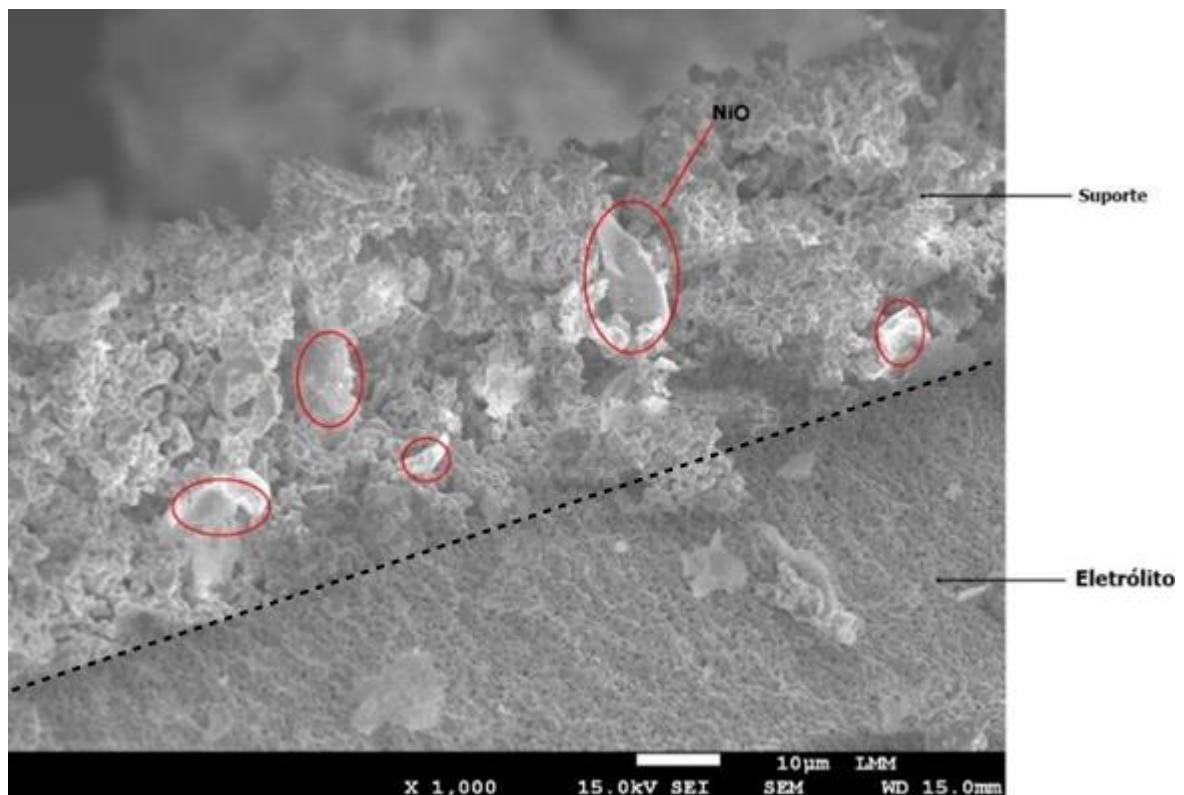


Figura 50. Micrografia obtida via MEV evidenciando a TPB do ânodo com presença de nanopartículas de NiO, ampliado 1000x.

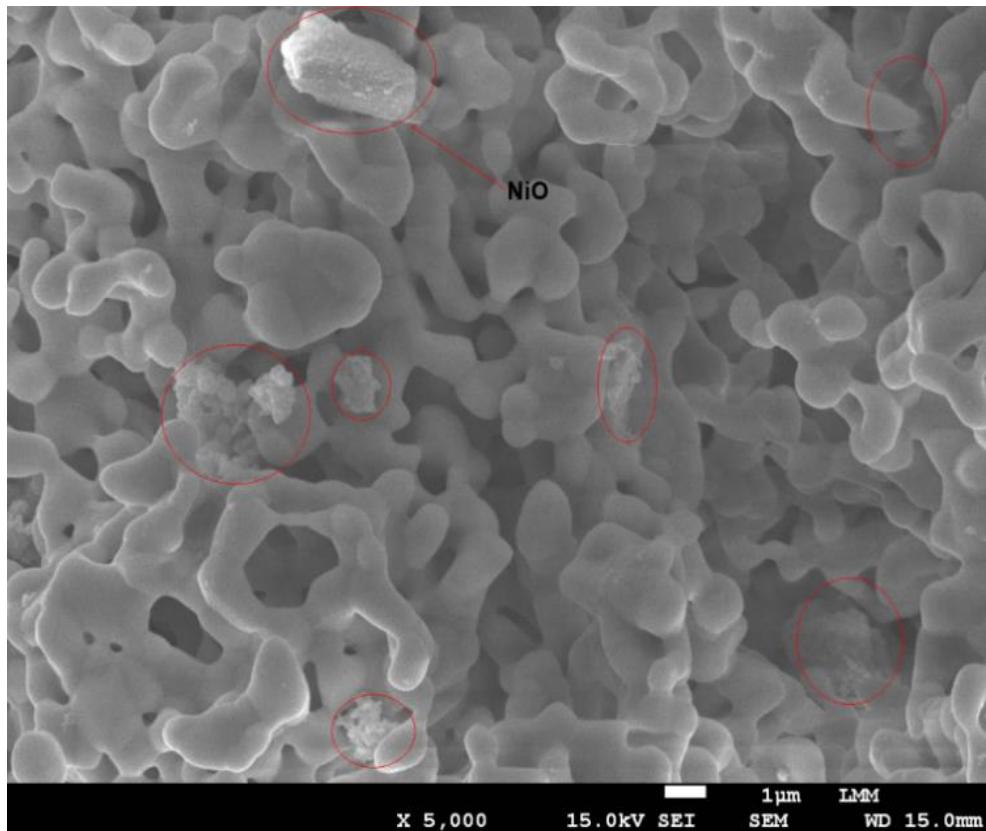


Figura 51. Micrografia obtida via MEV com aglomerados de NiO dispersos na superfície do eletrodo anódico, ampliado 5000x.

Por último, as Figuras 52 e 53 exibem as micrografias do eletrólito sólido com suporte poroso e deposição da LSF no eletrodo catódico, conforme apresentado com a análise de EDS das Figuras 44 e 45 (seção 5.4.1). Observa-se nestas micrografias que a deposição do material catalítico resultou na formação de um aglomerado de pó da LSF ao longo de toda a superfície do eletrodo.

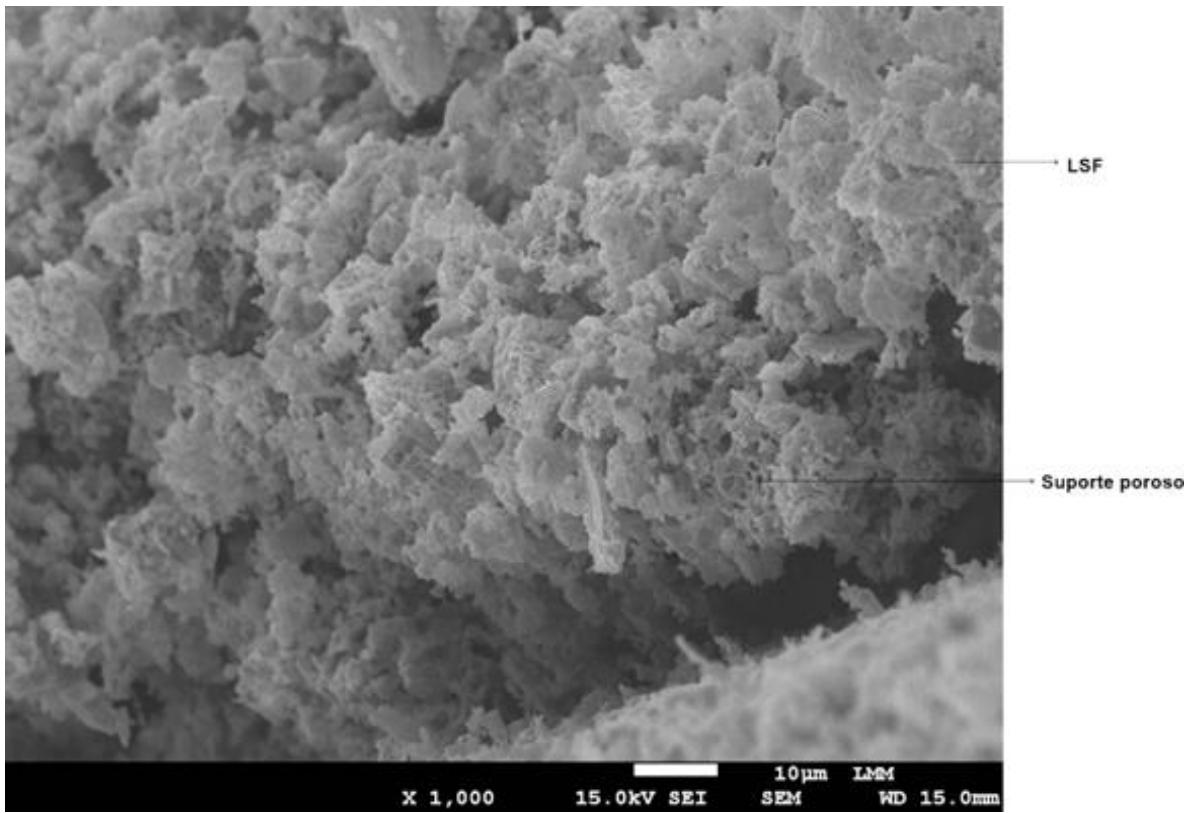


Figura 52. Micrografia obtida via MEV com aglomerados da LSF por toda superfície do eletrodo catódico, ampliado 1000x.

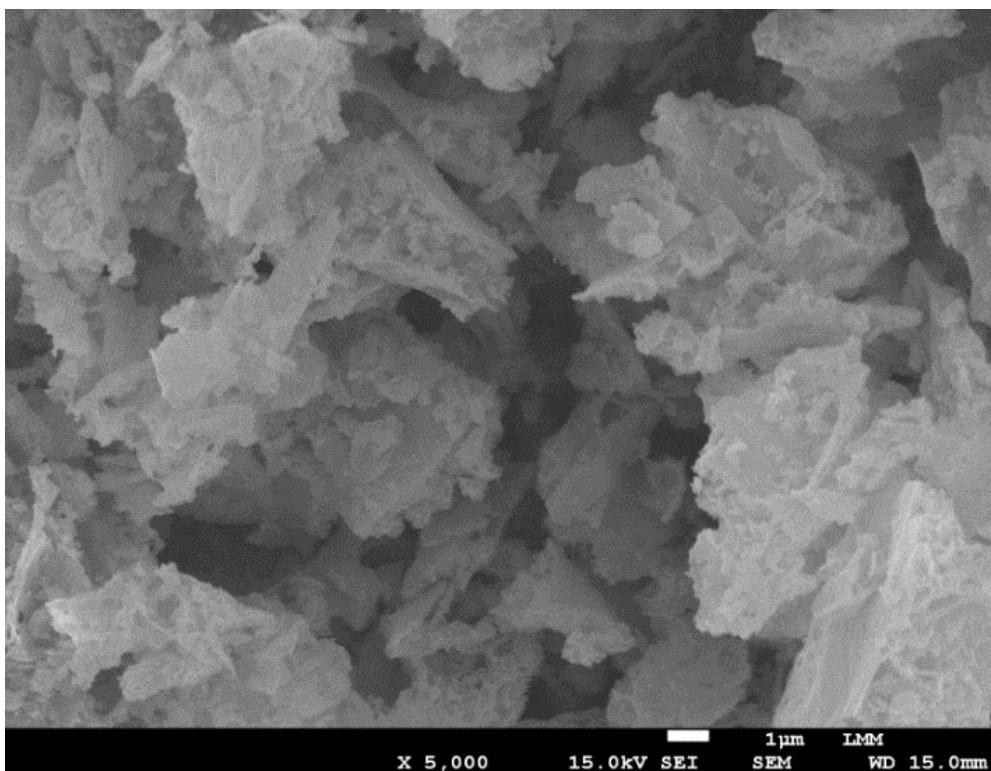


Figura 53. Micrografia obtida via MEV com aglomerados da LSF cobrindo todo suporte poroso do eletrodo catódico, ampliado 5000x.

5.4.3 Funcionamento da célula unitária

Com a célula a combustível unitária montada na bancada foi realizado um teste preliminar para verificar qualitativamente seu funcionamento. Conhecendo a área e a espessura da célula obteve-se resultados elétricos de resistividade, monitorado pelo multímetro, em função da temperatura de funcionamento da célula, monitorada com o pirômetro. A Tabela 14 exibe os dados de resistividade obtidos em razão da temperatura de operação para a célula unitária.

Tabela 14. Dados de resistividade da célula unitária em função da temperatura de operação.

Temperatura (°C)	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)
200	1246901
270	443342
325	75737
395	4978

A Figura 54 apresenta o resultado do teste de funcionamento da célula unitária na bancada, com monitoramento de resistência e temperatura.

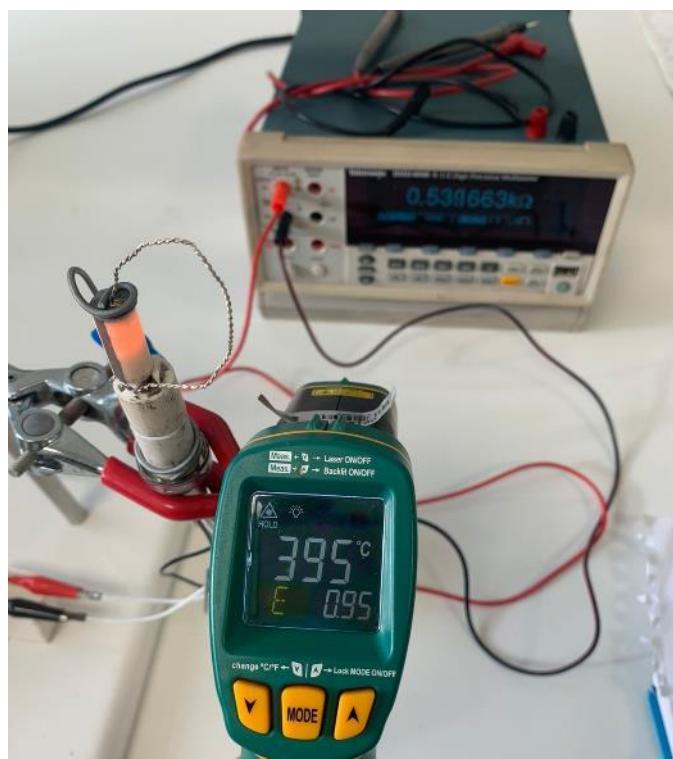


Figura 54. Teste de funcionamento da célula unitária em bancada.

6 CONCLUSÃO

A SOFC foi fabricada a partir de GdSm-CeO₂ (eletrólito), NiO (eletrodo anódico) e LSF (eletrodo catódico). A aplicação do método de precursores poliméricos para síntese do eletrólito, juntamente com as técnicas de processamentos empregadas, proporcionou homogeneidade aos componentes, sem indícios de contaminantes. Isso contribuiu para a obtenção de um eletrólito sólido com estrutura cristalina CFC, características micrométricas e regiões adequadas para condução de íons de oxigênio, conforme observado nas análises de DRX, EDS, MEV e MET, evidenciando sua viabilidade no desenvolvimento de uma SOFC.

A caracterização elétrica do eletrólito sólido permitiu verificar sua propriedade de condutividade em razão da temperatura de funcionamento para a SOFC. A condutividade de $1,58 * 10^{-4} \text{ s/cm}$ à 400 °C e a energia de ativação de 0,91 eV indicam a vantagem do óxido de cério dopado no processo de condução elétrica.

A metodologia empregada para a aplicação do suporte poroso nos eletrodos permitiu verificar a boa interface de aderência entre eletrólito/eletrodo, com porosidade adequada para impregnação de material catalítico, como evidenciado por micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS. Além disso, essa técnica proporcionou vantagens na redução dos custos associados à fabricação das células unitárias.

Para a LSF, as caracterizações de DRX, EDS e MEV destacaram a relevância do método Pechini, sinterização e moagem na obtenção de um material com aglomerados de partículas reduzidos, estrutura cristalina do tipo perovskita e composição elementar percentual adequada para aplicação como catalisador no eletrodo.

Assim como o eletrólito e o suporte poroso, os eletrodos anódicos (doado de trabalho similar) e catódicos foram caracterizados por MEV. As micrografias permitiram a visualização da presença do material catalítico na superfície da célula, juntamente com regiões de poros adjuntas ao suporte poroso. Os resultados qualitativos e semiquantitativos de EDS indicaram a presença de NiO e LSF nos eletrodos, com um possível percentual de composição de cada composto.

A instalação da célula unitária, formada por eletrólito, ânodo e cátodo, na bancada de testes permitiu avaliar qualitativamente seu funcionamento em resposta

a redução da resistência, levando em consideração o aumento da temperatura de operação.

Em suma, frente a todos os estudos empreendidos, a combinação de métodos de síntese e processamento, técnicas de caracterização detalhadas e testes práticos em bancada culminaram com êxito na consecução dos objetivos estabelecidos. Os resultados alcançados são positivos, especialmente considerando que a metodologia adotada foi implementada com materiais e equipamentos de fácil aquisição e menos onerosos.

6.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Caracterizar eletricamente a célula unitária para avaliar o seu desempenho eletroquímico utilizando hidrogênio renovável (combustível) e obter as curvas de polarização.

Fabricar um *stack* contendo várias células unitárias, como a que foi desenvolvida no presente trabalho, para obter maior densidade de potência.

Fabricar uma célula protótipo de bancada com maior escala para estudar sua aplicação em situações reais de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMADO, R. S., et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova, SciELO Brasil*, Vol. 30, nº 1, 2007.
- APPLEBY, A. J. Characteristics of Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L. J. M. J., MUGERWA, M. N. *Fuel Cell Systems*. EUA, New York: Plenum Press, 1993.
- ARAKAKI, A. R. Obtenção de cerâmicas de céria - samária - gadolínia para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC). Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ARAUJO, B. B. M. Aplicação de nova metodologia para fabricação de scaffold poroso utilizado nos eletrodos das células a combustível de Óxidos sólidos. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2016.
- BARBIR, F. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice - Second Edition*. ELSEVIER, 2013.
- BARBOSA, C. C. S. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO_2 Dopadas com Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Física. Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2018.
- BONIFÁCIO, R. N.; LINARDI, M. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. *Química Nova, SciELO Brasil*, Vol. 34, nº 1, 2011.
- BOUKAMP, B.A. Fuel Cells: The amazing perovskite anode. *Nat Mater.*, 2:294, University of Twente, Holanda, 2003.
- CAJAS D., P. C. Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de ZrO_2 :3%mol Y_2O_3 Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2012.

CAJAS D., P. C. Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03$ e $0,05$) para aplicações em células a combustível. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2017.

CAMARGO, J. C. O Etanol como Fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétrica. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

CHENG, Y., et al. An Investigation of LSF-YSZ Conductive Scaffolds for Infiltrated SOFC Cathodes. Journal of The Electrochemical Society, 164(6), 2017.

CRYSTALLOGRAPHICA, Software Search-Match. Version 2.1.1.1. [S.I.]: Oxford Cryosystems, 2004.

DIAS, F. C. Uso do software ImageJ para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. INPE, São José do Rio Preto, São Paulo, 2008.

DOYLE, B. T. Towards rational design of solid oxide fuel cell electrodes through surface modification. School of Materials Science and Engineering, 2017.

DUTRA, J. L. S., et al. Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânia dopadas com cromo e alumínio. SciELO Brasil, Cerâmica 64 (371), 2018.

ENGIE. Além da Energia – Hidrogênio Combustível: a chave para um futuro neutro em carbono. Redação, 2021. Disponível em: <https://www.alemdaenergia.engie.com.br/hidrogenio-verde/>.

FCH JU. The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking. Fuel Cell Electric Buses – Potential for Sustainable Public Transport in Europe, 2015.

FERKEL, H., HELLMIG, R.J. Effect of nanopowder deagglomeration of the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and thesis sintering behavior. Nano Structured Materials, Vol. 11, nº 5, 1999.

- FLORIO, D. D., et al. Materiais cerâmicos para células a combustível (ceramic materials for fuel cells). Cerâmica, SciELO Brasil, Vol. 50, nº 316, 2004.
- GIORGİ, L.; LECCESЕ, F. Fuel cells: Technologies and applications. The Open Fuel Cells Journal, Science Department, University of Roma, Italy, 2013.
- GODINHO, M. J. Síntese e Caracterização da Céria Dopada com Gadolínio para Uso em Células Combustíveis. Tese de Doutorado. Curso de Físico Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2007.
- GONZALES, J. M. Obtenção de eletrólitos sólidos com composição Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, para aplicação em células a combustível. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2012.
- HAN, M.; X. TANG, H. YIN, and S. PENG. "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs". Journal of Power Sources, Vol. 165, nº 2, 2007.
- HYDROGEN COUNCIL. Hydrogen scaling up : A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council, n. November, 2017. Disponível em: <<http://www.hydrogencouncil.com/>>.
- IEA, International Energy Agency. Hydrogen Technology Collaboration Program (TCP). Global Trends and Outlook for Hydrogen. [S.I: s.n.], 2017.
- ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. TA. Introduction to TG/DTA/DSC, 2019.
- ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Em: FUEL CELLS. Solid Oxide Fuel Cells by Earnest Garrison, 2018.
- KOTESWARARAO, P., et al. Review on Different Components of Solid Oxide Fuel Cells. Journal of Powder Metallurgy & Mining, 06(03), 2017.
- LARMINIE, J. Fuel Cell Systems Explained. Editora John Willey & Sons. West Sussex, Inglaterra. 2^a ed., 2003.

LEMUS, R. G.; DUART, J. M. M. Hydrogen Production. In: (Ed.). Renewable Energies and CO₂. Springer London. (Lecture Notes in Energy). ISBN 978-1-4471-4384-0, Vol. 3, cap. 5, 2013.

LIMA, C. G. M. de. Processamento cerâmico e caracterização elétrica de cátodos $Ca_{3-x}Cu_xCo_4O_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) obtidas pelo método de precursores poliméricos modificado. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2016.

MACHADO, E. A. Quantificação por drx dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto forno. Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração. SP - Vol. 8, nº 4, São Paulo, 2011.

MAELAND, D. ;; C. SUCIU; I. WAERNHUS, and A. C. HOFFMANN, "Sintering of 4YSZ (ZrO₂ + 4mol% Y₂O₃) nanoceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), their structure and ionic conductivity," Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, nº 12, 2009.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI A. Comparative study of different fuel cell Process": TP3 Sintering, 2012.

MINH, N.Q., "Ceramic Fuel Cells", Journal of the American Ceramic Society, v. 76, 1993.

MIRANDA, A. A. Processo para a oxidação direta e/ou a reforma interna do etanol, pilha a combustível de óxido sólido utilizada para a oxidação direta e/ou a reforma interna de etanol, catalisador e anodo eletrocatalisador multifuncional para a oxidação direta e/ou a reforma interna direta do etanol. INPI, São Paulo, 2009.

MUÑOZ M., R. A. Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas a Base de ZrO₂:3 mol % Y₂O₃ para Aplicações em Sensores de Oxigênio. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2010.

MUÑOZ M., R. A. Microestrutura e Propriedades Elétricas da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido Em Sensores De Oxigênio. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2013.

NOBREGA, S. D. d. Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica. Tese de Doutorado na área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

O'HAYRE, R.; CHA, Suk-Won; COLELLA, W. G.; PRINZ, F. B. Fuel Cells Fundamentals – Third Edition. Wiley, 2016.

PAIVA, J. A. E. Síntese e propriedades elétricas da ferrita de lantânió dopada com estrôncio para possível aplicação como cátodo em células a combustível do tipo SOFC. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2020.

PEREIRA, A. L. Viabilidade na produção de hidrogênio através da reação entre o alumínio e a água em meio alcalino. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2017.

PEREIRA, D. Síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação como cátodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC). Diplomação em Engenharia de Materiais, UFRS, Rio Grande do Sul, 2009.

PÉREZ, D. Materiales nanoestructurados a base de céria para pilas de combustible: Propiedades de transporte iónico y electrónico. Tese de Doutorado em Ciencias y Tecnología, Universidad de la Laguna-Cajacanarias, Espanha, 2006

QIN, F., et al. Enhancement of grain growth and electrical conductivity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ceramics by microwave irradiation. Journal of the European Ceramic Society, n° 39, 2019.

RODRIGUES, F. A. Síntese, Caracterização e Desempenho Eletroquímico de uma Célula a Combustível Unitária Obtida via Método dos Precursores Poliméricos. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2019.

RUIZ-TREJO, E., ATKINSON, A., BRANDON, N. P. Metallizing porous scaffolds as an alternative fabrication method for solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, nº 280, 2015.

SANDSTEDE, G.; CAIRNS, E. J.; WIESENER, K; BAGOTSKY, V. S.; History of low temperature fuel cells. In: VIELSTICH, Wolf; LAMM, Arnold; GASTEIGER, Hubert A.. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*. Chichester: Wiley, Cap. 12, 2003.

SAMMES, N., et al. "Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications." *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2004

SAMPAIO, E. J. R. e S. Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio e samária para aplicação em células combustíveis SOFC's. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2016.

SARRUF, B. J. M. Caracterização microestrutural de anodo de pilha a combustível de óxido sólido utilizando técnicas de processamento de imagens e feixe de íons focalizado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SARTORE, D. M. Preparação e caracterização de catalisadores de Ni suportados em matrizes mistas MgO-SiO₂ para produção de H₂ via reforma a vapor de glicerol: efeito do solvente de impregnação. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SHARAF, Omar Z; ORHAN, Mehmet F. An overview of fuel cell technology : Fundamentals and applications. v. 32, 2014.

SHIVARAMA KRISHNA, K.; SATHISH KUMAR, K. A review on hybrid renewable energy systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 52, India, 2015.

SILVA, E. P. Da. Fontes Renováveis de Energia - Produção de energia para um desenvolvimento sustentável. Livraria da Física: Campinas, São Paulo, 2014.

SILVA, M. et al. Preparação e avaliação de célula a combustível do tipo pacos unitária com anodo a base de níquel e cobalto. Revista Matéria, SciELO Brasil, Vol. 12, nº 1, 2007.

SOUZA, L. F. M. S. Microestrutura E Propriedades Elétricas Da Zicônia Doapada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido. Congresso de Iniciação Científica, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2016.

SOUZA, L. F. M. S. Síntese, caracterização e processamento com tecnologia de baixo custo de ânodo NiO/ReYSZ utilizado em células combustíveis do tipo SOFC's. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2018.

SRINIVASAN, Supramaniam. Fuel Cells: From Fundamentals to Applications. EUA, New York: Springer, 2006.

VARGAS, R. A. et al. Síntese e Caracterização dos Pós de $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Revista Matéria, ISSN 1517-7076, Vol. 12, nº , UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

VILLAS-BÔAS, Lúcia Adriana. Nano céria dopada com gadolínio: condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura. Tese de Doutorado do Curso de Ciência e Engenharia de Mateirias, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2013.

VILLULLAS H. M., TICIANELLE E. A., GONZÁLEZ E. R. Celulas a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. Atualidades em química nº 15, 2002.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. "Tecnologia de células a combustível". IPEN/CNEN-SP. Química Nova, Vol. 23, n° 4, 2000.

WINCK, L. B. Obtenção de eletrólitos sólidos no sistema $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ ($X = 0; 0,05; 0,1$) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação em células a combustível. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2015.

YANG, F., et al. Microstructure and Magnetic Studies of La_{1-x}Sr_xFeO₃ Nano Particles Fabricated by the Citrate Sol-Gel Method. Materials Science (Medžiagotyra), Vol. 25, n° 3, 2019.

YOON, S. S. E. A. Coelectrolysis of steam and co₂ in a solid oxide electrolysis cell with ceramic composite electrodes. Journal of Power Sources, 2014.