



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NiO-CGO  
PARA ANODO E ELETRÓLITOS SÓLIDOS A  
BASE DE CÉRIA PARA SOFC**

**BEATRIZ CELA**

**Orientador:** Prof.Dr. Rubens Maribondo do Nascimento

**Co-orientador:** Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Dissertação nº 049/PPgCEM

NATAL - RN

Maio de 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**BEATRIZ CELA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NiO-CGO  
PARA ANODO E ELETRÓLITOS SÓLIDOS A  
BASE DE CÉRIA PARA SOFC**

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

NATAL – RN

Maio de 2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Cela, Beatriz.

Síntese e caracterização de NiO-CGO para anodo e eletrólitos sólidos a base de céria para SOFC / Beatriz Cela. – Natal, RN, 2009.  
91 f.

Orientador: Rubens Maribondo do Nascimento.

Co-orientador: Antonio Eduardo Martinelli.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

1. Céria dopada com gadolína – Dissertação. 2. Eletrólito – Dissertação. 3. Anodo – Dissertação. 4. Pechini – Dissertação. 5. SOFC – Dissertação. I. Nascimento, Rubens Maribondo. II. Martinelli, Antonio Eduardo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.865.5(043.3)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS-PPGCEM

## DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **Beatriz Cela** defendeu sua Dissertação de Mestrado intitulada “**Síntese e Caracterização de NiO-CGO para Anodo e Eletrólitos Sólidos a base de Céria para SOFC**”, no dia 04 maio de 2009, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido APROVADA, com conceito A pela banca examinadora, composta dos membros relacionados abaixo.

Natal/RN, 04 de maio de 2009.

**Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento**  
Orientador e Presidente da Banca

**Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo**  
Examinadora Interna

**Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas**  
Examinador Interno

**Prof. Dr. Iêda Maria Garcia dos Santos**  
Examinadora Externa

VISTO

**Prof. Dr. Wilson Acchar**  
Coordenador do PPGCEM

*"Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário."*

(Albert Einstein)

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Vânia e Cesar, por todo o amor e dedicação.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas oportunidades que tive e por todas as pessoas que colocou no meu caminho.

Aos meus pais, Vânia e Cesar, e minha irmã Mariana que são meus maiores incentivadores e me deram apoio em todas as etapas da minha vida.

A Andreas Greven, meu companheiro de todas as horas, que mesmo distante foi minha motivação, minha fonte de energia.

Aos professores Carlos Alberto Paskocimas, Rubens Maribondo do Nascimento e Antonio Eduardo Martinelli pelo apoio e orientações durante este trabalho.

Aos pesquisadores Stefan Reichle e Sonja Gross, do Forschungszentrum Jülich, que colaboraram com as idéias iniciais deste trabalho.

Aos colegas Werson Magno de Carvalho e Márcio William Mendes pelos refinamentos de Rietveld nas análises cristalográficas.

Aos amigos, João Moreno, Jean, João José, Clawsio, Tharsia, Sheila, Flávio, Jaquelígia, Gislaine, Ferreira, Brena, e a todos do Laboratório de Cerâmica e Compósitos da UFRN, pelo auxílio nas idéias, experimentos, análises e pela motivação, descontração e amizade.

Em especial agradeço as pessoas que trabalharam comigo durante o tempo todo, Daniel de Araújo Macedo e Grazielle Lopes de Souza.

Ao PPGCEM, ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP – PRH 30) e a FINEP pela oportunidade e apoio financeiro oferecido.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.



## Sumário

1 Introdução .....	15
2 Objetivos .....	17
3. Fundamentação teórica.....	18
3.1 Células a combustível .....	18
3.1.1 Princípios básicos das células a combustível.....	20
3.1.2 Aplicações das células a combustível .....	24
3.2 A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) .....	26
3.2.1 Componentes de SOFC .....	29
3.2.1.1 Catodo.....	30
3.2.1.2 Eletrólito .....	31
3.2.1.3 Anodo.....	34
3.2.1.3.1 Degradação do Anodo.....	35
3.3 Materiais cerâmicos utilizados em SOFC.....	37
3.3.1 CGO .....	38
3.3.2 Nanocompósitos aplicados em componentes de SOFC .....	41
3.3.2.1 Compósitos em anodo para SOFC – Ni-CGO.....	42
3.4 Uso de gás natural nas células a combustível .....	43
3.5 Métodos de Síntese .....	46
3.5.1 Processo sol-gel.....	46
3.5.1.1 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini).....	47
3.5.2 Sínteses de CGO, NiO e NiO-CGO.....	50
3.5.2.1 NiO .....	50
3.5.2.2 CGO .....	51
3.5.2.3 NiO-CGO.....	51
3.6 Sinterização.....	52

4 Materiais e métodos .....	54
4.1 Síntese de Pechini .....	56
4.2 Mistura de óxidos .....	56
4.2 Desaglomeração, calcinação e sinterização .....	57
4.3 Caracterização .....	57
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	58
4.3.2 Dilatometria .....	58
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	59
5 Resultados e discussão.....	60
5.1 Material para eletrólito .....	60
5.2 Material para anodo .....	69
Conclusões.....	83
Sugestões .....	84
Referências .....	85

## Lista de Figuras

Figura 1. Princípio de operação da célula a combustível com eletrólito condutor de prótons.....	21
Figura 2. Tipos de célula a combustível: AFC: alcalina, PEM: membrana polimérica de troca de prótons, PAFC: ácido fosfórico, MCFC: carbonato fundido, SOFC: óxido sólido.....	21
Figura 3. Esquema da voltagem da célula a combustível versus densidade de corrente, sobrepotencial do catodo e anodo em azul e vermelho respectivamente (WINKLER, 2004; CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001). .....	23
Figura 4. Componentes uma célula a combustível do tipo óxido sólido: a) design planar (NIELSEN et al., 2006), b) design tubular (SINGHAL, 2000).....	26
Figura 5. Desenho esquemático da célula ao empilhamento. ( <a href="http://www.fz-juelich.de/ief/ief-pbz/sofc_juelich/">http://www.fz-juelich.de/ief/ief-pbz/sofc_juelich/</a> ) .....	27
Figura 6. Processo ocorrendo no eletrodo de ar, eletrólito e eletrodo de combustível e nas suas interfaces, sobreposta em uma microestrutura apropriada (ATKINSON et al., 2004). .....	32
Figura 7. Modelo da estrutura cristalina do óxido de cério, estrutura do tipo fluorita.	39
Figura 8. Modelo de estrutura cristalina da céria dopada, em que M <sup>3+</sup> representa o íon dopante Gd <sup>3+</sup> .....	40
Figura 9. Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini.....	48
Figura 10. Fluxograma esquemático de síntese e caracterização dos materiais. ....	54
Figura 12. Análise de DRX dos pós de CGO20 calcinados a diferentes temperaturas. ....	61
Figura 13. Análise de DRX dos pós de CGO30 calcinados a diferentes temperaturas. ....	61
Figura 16. Curva de sinterização da céria dopada com 30% de gadolínia.....	65

Figura 17. Sinterização de pastilha de CGO 10% com isoterma em 1350 °C por 6 h. .....	66
Figura 18. Micrografia do pó de CGO 10, ampliação de 40000x.....	67
Figura 19. Micrografia do pó de CGO 20, ampliação de 40000x.....	67
Figura 20. Micrografia do pó de CGO 30, ampliação de 35000x.....	68
Figura 21. Micrografia da amostra CGO10 sinterizada a 1350°C, ampliação de 8000x.....	68
Figura 23. Difratoograma refinado do composto $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sintetizado por Pechini e calcinado a 800°C.....	71
Figura 24. Difratoograma refinado do composto $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sintetizado por mistura de óxidos.....	71
Figura 25. Micrografia do pó de NiO sintetizado pelo método Pechini, calcinado a 800°C, aumento de 35000x.....	73
Figura 26. Micrografia do pó de NiO –CGO sintetizado pelo método Pechini, calcinado a 800°C, aumento de 27000x.....	74
Figura 27. Micrografia do pó de NiO –CGO sintetizado pelo método de mistura de óxidos, calcinado a 800°C, aumento de 27000x.....	74
Figura 28. Micrografia do pó de NiO –CGO sintetizado pelo método de mistura de óxidos, calcinado a 800°C, aumentos de 45000x.....	75
Figura 29. Micrografias das pastilhas NiO-CGO sinterizadas e atacadas termicamente. Aumentos de a) 2700 x; b) 8000 x e c) 15000 x. ....	76
Figura 30. Micrografia da pastilha sinterizada, e seu mapeamento químico, após tratamento de redução do níquel. Compósito obtido por mistura dos óxidos previamente sintetizados por Pechini. ....	79
Figura 31. Micrografia da pastilha sinterizada, e seu mapeamento químico, após tratamento de redução do níquel. Compósito obtido por mistura das resinas poliméricas preparadas por Pechini.....	81

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados de cada tipo de célula a combustível .....	25
Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses dos pós.....	56
Tabela 3. Parâmetros cristalográficos e dados dos pós de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ para várias temperaturas de calcinação obtidos por refinamento de Rietveld. ....	62
Tabela 4. Parâmetros cristalográficos e dados do compósito NiO- $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (50-50%) para várias temperaturas de calcinação obtidos por refinamento de Rietveld.....	70
Tabela 5. Comparação dos parâmetros cristalográficos e dados do compósito NiO- $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (50-50%) sintetizados por uma única etapa, Pechini, e por mistura de óxidos. Dados obtidos por refinamento de Rietveld.....	72

## Lista de Siglas e Abreviaturas

AC: Acido cítrico

AFC: Célula a combustível alcalina

CET: Coeficiente de expansão térmica

CGO: Céria dopada com gadolína

CHP: Combinação Calor e Energia (Combined Heat and Power)

DIR: Reforma Interna Direta (Direct Internal Reforming)

DRX: Difractometria de raios X

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva

EG: Etilenoglicol

HT SOFC: SOFC de alta temperatura (High Temperature Solid Oxide Fuel Cells)

IIR: Reforma Interna Indireta (Indirect Internal Reforming)

IT SOFC: SOFC de temperatura intermediária (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells)

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LSM:  $\text{LaSrMnO}_3$ , manganita de lantânio dopada com estrôncio

MCFC: Célula a combustível de carbonato fundido

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PAFC: Célula a combustível de acido fosfórico

PEMFC: Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

SOFC: Célula a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell)

TPB: Contorno de fase tripla (Triple Phase Boundary)

YSZ: Zircônia estabilizada com ítria (yttria-stabilized zirconia)

## Resumo

*A utilização direta do gás natural torna a célula a combustível de óxido sólido (SOFC) potencialmente mais competitiva com as atuais tecnologias para conversão de energia. A SOFC de temperatura intermediária (IT-SOFC) oferece muitas vantagens sobre a SOFC de alta temperatura (HT-SOFC), que incluem melhor compatibilidade térmica entre os componentes, partida rápida com menos consumo energético, redução de custos de obtenção e operação. Os materiais baseados em CeO<sub>2</sub> são alternativas aos eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) para aplicações em SOFC, pois têm condutividade iônica maior e menores perdas ôhmicas em comparação a YSZ, e podem operar a temperaturas mais baixas (500-800°C). Céria tem sido dopada com uma variedade de cátions, entretanto, o Gd<sup>3+</sup> possui o raio iônico mais próximo do ideal para formação da solução sólida. Esses eletrólitos baseados em cério requerem eletrodos especiais com um alto desempenho e compatibilidade termomecânica e química. Neste trabalho compostos céria dopada com gadolínia, Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0,1; 0,2 e 0,3), utilizadas como eletrólitos, foram sintetizados a partir do método dos precursores poliméricos, Pechini, assim como o material compósito NiO - Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>, usado para anodo, obtido também pelo método de mistura dos óxidos, pós das duas fases já calcinadas. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X, dilatometria e microscopia eletrônica de varredura. O refinamento dos dados obtidos pela difração de raios X indicou que todos os pós de Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> cristalizaram em uma única fase cúbica com estrutura fluorita, e que o compósito obtido por Pechini produziu menores tamanhos de cristalitos das fases em comparação com o pó sintetizado por mistura de óxidos em uma mesma temperatura de calcinação. Todos os pós obtidos têm características nanométricas. O compósito obtido por Pechini possui características microestruturais que podem aumentar a fronteira de fase tripla (TPB) dentro do anodo, melhorando a eficiência da célula, assim como reduzir o efeito do mecanismo de transporte de massa que provoca degradação do anodo.*

**Palavras-chave:** *céria dopada com gadolínia, eletrólito, anodo, Pechini, SOFC.*

## Abstract

*The direct use of natural gas makes the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) potentially more competitive with the current energy conversions technologies. The Intermediate Temperature SOFC (IT-SOFC) offer several advantages over the High Temperature SOFC (HT-SOFC), which includes better thermal compatibility among components, fast start with lower energy consumption, manufacture and operation cost reduction. The CeO<sub>2</sub> based materials are alternatives to the Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) to application in SOFC, as they have higher ionic conductivity and less ohmic losses comparing to YSZ, and they can operate at lower temperatures (500-800°C). Ceria has been doped with a variety of cations, although, the Gd<sup>3+</sup> has the ionic radius closest to the ideal one to form solid solution. These electrolytes based in ceria require special electrodes with a higher performance and chemical and termomechanical compatibility. In this work compounds of gadolinia-doped ceria, Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0,1; 0,2 and 0,3), used as electrolytes, were synthesized by polymeric precursors method, Pechini, as well as the composite material NiO - Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>, used as anode, also attained by oxide mixture method, mixturing the powders of the both phases calcinated already. The materials were characterized by X ray diffraction, dilatometry and scanning electronic microscopy. The refinement of the diffraction data indicated that all the Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> powders were crystallized in a unique cubic phase with fluorite structure, and the composite synthesized by Pechini method produced smaller crystallite size in comparison with the same material attained by oxide mixture method. All the produced powders had nanometric characteristics. The composite produced by Pechini method has microstructural characteristics that can increase the triple phase boundaries (TPB) in the anode, improving the cell efficiency, as well as reducing the mass transport mechanism effect that provokes anode degradation.*

**Key-words:** *gadolinia-doped ceria, electrolyte, anode, Pechini, SOFC,*



## 1 Introdução

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são promissoras como um processo limpo e eficiente para conversão direta da energia química em eletricidade enquanto promove benefícios significantes ao meio ambiente. SOFC são únicas no sentido de que elas podem funcionar com uma larga faixa de combustíveis, incluindo gás natural, biogás (PIROONLERKGUL et al., 2009), diesel (KANG et al., 2008), GLP, metanol, DME e etanol. Gases ricos em hidrogênio contendo monóxido de carbono não necessitam passar por etapas adicionais de limpeza do gás (SINGHAL, 1999; STEELE, HEINZEL, 2001).

Em contraste com os outros tipos de células, um empilhamento de SOFC pode, em princípio, ser projetado para operar em uma faixa de temperatura entre 500 e 1000°C. A temperatura de operação sofre influência principalmente das propriedades dos eletrólitos sólidos disponíveis. A condutividade iônica específica de um eletrólito sólido varia com a temperatura (STEELE, HEINZEL, 2001).

As células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC – *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*) têm sido de imenso interesse por oferecer muitas vantagens sobre as SOFCs de alta temperatura (HT-SOFC – *High Temperature SOFCs*) entre 800 e 100°C, que incluem melhor compatibilidade térmica entre os componentes, partida rápida com menos consumo energético, redução de custo de obtenção e operação, entre outras (KHOLWAD, 2006).

Muitos produtores de automóveis estão examinando a utilização de empilhamentos pequenos de IT-SOFC (3-5 kW) desenvolvidos para suprir a energia elétrica para funções auxiliares tais como ar condicionado dos carros (STEELE, HEINZEL, 2001). Mas até mesmo os pequenos sistemas são capazes de ter uma rede elétrica com eficiência superior a 50% e eficiência global entre 70-90% (WEBER, TIFFÉE, 2004).

Nas últimas décadas, materiais a base de céria dopada com terras raras ( $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ , etc.), têm sido propostos como materiais para eletrólitos de IT-SOFC, especialmente a céria dopada com gadolínia (CGO), por possuir alta condutividade iônica a temperaturas relativamente baixas, é considerada uma forte candidata para uso como eletrólito em SOFC, além de ter aplicações como em sensores de

oxigênio, separação de oxigênio, etc. (STEELE, 2000). A céria tem sido dopada com uma variedade de cátions, entretanto, a rede hospedeira de cério, matriz, é mais compatível com cátions trivalentes e para que estruturas estáveis sejam obtidas a razão de raio entre cátions e ânions devem ser próximos de 0,70 (PENG et al., 2002). O óxido de cério é, então, também dopado com óxido de gadolínio ou samário (ZHA, XIA, MENG, 2003). Processamentos e métodos de síntese diferentes têm sido adotados para preparar céria dopada com as propriedades desejadas (CHOURASHIYA et al., 2008).

A introdução do Ni em uma matriz de céria dopada pode ser uma maneira de adquirir condutividade eletrônica suficiente para prevenir perdas elétricas, além de atuar como um material catalítico na quebra do metano. As funções importantes das partículas de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio  $Ce_{x-1}Gd_xO_{2-x/2}$  (CGO) no “cermet” Ni-CGO deverão ser: suprir íons óxidos para a fronteira de fase tripla (TPB), reprimir a sinterização do Ni, e controlar o coeficiente de expansão térmica entre o “cermet” e o eletrólito de CGO (GIL et al., 2009). Assim, cermets baseados em óxido de cério dopado apresentam propriedades que proporcionam um alto desempenho como eletrodos.

## 2 Objetivos

Neste trabalho objetivou-se:

- Sintetizar materiais para eletrólito e anodo de SOFC;
- Obter pelo método de Pechini pós de  $\text{Ce}_{x-1}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3 \text{ Gd}^{3+}$ ), pós do NiO e do compósito NiO- $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ;
- Obter o material compósito também por mistura de óxidos, para efeito de comparação;
- Caracterizar os materiais através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e dilatometria;
- Identificar as vantagens que o método utilizado oferece para as propriedades dos materiais obtidos e conseqüentemente para a célula SOFC.

### 3. Fundamentação teórica

#### 3.1 Células a combustível

As células a combustível são equipamentos eletroquímicos os quais convertem a energia de uma reação química diretamente em eletricidade, com calor como um subproduto. Elas são em princípio similares às baterias, exceto pelo fato de que o combustível e oxidante são estocados externamente, possibilitando operação contínua enquanto o combustível e o oxidante (oxigênio ou ar) são fornecidos. O princípio de operação da célula a combustível é baseado na reação eletroquímica controlada do hidrogênio com oxigênio formando água (FUEL CELLS HANDBOOK, 2004).

A conversão bem sucedida de energia química em energia elétrica em uma célula a combustível primitiva foi demonstrada primeiramente há mais de 170 anos. Entretanto, apesar das atrativas eficiências de sistema e benefícios ambientais com a tecnologia de células a combustível, tem se observado dificuldade no desenvolvimento dos primeiros experimentos científicos em produtos comercialmente viáveis. Estes problemas são associados à falta de materiais apropriados ou de processos de manufatura que possibilitem o custo da eletricidade por kWh para competir com as tecnologias já existentes. (STEELE, HEINZEL, 2001)

Como já dito acima, as células a combustível estão longe de ser uma tecnologia nova. A invenção da célula a combustível é atribuído a William Grove em 1839 (GROVE, 1839), entretanto, o princípio foi descoberto em 1838 por Christian Friedrich Schönbein, um professor da universidade de Basle entre 1829 e 1868, que mantinha contato próximo com Grove (BOSSEL, 2000; PROHASKA, 2001). Enquanto investigava a eletrólise da água, Grove observou que quando a corrente era desligada, uma pequena quantidade de corrente fluía através do circuito em direção oposta, como um resultado da reação entre os produtos da eletrólise, hidrogênio e oxigênio, catalisados por eletrodos de platina. Grove reconheceu a possibilidade de combinação de vários desses em série para formar uma bateria voltaica gasosa (GROVE, 1843), e também fez uma observação crucial de que deve haver uma “notável superfície em ação” entre o gás, o eletrodo e a fase eletrólito em uma célula (GROVE, 1843). O conceito da maximização da área de contato entre

reagente gasoso, eletrólito e o eletrodo (o condutor eletrocatalítico), que é a fronteira de fase tripla (TPB), proposto por Grove permanece à frente das pesquisas em células a combustível e em seu desenvolvimento (ORMEROD, 2002).

Na época que Schönbein e Grove fizeram suas descobertas, a ciência da eletricidade ainda estava na sua infância. Os conceitos de moléculas discretas, átomos, elétrons, íons ou cargas elétricas ainda não haviam sido propostos. Também não havia entendimento geral sobre eletricidade. Voltagem, corrente e potência ainda não haviam sido conceituadas. A força elétrica era medida através do comprimento de um arco, quantidade de gás liberado pela eletrólise ou por um número de pessoas sentindo a sensação de um choque elétrico quando de mãos dadas (BOSSEL, 2000).

Células a combustível com cerâmica surgiram muito depois e começaram com a descoberta dos eletrólitos sólidos por Nernst em 1899 (NERST, 1899). O “composto Nernst” como um eletrólito até mesmo hoje representa a base para a promissora célula a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) na produção estacionária de energia. Em 1935 ela foi proposta por Walther Schottky para esta aplicação (MÖBIUS, 1997).

No início do século 20 a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se mais importante devido ao crescente uso de eletricidade (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001). Emil Baur, na suíça, conduziu uma ampla pesquisa em diferentes tipos de célula a combustível durante a primeira metade do século 20. O trabalho de Baur inclui equipamentos com alta temperatura (usando prata fundida como um eletrólito) e uma unidade que usava um eletrólito sólido de argila e óxidos metálicos. Francis Thomas Bacon começou a pesquisa em células a combustível com eletrólito alcalino no fim dos anos de 1930. Em 1939, sua primeira célula foi construída. Desde 1945 os três principais grupos de pesquisa, na Alemanha, EUA e Rússia, em células a combustível melhoraram as suas tecnologias com propósitos industriais. Em conexão com o programa aeroespacial Apollo em 1960, a NASA gastou dezenas de milhões de dólares em um programa bem sucedido que usou célula a combustível baseada em hidrogênio como fonte energética para o sistema elétrico on-board na missão Apollo para a lua (STAMBOULI, TRAVERSA, 2002).

Nos últimos 20 anos, o desempenho das células unitárias foi drasticamente melhorado. Isto é resultado de melhoramentos na fronteira de fase tripla (TPB),

conceito desenvolvido por Groove em 1843; redução da espessura do eletrólito; e desenvolvimento de materiais para eletrodos e eletrólitos mais adequados para cada tipo de célula e temperatura de operação (FUEL CELLS HANDBOOK, 2004).

### 3.1.1 Princípios básicos das células a combustível

A estrutura básica de todas as células a combustível é similar: a célula consiste em dois eletrodos separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo. Os eletrodos são expostos a gás ou líquido combustível e/ou oxidante (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Os eletrodos têm que ser permeáveis a gás ou líquido e para isso possuem uma estrutura porosa. A estrutura e conteúdo da difusão do gás nos eletrodos é bastante complexa e requer otimização considerável para aplicação prática. O eletrólito deve possuir a menor permeabilidade ao gás possível. Para células a combustível com eletrólito condutor de prótons (PEMFC, célula a combustível com membrana de troca de prótons), o hidrogênio é oxidado no anodo (como na equação a seguir) e os prótons entram no eletrólito e são transportados para o catodo (WINKLER, 2004):



No catodo o oxigênio fornecido reage de acordo com:



Há um fluxo de elétrons no circuito externo durante estas reações. Os íons de oxigênio recombinaem com os prótons para formar água:



O produto desta reação é água, a qual é formada no catodo das células a combustível com membrana condutora de prótons. Pode ser formada no anodo, se um eletrólito condutor de íons de oxigênio (ou carbonatos,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) é usado, como no caso das células a combustível de alta temperatura, como a SOFC (WINKLER, 2004).

A reação do anodo nas células a combustível é tanto a oxidação direta do hidrogênio ou a oxidação do metanol. Uma oxidação indireta via etapa de reforma pode ocorrer. A reação do catodo em células a combustível é a redução do oxigênio, na maioria dos casos, do ar (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

A Figura 1 mostra o princípio de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio com eletrólito ácido. O anodo é suprido com hidrogênio assim como o gás combustível o qual é eletroquimicamente dividido em prótons e elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Os elétrons que desempenham trabalho elétrico no circuito elétrico externo chegam ao catodo e reduzem o oxigênio em água na interface do eletrodo/eletrólito.

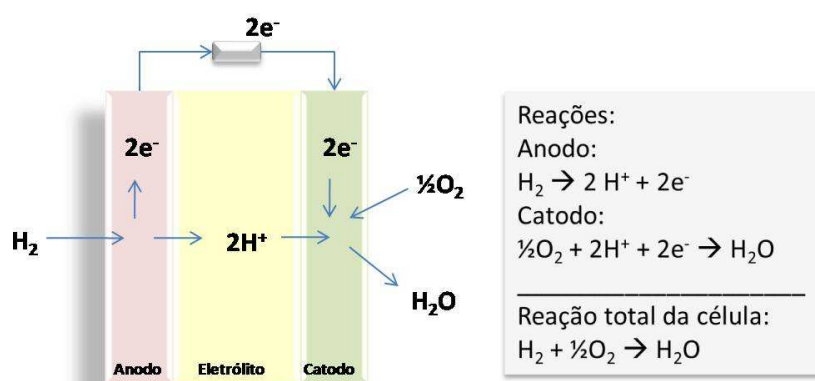


Figura 1. Princípio de operação da célula a combustível com eletrólito condutor de prótons.

Os tipos de células ordenadas de acordo com a temperatura de operação são mostrados na Figura 2.

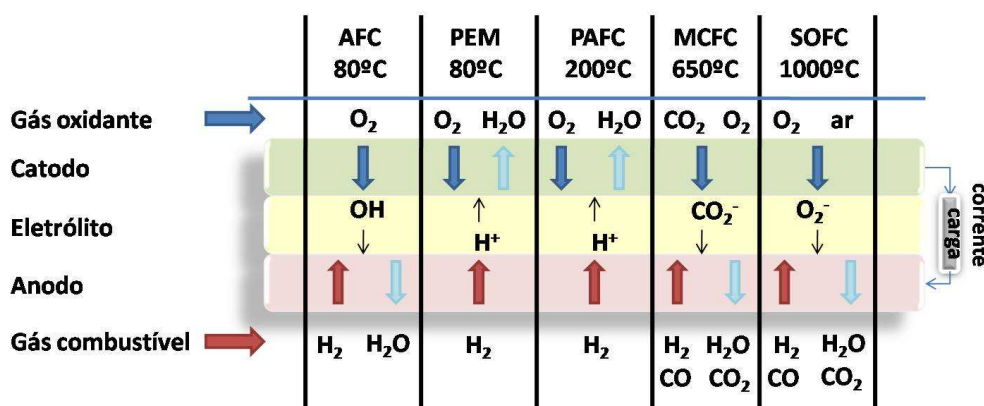
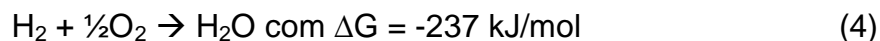


Figura 2. Tipos de célula a combustível: AFC: alcalina, PEM: membrana polimérica de troca de prótons, PAFC: ácido fosfórico, MCFC: carbonato fundido, SOFC: óxido sólido.

Para o caso de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio o princípio é mostrado na Figura 1 e a equação global é (WINKLER, 2004; CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001):



Em princípio, as células a combustível podem utilizar todos os fluidos capazes de oxidação. Na prática, hidrogênio é usado quase que exclusivamente como o combustível em células de baixa temperatura. Isto é devido à alta atividade eletroquímica do hidrogênio em comparação com todos os outros combustíveis como hidrocarbonetos, álcool ou produtos de gaseificação do carvão. Seu mecanismo eletroquímico de reação é caracterizado pela simplicidade das etapas individuais de reação em que não surge nenhuma inibição por subprodutos. A respeito disso, hidrogênio é superior aos combustíveis carbonados. Abaixo de uma temperatura de aproximadamente 300°C, combustíveis carbonados não são somente eletroquimicamente pouco reativos, mas geralmente são também levados à formação de subprodutos os quais podem atuar como envenenadores catalíticos nos eletrodos. Economicamente, entretanto, o uso dos hidrocarbonetos como combustível está sendo taxado com maior significância (NEEF, 2009).

Durante a operação as células apresentam perdas energéticas que podem ter diferentes causas, como pode ser visto na Figura 3 (WINKLER, 2004; CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001). Elas podem ser causadas pela cinética de reações dos eletrodos ou são dadas pela estrutura da célula ou tipo de controle do processo. Nenhum destes efeitos pode ser eliminado, entretanto todos podem ser minimizados pela escolha apropriada de materiais, geometrias e condições de operação (WINKLER, 2004; FUEL CELL HANDBOOK, 2004)



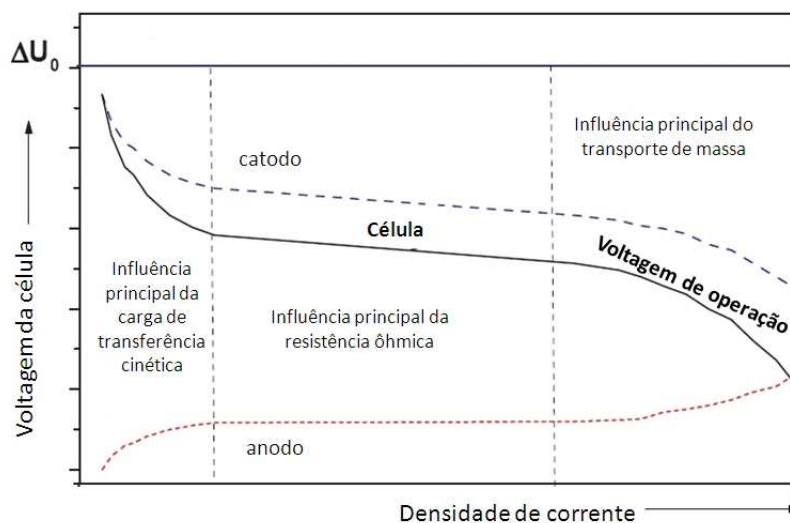


Figura 3. Esquema da voltagem da célula a combustível versus densidade de corrente, sobrepotencial do catodo e anodo em azul e vermelho respectivamente (WINKLER, 2004; CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

A voltagem de operação de uma célula é sempre menor que o máximo teórico e decresce com o aumento de corrente lançada da célula a combustível. Isto é resultado de perdas. Estas perdas dependem de muitos fatores como densidade de corrente, temperatura, pressão, taxa de vazão do gás, combustão do gás e do material da célula. A diferença entre a voltagem de operação da célula e a voltagem reversível é referida como a polarização total, sobrevoltagem ou sobrepotencial (WINKLER, 2004; LARMINIE, DICKS, 2003).

A polarização total da célula pode ser dividida em três componentes: transferência de carga ou polarização por ativação, difusão ou polarização por concentração, e resistência ou polarização ôhmica. A transferência de carga ou polarização por ativação é diretamente relacionada às taxas de reações eletroquímicas. Tanto as reações eletroquímicas quanto as químicas envolvem uma barreira de ativação que precisa ser ultrapassada para as espécies reagirem. A resistência ou polarização ôhmica ocorre por causa da resistência ao fluxo de íons no eletrólito e a resistência ao fluxo de elétrons através dos materiais dos eletrodos. As perdas ôhmicas dominantes, através do eletrólito, são reduzidas pela diminuição da espessura e aumento da condutividade iônica do eletrólito (LARMINIE, DICKS, 2003; FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Como o reagente é consumido no eletrodo por reação eletroquímica, existe uma perda de potencial devido à impossibilidade de manter constante a

concentração inicial de fluido nos eletrodos, formando assim um gradiente de concentração. Vários processos podem contribuir para a polarização por concentração: lenta difusão da fase gasosa nos eletrodos porosos, solução ou dissolução dos reagentes/produtos dentro/fora do eletrólito, ou difusão dos reagentes/produtos através do eletrólito para ou de um sítio reacional eletroquímico. Na prática o transporte lento de reagentes/produtos de ou para um sítio reativo é o maior contribuinte para este fenômeno (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

### 3.1.2 Aplicações das células a combustível

As potenciais aplicações das células a combustível na sociedade são crescentes, devido a diferentes benefícios que estes dispositivos poderiam suportar, além das considerações ambientais (a não emissão de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  ou hidrocarbonetos e emissão nula ou reduzida de  $\text{CO}_2$ ) (SINGHAL, 2000; NEEF, 2009), especialmente em áreas urbanas onde a poluição localizada é um assunto prioritário. A possibilidade da combinação entre confiabilidade, baixo custo de manutenção, operação silenciosa e modularidade torna as células a combustível adequadas para geração de energia descentralizada, livre de redes de distribuição, fornecimento de energia ininterruptamente, e em escala menor aplicações móveis (ORMEROD, 2002).

A alta flexibilidade com respeito ao combustível usado abre possibilidades de modificação do mercado energético a longo prazo em direção à redução global das emissões de dióxido de carbono (SMITH, WOOD, BIRSS, 2008). O uso de hidrogênio como gás alimentador na base das energias renováveis leva a benefícios especiais com respeito à conservação de recursos e proteção climática, entretanto isto atualmente representa um prospecto de médio a longo prazo (NEEF, 2009).

Para que seja alcançado o sucesso comercial para todos os sistemas a fim de competir com tecnologias convencionais deve-se reduzir custos. O custo depende principalmente do tamanho (potência) do sistema de célula a combustível e do uso geral. Cogeração estacionária por calor e eletricidade (CHP – Combined Heat and Power) pode ser usada em residências (< 10 kWh) ou até mesmo para plantas de geração de energia (> 1000 kWh). Sistemas de célula a combustível podem ser

aplicados em automóveis ou como geração de eletricidade “on-board” ou para aplicações portáteis (BLUM et al., 2005; LOKURLU et al., 2003).

Na Tabela 1 encontram-se as aplicações para os diversos tipos de célula a combustível (BLUM, et al., 2005; LARMINIE, DICKS, 2003; CROPPER, 2003).

Tabela 1. Dados de cada tipo de célula a combustível

<b>Tipo de Célula a Combustível</b>	<b>Íon móvel</b>	<b>Temperatura de Operação</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Alcalina (AFC)</b>	OH <sup>-</sup>	50 – 200 °C	Usada em veículos espaciais, (por exemplo Apollo, Shuttle).
<b>Membrana de troca de prótons (PEMFC)</b>	H <sup>+</sup>	30 – 100 °C	Veículos, aplicações móveis e para sistemas CHP* de baixa potência.
<b>Metano direto (DMFC)</b>	H <sup>+</sup>	20 – 90 °C	Adequado para sistemas eletrônicos portáteis de baixa potência, funcionando por longos períodos.
<b>Ácido fosfórico (PAFC)</b>	H <sup>+</sup>	~ 220 °C	Aplicações especiais.
<b>Carbonato fundido (MCFC)</b>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	~ 650 °C	Adequado para sistemas CHP* de média ou larga escala, acima de MW de capacidade.
<b>Óxido Sólido (SOFC)</b>	O <sup>2-</sup>	500 – 1000 °C	Uso estacionário; e unidade auxiliar de energia como produtora de energia em motores de veículos. Funcional para sistemas CHP* de qualquer tamanho, 2kW a multi-MW.

\* Cogeração estacionária por calor e eletricidade (CHP – Combined Heat and Power)

### 3.2 A célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são equipamentos de conversão de energia altamente eficientes, podendo alcançar eficiências elétricas de 45-50% (SINGHAL, 1999). Devido a suas altas temperaturas de operação, a cogeração de calor e energia pode ser efetivamente empregada chegando a uma eficiência total maior do que 80% (YOKOKAWA et al., 2008). A eletricidade é produzida por uma reação eletroquímica de um gás combustível (hidrogênio ou mesmo metano) com o oxigênio do ar. Além da alta eficiência, SOFCs tem a vantagem de ter baixas taxas de emissão de poluentes do ar. Este conceito é muito promissor para ser usado como plantas de energia estacionárias e também para unidades de energia auxiliares para aplicações móveis (BLUM et al., 2005; GROSS et al., 2006).

A célula a combustível de óxido sólido se diferencia dos outros tipos por ser o único dispositivo inteiramente no estado sólido (FLORIO et al., 2007). A combinação destes componentes e materiais sólidos gera inúmeras características e vantagens únicas para este tipo de célula, incluindo design flexível da célula e do empilhamento, processo de fabricação, e tamanho das plantas de energia (MINH, 2004).

Uma única célula de SOFC pode ser configurada em vários formatos dependendo de um design específico de empilhamento. Células de SOFC tem sido feitas em forma tubular, chapas planas (flat-plates) ou planar, bandamento, e estruturas onduladas (MINH, 1993).

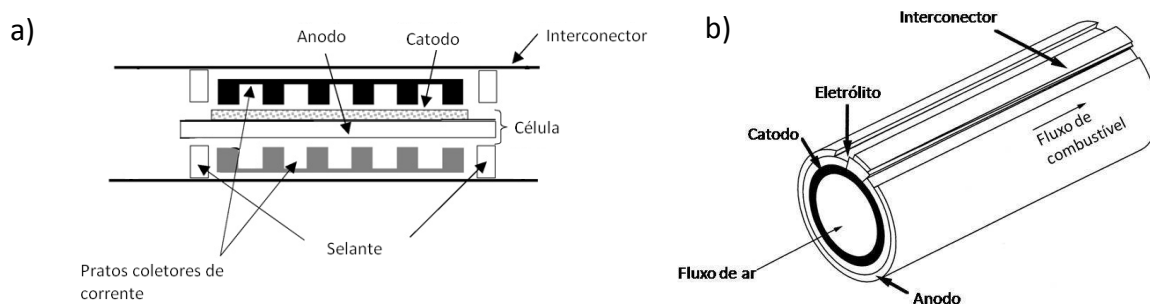


Figura 4. Componentes uma célula a combustível do tipo óxido sólido: a) design planar (NIELSEN et al., 2006), b) design tubular (SINGHAL, 2000).

Quatro configurações de empilhamento têm sido propostas e desenvolvidas para SOFC: design de segmentos de célula em série, design tubular, o monolítico, e o planar. Cada design pode ter sofrer variações de tamanho, número de células no empilhamento, forma de coleta de corrente e de abastecimento, etc (MINH, 2004). Uma diferença marcante entre o empilhamento de SOFC com design planar é que requerer selagem para prevenir o vazamento de gás (KENDALL, MINH, SINGHAL, 2003).

O design planar é mais eficiente e barato do que o tubular, uma vez que o caminho da corrente é mais curto e é mais fácil de empilhar do que células com design tubular. Porém ainda é um problema encontrar bons materiais para selantes e interconectores (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

SOFC planares de vários tamanhos têm sido fabricadas e operadas sob várias condições. Uma unidade de célula possui elevada densidade de energia por área, por exemplo, densidades energéticas de  $1,8 \text{ W/cm}^2$  a  $800^\circ\text{C}$  e  $0,8 \text{ W/cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$  para células suportadas no anodo com hidrogênio como combustível. O empilhamento de células planares, comumente chamado de “stack”, é capaz de gerar eletricidade suficiente para abastecer qualquer dispositivo, podendo gerar multi-kW (KENDALL, MINH, SINGHAL, 2003). A célula planar, a unidade de repetição e o empilhamento podem ser vistos na Figura 5.

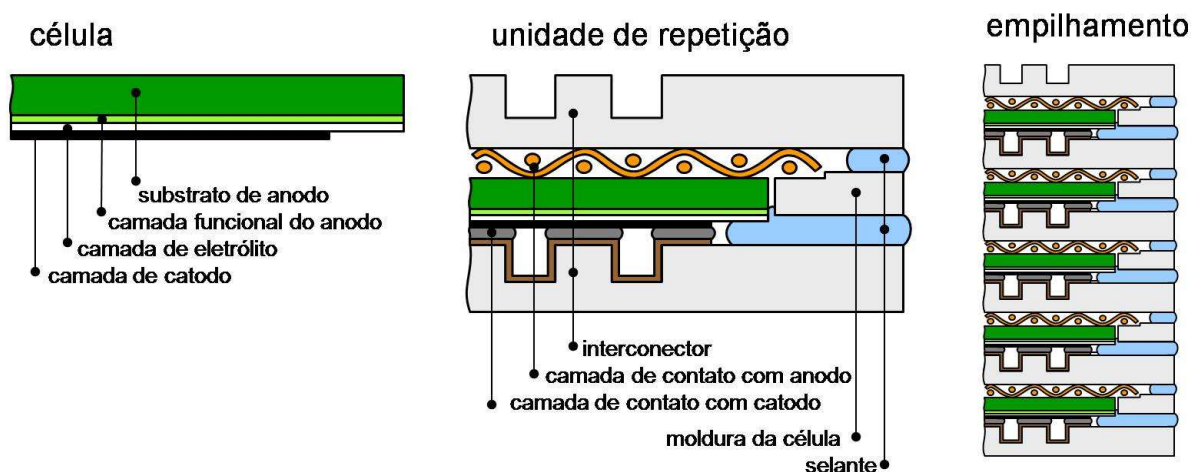


Figura 5. Desenho esquemático da célula ao empilhamento. ([http://www.fz-juelich.de/ief/ief-pbz/sofc\\_juelich/](http://www.fz-juelich.de/ief/ief-pbz/sofc_juelich/))

Os fatores limitantes e fundamentais em projetos de empilhamento de SOFC têm sido as pesquisas sobre otimização de design, modelagem da distribuição de temperatura, corrente de gás, carregamento mecânico, estanqueidade e o desenvolvimento de materiais para eletrodos, eletrólito e selantes, com destaque para as vitrocerâmicas e ligas especiais (FERGUS, 2005). Porém os maiores desafios no desenvolvimento tecnológico para viabilidade de produção comercial está relacionada também às altas temperaturas de operação. A ciclagem térmica reflete em fenômenos induzidos termicamente nos materiais dos componentes, como envelhecimento térmico, incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica, sinterização, e até mesmo a degradação em longos períodos de operação, motivos pelos quais se busca a redução destas temperaturas (YOKOKAWA et al., 2008).

A temperatura de operação para uma SOFC está entre 500 e 1000 °C (STEELE, HEINZEL, 2001; ORMEROD, 2002), que é maior que em qualquer outro tipo de célula a combustível. As altas temperaturas são necessárias para que o eletrólito sólido atinja a condutividade iônica suficiente para o funcionamento da célula. Esta característica confere à SOFC propriedades como elevada eficiência, pois os gases gerados a estas temperaturas são ideais para o uso em cogeração de energia; eliminação do uso de metais catalíticos preciosos, reduzindo custo; e flexibilidade de combustível, a reforma interna flexibiliza o uso de uma variedade de combustíveis, tais como metano e gás natural, e reduz o custo associado com o uso de um sistema de reforma adicional (SMITH, WOOD, BIRSS, 2008; FLORIO et al., 2007).

Um caminho para redução de custos é a operação a temperaturas mais baixas pelo uso de filmes finos de eletrólito. Usando o anodo como substrato, a estabilidade mecânica da célula é transferida do eletrólito para o anodo. Isto possibilita uma redução na espessura do eletrólito de aproximadamente 150 µm para 5 µm, diminuindo a resistência em mais de uma ordem de magnitude através do eletrólito. Para as células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (*IT SOFC – Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*), pesquisas têm sido realizadas para encontrar materiais que também possuam alta condutividade elétrica a baixas temperaturas (de 500 a 800 °C) (STEELE, HEINZEL, 2001; KHOLWAD, 2006).

### 3.2.1 Componentes de SOFC

Os eletrodos são os componentes em que acontecem as reações químicas e a liberação e condução dos elétrons. Eles devem ser porosos, ter condutividade mista (sendo a eletrônica elevada e iônica mais baixa), estabilidade térmica e química. O eletrólito é o meio pelo qual se dá a passagem de íons do anodo para o catodo e deve ser denso, ter condutividade exclusivamente iônica, estabilidade térmica e química (FUEL CELLS HANDBOOK, 2004). O selante é o componente que dará a estanqueidade ao sistema, impedindo que o gás combustível se misture com o oxigênio sem ter passado pelos eletrodos e eletrólito. Ele deve ser denso, estável a altas temperaturas e ainda provocar união do material cerâmico do eletrólito com o material metálico das placas interconectoras (STEELE, HEINZEL, 2001; FERGUS, 2005; GROSS et al., 2006).

Apesar das propriedades elétricas e eletrocatalíticas de um conversor eletroquímico, as propriedades termomecânicas, por exemplo, o coeficiente de expansão térmica (CET), estabilidade morfológica e geométrica em diferentes atmosferas, resistência mecânica, etc. - são critérios importantes na seleção do material para os componentes e aplicação a altas temperaturas. Na SOFC vários materiais funcionais (anodo, membrana de eletrólito, catodo, interconectores, selante) têm que ser unidos. Logo, um desafio principal na pesquisa de SOFC é achar materiais com expansões térmicas similares para evitar as tensões mecânicas especialmente durante o ciclo térmico. Os materiais tradicionalmente utilizados apresentam os seguintes CET: eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , anodo cermet de Ni/YSZ é  $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , catodo de (La, Sr)MnO<sub>3</sub>, (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub> o é  $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , o mesmo coeficiente apresentado nos interconectores e moldura da célula de aço cromo ferrítico (CroFer22APU), e aproximadamente o mesmo encontrado nos materiais selantes BaO, CaO, SiO<sub>2</sub> (TIETZ, 1999).

### 3.2.1.1 Catodo

Catodos para SOFC devem possuir muitas propriedades incluindo elevada condutividade elétrica, alta atividade catalítica para redução de oxigênio, e compatibilidade com outros componentes de célula (YOKOKAWA, HORITA, 2004). A principal função do catodo é promover os sítios reacionais para a redução eletroquímica do oxidante. Portanto o material escolhido para catodo deve ser estável em ambiente oxidante e tem condutividade eletrônica suficiente assim como atividade catalítica para a reação do gás oxidante em condições de operação (MINH, TAKAHASHI, 1995).

Este eletrodo deve seguir os seguintes requisitos: alta condutividade eletrônica; estabilidade química e dimensional em ambientes encontrados durante a fabricação e operação da célula; o coeficiente de expansão térmica deve ser compatível com os dos demais componentes da célula; compatibilidade e mínima reatividade com o eletrólito e o interconector; porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio molecular da fase gasosa para a interface catodo/eletrólito (MINH, 1993; FLORIO et al., 2004; FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

A redução do oxigênio em um catodo de SOFC acontece somente nas redondezas da fronteira de fase tripla (*TPB – Triple Phase Boundary*) entre um condutor eletrônico, um condutor iônico e gás de oxigênio (ar) (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001; FLORI, et al., 2004). Além disso, a TPB é ativa eletroquimicamente somente se elétrons, vacâncias de oxigênio ou íons, e gás de oxigênio podem ser transportados para ou removidos da fronteira. A redução do oxigênio na TPB descrita na notação de Kröger-Vink (KRÖGER, VINK, 1956; MINH, 1993), equação 5:



Onde O e V descrevem um íon óxido e uma vacância de íon óxido em uma malha cristalina do eletrólito (ETSELL, FLENGAS, 1970). A microestrutura do material do catodo também afeta o comportamento de polarização. O transporte simultâneo de íons de oxigênio e elétrons implica que um condutor misto, um material condutor de íons oxigênio e elétrons, pode fazer um catodo melhor do que um simples condutor eletrônico (MINH, TAKAHASHI, 1995).



Desde o começo do desenvolvimento das SOFC foi descoberto que eletrodos de  $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) tinham alta atividade para redução de oxigênio a altas temperaturas e eram estáveis sob as condições de operação da SOFC. Estes catodos de LSM têm sido melhorados com o decorrer do tempo. Catodos com uma única fase de LSM mostram um baixo coeficiente de difusão de óxidos então é melhor ser usado um catodo com duas fases, que resulta em um menor sobrepotencial para a reação de redução de oxigênio (SHIBUYA, NAGAMOTO, 1997; CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001; FLORIO et al., 2004).

Materiais do tipo perovskitas são investigados como catodo para SOFC. Perovskitas a base de lantanídeos mostraram alta condutividade e atividade catalítica para redução de oxigênio. Aplicando uma fina camada porosa de partículas de YSZ no eletrodo de LSM também melhora o desempenho assim como diminui a polarização por resistência (JUHL, et al., 1996). Especialmente para operação a temperaturas mais baixas, tais como 500-700°C, é importante ter um catodo mais eficiente. Composições para catodos compósitos têm sido amplamente pesquisadas, como a mistura entre o material tradicional para catodo, Manganitas de Lantânio, com materiais para eletrólito, YSZ, CGO, etc (JUHL et al., 1996; SHIBUYA, NAGAMOTO, 1997; SHAH, BARNETT, 2008; TIAN et al., 2008; YANG et al., 2008; DARBANDI, ENZ, HAHN, 2009; JIN, LIU, 2009; JIANG et al., 2009).

### **3.2.1.2 Eletrólito**

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução parcial ou total em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Devido às substituições e/ou deslocamentos iônicos, nestes materiais as espécies móveis não são elétrons ou vacâncias, mas íons (HLADIK, 1972; FLORIO et al., 2004). Entre os eletrólitos sólidos, a condução mais comum é a de íons mono ou divalentes devido à formação de vacâncias (IMANAKA, ADACHI, 1997; REY, MUCCILLO, 2002).

A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado como oxidante ( $O_2$ ) ou com o combustível ( $H_2$ , hidrocarbonetos, etc). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons  $O^{2-}$  ou  $H^+$  (GOODENOUGH, 2003; FLORIO et al., 2004). Nas SOFC este eletrólito é condutor de íons de oxigênio (ou carbonatos,  $CO_3^{2-}$ ) (ROCHA, MUCCILLO, 2001), representado na Figura 6 (ATKINSON et al., 2004).

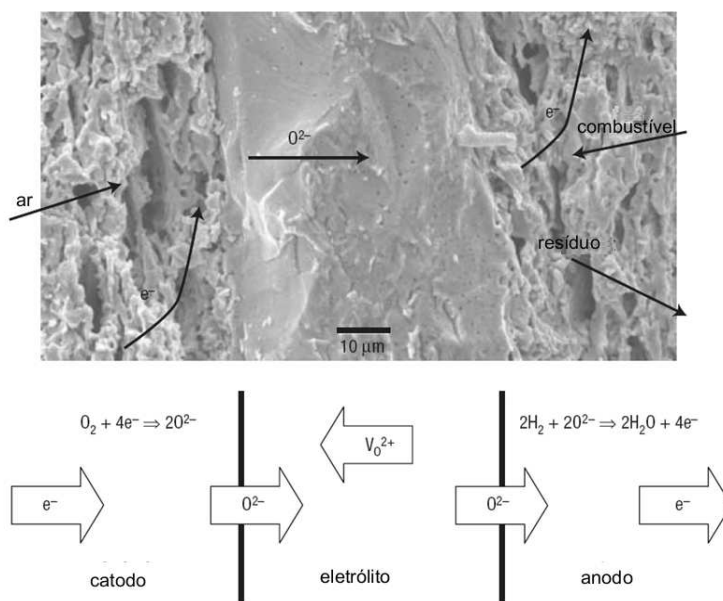


Figura 6. Processo ocorrendo no eletrodo de ar, eletrólito e eletrodo de combustível e nas suas interfaces, sobreposta em uma microestrutura apropriada (ATKINSON et al., 2004).

Em uma célula eletroquímica perfeita, a corrente iônica através do eletrólito dentro da célula combina com a corrente eletrônica do circuito externo. Devido às condutividades iônicas serem muito menores que as condutividades eletrônicas, o eletrólito de óxido sólido de uma SOFC é na forma de uma membrana de espessura muito pequena, e grande área que separa eletronicamente os dois eletrodos da célula diminuindo a resistência iônica e polarização ôhmica (GOODENOUGH, 2003).

Os materiais usados como eletrólito de SOFC devem ter alta condutividade iônica à temperatura de operação desejada, por exemplo, maior que  $0,1 S.cm^{-1}$  a  $900^\circ C$ ; baixa condutividade eletrônica correspondent e à mesma temperatura, como

$< 10^{-3}$  a  $900^{\circ}\text{C}$ ; estabilidade de fase; compatibilidade química e de expansão térmica com os demais componentes da célula; elevada densidade para impedir a passagem de gases; resistência mecânica, com resistência à fratura maior que 400 MPa à temperatura ambiente; e viabilidade economicamente (FLORIO et al., 2004; FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Os principais condutores de íons oxigênio conhecidos pertencem a quatro grupos estruturais distintos: a) tipo fluorita, por exemplo, zircônias estabilizadas, cerâmicas a base de céria e de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; b) perovskitas, como o galato de lantânio dopado; c) perovskitas com camadas intercaladas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e d) pirocloros, como  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (REY, MUCCILLO, 2002; GOODENOUGH, 2003).

Para uma cerâmica atuar como eletrólito sólido, deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos. Assim, um eletrólito sólido cerâmico é um sólido puro (condutores intrínsecos) com um gap de energia superior a 3 eV ou uma solução sólida onde o número de defeitos iônicos foi aumentado por meio da formação de solução sólida (condutores extrínsecos) (FLORIO et al., 2004).

Eletrólitos sólidos condutores de íons  $\text{O}^{2-}$  podem ser à base de  $\text{ZrO}_2$  dopados com  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  (R = terras raras),  $\text{MgO}$ , óxidos de metais de transição; à base de  $\text{ThO}_2$ ; de  $\text{CeO}_2$ ; de  $\text{HfO}_2$ ; de óxidos de metais trivalentes (ETSELL, FLENGAS, 1970). O uso mais comum de elementos de terras raras no campo dos eletrólitos sólidos é na utilização como dopante.

A dopagem tem a função de produzir vacâncias nos sólidos formando solução sólida substitucional. Em alguns casos, ocorre a estabilização de fases condutoras a altas temperaturas (IMANAKA, ADACHI, 1997; HLADIK, 1972). Quando são formadas as soluções sólidas nos sistemas à base de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , a presença de cátions di- ou trivalentes na rede cristalina causa a formação de vacâncias aniônicas para manter a neutralidade elétrica, aumentando a condutividade do íon  $\text{O}^{2-}$  e promovendo uma condução quase que exclusivamente iônica, em amplas faixas de temperatura e pressão de oxigênio (ETSELL, FLENGAS, 1970).

A temperatura de operação sofre influência principalmente das propriedades dos eletrólitos sólidos disponíveis. A condutividade iônica específica de um eletrólito sólido varia com a temperatura (STEELE, HEINZEL, 2001). Para operação em altas temperaturas a maioria das cerâmicas são suficientemente condutoras para dar um

bom desempenho geral à célula. Eletrólito baseado em zircônia é tradicionalmente o mais utilizado, por ser estável e ter condutividade razoável a altas temperaturas. Para possibilitar a redução da temperatura de operação da célula, materiais especiais estão sendo investigados. Eletrólitos a base de céria, por exemplo, são mais condutores do que os eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

### 3.2.1.3 Anodo

O anodo da célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito. As principais funções de um anodo são: prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito; permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários; transportar para o interconector os elétrons que são gerados (ATKINSON et al., 2004; FLORIO et al., 2004).

Após estudos usando anodos de fase única, como grafites, óxido de ferro, metais de transição, e os problemas por eles apresentados, anodos “cermet” níquel-zircônia têm sido os anodos dominantes na SOFC por cerca de quarenta anos (ATKINSON et al., 2004).

Atualmente os anodos de SOFC são baseados em níquel. Normalmente materiais compósitos, “cermet”, Ni e cerâmica são usados por serem mais estáveis do que somente Ni metálico. Anodos de NiO são ligeiramente solúveis em eletrólitos de YSZ mas isto estabiliza a fase cúbica do eletrólito. Um pó misto de NiO com YSZ, com uma resina como ligante, produz uma camada funcional de anodo que pode receber a deposição e sinterização do eletrólito de YSZ. Depois o catodo pode ser depositado nesta camada e formar a estrutura SOFC planar suportada no anodo. Anodos de Ni-YSZ podem também ser produzidos por plasma com vácuo. Para que não haja incompatibilidade entre o anodo “cermet” e o eletrólito é preferível que o mesmo material usado no eletrólito também seja utilizado no anodo em combinação com o Ni (CARRETTE, FRIEDRICH, STIMMING, 2001).

No estado da arte atual materiais para anodo são “cermets” Ni/YSZ e Ni/CGO. Eles são fabricados como suportes anodos ou filmes finos no eletrólito usando técnicas de baixo custo como “printing screen”, “tape casting” ou “paint spraying”, seguidos por um processo de sinterização. A fabricação da microestrutura e propriedades microestruturais finais tem um papel chave para a degradação do anodo com Ni sob as condições de operação da SOFC. Partículas de níquel-níquel conectadas servem como um condutor eletrônico. Mais adiante níquel é o catalisador na reação do anodo. Uma matriz cerâmica (YSZ ou CGO) normalmente é percolada ao redor das partículas de níquel (MUECKE et al., 2008). A estrutura cerâmica rígida ajusta o coeficiente de expansão térmica (CET) próximo do eletrólito e inibe o níquel de uma aglomeração rápida durante a operação da SOFC (TIETZ, 1999). Ela serve como um caminho para a migração do íon de oxigênio e estende a fronteira de fase tripla (TPB) pelo anodo. A TPB é o ponto em que o níquel, cerâmica e poros se encontram e onde as reações eletroquímicas acontecem (MUECKE et al., 2008).

Uma porosidade de 30-40 vol.% é necessária para fornecer o gás para a reação e remover os produtos de reação. Juntos, níquel, cerâmica e poros formam uma rede interpenetrante (LEE et al., 2003).

### **3.2.1.3.1 Degradação do Anodo**

Além dos custos e desempenho, estabilidade longa é um fator importante para comercialização da tecnologia das SOFC. Para aplicações estacionárias, o tempo de vida exigido comercialmente é geralmente superior a 40.000 h. Em comparação, mais de 20.000 h de tempo de vida, como ciclos termais mais freqüentes, é requerido para unidades de energia auxiliares em aplicação de transporte. Entretanto, estes tempos de vida requeridos ainda não foram encontrados. (FUEL CELL HANDBOOK, 2004)

Mecanismos de degradação originados nos componentes da célula incluem, por exemplo, a diminuição na condutividade elétrica intrínseca do eletrólito, engrossamento das partículas de níquel e deposição de carbono no anodo (VAN HERLE et al., 2001), compatibilidade entre os materiais (YOKOKAWA et al., 1991). A um nível de “stack”, mecanismos de degradação incluem envenenamento do

catodo por espécies de Cr gasoso provenientes dos interconectores metálicos e interações químicas entre selantes vitro-cerâmicos e interconectores de aço ferrítico. Além de que, condições cíclicas como ciclos térmicos (BATFALSKY et al., 2006), ciclo redox, e ciclo de carregamento também constituem impacto na estabilidade das SOFCs. É necessário então desenvolver materiais e processos aprimorados para mitigar tais mecanismos. Recentemente, impacto de impurezas tem sido também reportado a nível de um stack/sistema após um longo período de operação (YOKOKAWA et al., 2008).

Mudanças microestruturais resultam de diferentes mecanismos de degradação. Para o anodo “cermet’ com Ni, três mecanismos principais devem ser distinguidos: (1) mecanismos de transporte de massa, (2) mecanismos de desativação e passivação e (3) mecanismos termodinâmicos. Cada um destes mecanismos pode se tornar dominante sob certas condições de operação tais como modo de estado estável, o modo ciclagem redox ou térmica, ou em caso de outras falhas de “stack” ou sistema. Sob condições de operação reais, uma interação destes mecanismos de degradação podem ser observados.

Dois fenômenos importantes de transporte de massa são (1) a mudança na morfologia da superfície do Ni e (2) o aumento do tamanho das partículas do Ni. Ambos os processos são principalmente dirigidos pela afinidade do níquel a se reduzir sua energia superficial livre sob condições de operação da SOFC. Os átomos de níquel são transportados por evaporação/condensação e mecanismos de difusão. Estes mecanismos são altamente dependentes das condições de operação especialmente temperatura e quantidade de vapor de água. A diminuição de uma área superficial específica correlaciona-se com o número de sítios catalíticos ativos além do aumento da resistência de polarização. Por outro lado, a aglomeração de Ni leva a uma desconexão das partículas de Ni-Ni e a condutividade diminui (YOKOKAWA et al., 2008). A degradação dos anodos de SOFC é devido à sinterização das partículas metálicas.

A diminuição do potencial químico é outra força motriz para o mecanismo de transporte de massa no anodo com Ni. Gradiente químico pode resultar devido a impurezas e combinação imprópria de materiais.

Envenenamento por enxofre, coqueificação e envenenamento por outras impurezas são conhecidos como mecanismos de desativação do anodo de níquel.

Os sítios ativos e/ou a rede de poros fica bloqueada e leva ao aumento principalmente da resistência por polarização.

Mecanismos termodinâmicos surgem das tensões residuais e levam a uma delaminação ou trinca no anodo. Eles são influenciados pela relação do material, “stack” e parâmetros de sistema e geralmente aumentam com o aumento do tamanho da célula (YOKOKAWA et al., 2008).

### **3.3 Materiais cerâmicos utilizados em SOFC**

Os componentes principais, eletrodos e eletrólito, de uma SOFC são feitos de cerâmica. A cerâmica convencionalmente tem baixa condutividade térmica e elétrica o que não é desejado para a aplicação em células, porém tem boa estabilidade térmica e química, alta resistência mecânica em compressão, baixa densidade, que são características desejadas. Por isso normalmente os óxidos sintetizado para uso em componentes SOFC têm fases específicas estabilizadas por dopagem (defeitos pontuais), para que seja obtida a condução iônica através das vacâncias de oxigênio, por exemplo, e ainda precisa de condutividade eletrônica em certos componentes que pode ser obtida por uma fase dispersa na matriz cerâmica (FLORIO et al., 2004).

Vários desafios na tecnologia da SOFC são uma consequência das altas temperaturas requeridas para sua operação. Altas temperaturas excluem o uso de metais, os quais tipicamente têm custos mais baixos para fabricação do que as cerâmicas, para todos os componentes não-eletroquímicos da célula a combustível e também aumenta a probabilidade de desenvolvimento de trincas sob temperaturas cíclicas. O material interconector, por exemplo, cromita de lantânio, é particularmente difícil de processar porque o cromo evapora a altas temperaturas, o que leva a uma densificação pobre. Tensões térmicas induzem a falha de selantes de vidro, que é um problema sério para as SOFCs planares (HAILE, 2003).

O eletrodo de uma SOFC é fabricado a partir de material cerâmico particulado e sinterizado. A microestrutura do eletrodo resultante é governada pelos diversos parâmetros de processo tais como tamanho e distribuição das partículas iniciais e

condições de sinterização. Em particular, o anodo compósito envolve pelo menos dois materiais diferentes nos quais os constituintes podem diferir no comportamento de densificação. O uso de anodos baseados em nanopartículas pode permitir o aumento da TPB devido ao aumento do contato pontual partícula – partícula. A diferença nas sinterabilidades entre fases pode, entretanto, atrapalhar o desenvolvimento de uma microestrutura no compósito tridimensionalmente interconectado por causa do excesso prematuro de sinterização da fase mais facilmente sinterizável. Neste caso, o raio relativo dos tamanhos das partículas para o material compósito juntamente com a temperatura de sinterização devem ser bem controladas para otimização do desempenho da célula (SONG et al., 2007).

Um material pode ser considerado com um material para anodo se possuir algumas propriedades: um anodo deve ter alta condutividade elétrica para reduzir as perdas ôhmicas; ele precisa ter atividade eletrocatalítica suficiente para reduzir a polarização por ativação a qual é relacionada com a reação química no anodo; e deve ter uma microestrutura adequada para reduzir a concentração de polarização que é relacionada com a difusão de reagente ou produto da reação do eletrodo. Preencher todas as três condições é necessário para um bom desempenho da SOFC (DATTA, MAJEWSKI, ALDINGER, 2008).

Por isso se faz necessário o estudo e desenvolvimento de materiais com alto desempenho a temperaturas intermediárias, reduzindo os custos e os problemas com propriedades/compatibilidade com os materiais para os componentes auxiliares, assim como aprimoramento dos materiais como um todo.

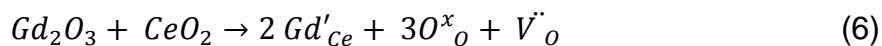
### **3.3.1 CGO**

As características elétricas da solução sólida de céria dopada com gadolínia, utilizadas como eletrólitos em SOFC ou sensores de oxigênio, são influenciadas por fatores como pureza, homogeneidade química, densidade, uniformidade estrutural, quantidade de contornos de grão e tamanho e concentração do dopante (MOGENSEN, SAMMES, TOMPSETT, 2000; DUTRAN, MOURE, JURADO, 1994).

A dopagem mais comumente empregada é aquela em que íons trivalentes de terras raras são introduzidos substitucionalmente na estrutura cristalina do óxido de



cério, Figura 7, gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica. A introdução do óxido de gadolínio na estrutura cristalina do óxido de cério ocorre de acordo com a seguinte Equação 6:



em que, de acordo com a notação de Kröger e Vink,  $Gd'_{Ce}$  representa a substituição do íon  $Ce^{4+}$  por um íon  $Gd^{3+}$ ,  $O^x_O$  representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e  $V''_O$  é a vacância de oxigênio duplamente ionizada (KRÖGER, VINK, 1956).

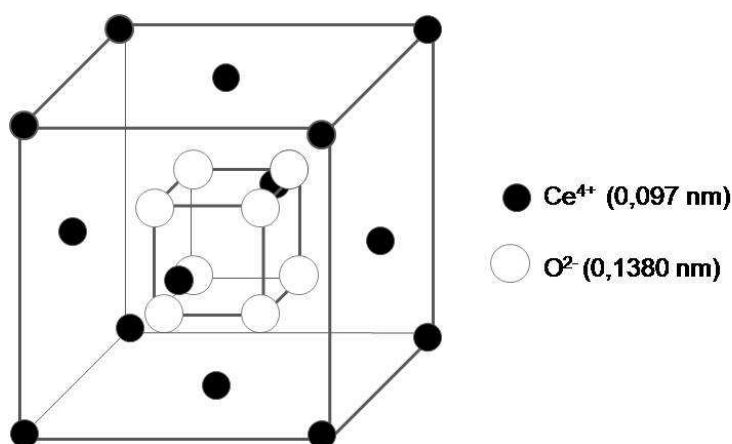


Figura 7. Modelo da estrutura cristalina do óxido de cério, estrutura do tipo fluorita.

O modelo da estrutura da solução sólida céria-gadolínia é apresentado na Figura 8 (INABA et al., 1999; HAYASHI et al., 2000). Os círculos menores mostram os íons de oxigênio, os íons  $Gd^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  ocupam o centro de oito pequenos cubos, de maneira alternada. O cubo branco indica uma vacância de oxigênio. As setas mostram o deslocamento dos íons de oxigênio em direção a vacância ao longo da direção  $[100]$  (HAYASHI et al., 2000).

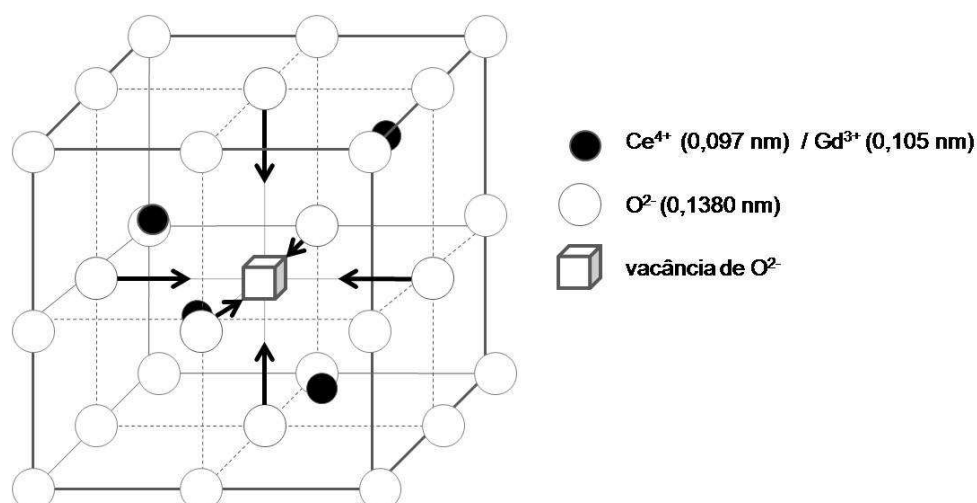


Figura 8. Modelo de estrutura cristalina da céria dopada, em que M<sup>3+</sup> representa o íon dopante Gd<sup>3+</sup>

A condutividade iônica do óxido de cério puro é baixa, assim a dopagem do material se faz necessária. A condutividade iônica máxima é obtida com dopantes que possuam raio iônico próximo ao raio iônico do elemento da matriz (INABA et al., 1999; IMANAKA, ADACHI, 1997; ETSSELL, FLENGAS, 1970; KIM, 1989).

A mudança na distância entre M – O, em que M é metal, é discutida em termos de valência e tamanho de cátions. A reposição de um dopante trivalente em um lugar de Ce<sup>4+</sup> reduz as forças atrativas de Coulomb entre um cátion e um íon de oxigênio. A introdução de um cátion trivalente, como La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> ou Y<sup>3+</sup> no lugar de Ce<sup>4+</sup> é responsável por fazer as distâncias cátion – cátion mais longas, em vista do tamanho iônico dos dopantes, todos maiores do que Ce<sup>4+</sup>. No caso do CGO, a distância Gd – O é quase a mesma distância entre Ce – O, céria não dopada. Isto significa que a dopagem com Gd em céria causa quase nenhuma expansão ou contração dos oxigênios ao redor do dopante. Por outro lado, a introdução dos cátions trivalentes é responsável pela redução das forças repulsivas de Coulomb entre os cátions vizinhos mais próximos e faz as distâncias M – Ce e M – M mais curtas. As mudanças nas distâncias cátion – cátion podem ser determinadas pelo balanço do aumento do raio iônico (efeito do tamanho) e diminuição das forças de repulsão (efeito da carga). No CGO, a diminuição das distâncias cátion – cátion é leve devido ao balanço entre o efeito tamanho e o efeito carga (HAYASHI et al., 2000).

O raio iônico ideal é um valor próximo a 0,104 nm, para cátions trivalentes em sistemas de óxido de cério (KIM, 1989). Este valor está próximo ao valor do raio iônico do  $Gd^{3+}$ , que é igual a 0,105 nm (INABA, TAGAWA, 1996); o raio iônico do  $Ce^{4+}$  é igual a 0,097 nm.

Valores similares de condutividade são conseguidos a temperaturas de 1000 °C para  $ZrO_2$ : 9 mol%  $Y_2O_3$  ( $0,12 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (DELL, HOOPER, HAGENMULLER, 1978) e a 800 °C para o  $CeO_2$ : 10 mol%  $Gd_2O_3$  ( $0,12 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (TORRENS, SAMMES, TOMPSETT, 1998). Portanto, a solução sólida de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio vem sendo estudada para aplicações em células de combustíveis que devem operar a temperaturas intermediárias (500 °C a 700 °C) (DELL, HOOPER, HAGENMULLER, 1978).

### 3.3.2 Nanocompósitos aplicados em componentes de SOFC

O uso de materiais compósitos em SOFC tem se mostrado muito interessante por proporcionar maior controle e direcionamento de propriedades como estabilidade química, coeficiente de expansão térmica, atividade eletrocatalítica, condutividade eletrônica e iônica, e densidade dos componentes da célula. Estes compósitos utilizados em componentes de célula a combustível devem ser preferencialmente nanométricos (nanocompósitos) para melhorar ainda mais a eficiência e propriedades destes componentes. Isto é evidente na utilização de nanocompósitos em componentes em que sua principal função é eletrocatalítica – quanto maior área superficial maior será a quantidade de sítios ativos para que as reações ocorram, aumentando a eficiência.

O desenvolvimento e viabilidade de uso das SOFC estão diretamente relacionados com o estudo dos nanocompósitos para aplicações em componentes de SOFC. As propriedades obtidas com mistura de dois ou mais materiais para formar o compósito utilizado como anodo ou como eletrólito são inatingíveis quando os mesmos materiais estão separados. O uso de nanocompósitos nestes componentes melhora a eficiência do dispositivo e aumenta sua vida útil.

### 3.3.2.1 Compósitos em anodo para SOFC – Ni-CGO

Os principais materiais já estudados para os anodos de SOFC são feitos de uma mistura de níquel e zircônia estabilizada com ítria (YSZ) ou óxido de cério gadolínio (CGO), formando um “cermet” (compósito metal-cerâmica) com uma fase metálica eletronicamente condutora e uma fase cerâmica com condutividade iônica ou mista. A matriz cerâmica promove um caminho para os íons e o metal para os elétrons. O cermet em si é eletronicamente condutor acima de certa fração de volume da fase metálica (limite de percolação). O limite de percolação dos anodos de Ni-YSZ/CGO sinterizados a partir de pós são normalmente por volta de 30 vol.% Ni em fase sólida. A estabilidade térmica de cermets nanocristalinos ainda é um assunto chave (MUECKE et al., 2008).

O níquel tem alta atividade catalítica pela desidrogenação dos hidrocarbonetos, assim como alta condutividade eletrônica. A reação do metano com o ânodo “cermet” Ni-YSZ por quebra do metano resulta na deposição de carbono com alto risco de desativação da célula.

Os materiais baseados em  $\text{CeO}_2$  são alternativas para eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) para aplicações em SOFC. Eles têm condutividade iônica maior e menores perdas ôhmicas em comparação a YSZ, e podem operar a temperaturas mais baixas (500-800°C). Esses eletrólitos baseados em cério requerem eletrodos especiais com um alto desempenho e compatibilidade termomecânica e química.

Os materiais baseados em cério são de interesse potencial. Como uma vantagem a alta concentração de vacâncias de oxigênio e sua mobilidade no condutor misto de cério dopado tornam possível a extensão da zona de reação do contorno de fase tripla (*Triple Phase Boundary – TPB*) em toda a superfície do condutor misto. Entretanto, uma contribuição com alta condutividade eletrônica no ânodo é necessária para evitar perdas elétricas. Além disso, o ânodo baseado em cério é quase inerte a metano (ATKINSON et al., 2004).

A introdução do Ni em uma matriz de cério dopado pode ser uma maneira de adquirir condutividade eletrônica suficiente para prevenir perdas elétricas, além de atuar como um material catalítico na quebra do metano. As funções importantes das

partículas de cério dopado com gadolínio (CGO) no cermet Ni-CGO deverão ser: suprir íons óxidos para a TPB, reprimir a sinterização do Ni, e controlar o coeficiente de expansão térmica entre o “cermet” e o eletrólito de CGO. Assim, cermets baseados em cério dopado apresentam propriedades que proporcionam um alto desempenho como eletrodos (GIL et al., 2009).

### 3.4 Uso de gás natural nas células a combustível

O hidrogênio e as tecnologias de células a combustível têm potencial para os objetivos de uma economia energeticamente sustentável. Um grande número de estudos têm sido feitos a respeito de assuntos que facilitariam a introdução do hidrogênio na matriz energética. Plantas de energia que utilizam o hidrogênio como combustível podem potencialmente ter emissões iguais a zero. Entretanto, muitos fatores tornam difícil prever quando e em que escala estas novas tecnologias abastecidas de hidrogênio entraram no mercado. Questões técnicas da produção de hidrogênio em larga escala ainda têm que ser resolvidas, é necessário o desenvolvimento de uma estratégia de transição entre as tecnologias atuais, combustíveis convencionais, e a utilização do hidrogênio. Durante os próximos anos as tecnologias competitivas ao hidrogênio, tais como bio combustíveis, combustíveis fósseis, etc, possuem vantagens (NEEF, 2009).

Gás natural é um combustível fóssil amplamente utilizado que é mais limpo do que carvão e petróleo. Existe uma abundância de gás natural e sua utilização é crescente durante os últimos 50 anos (AFGAN, PILAVACHI, CARVALHO, 2007). Plantas de energia que utilizam o gás natural têm emissões significativamente mais baixas do que plantas que usam outros combustíveis fósseis.

A reforma do gás natural é um processo industrialmente estabelecido para a produção de hidrogênio, que pode ser usado para operação de uma célula a combustível de óxido sólido. A seguinte reação da reforma a vapor pode ser formulada a partir do metano como o composto em maior quantidade no gás natural:



Como a reforma a vapor de hidrocarbonetos superiores ou alcoóis (gasolina e diesel, metanol em reator de leito fixo ou metanol em reatores revestidos), a reação

acima é fortemente endotérmica com um padrão de entalpia de formação de + 206 kJ/mol e pode acontecer em um catalisador adequado (níquel ou metais nobres em um material substrato) em escala industrial a temperaturas acima de 700°C. A formação dos produtos de reação da reforma a vapor do metano é influenciada, por outro lado, pelo equilíbrio de termodinâmico da reação (7) e pelo equilíbrio trocado de reação que é levemente exotérmico, tornando a equação (8) verdadeira (KIM, 2006).



Em conexão com o desenvolvimento de células a combustível, tem sido conhecido por muitos anos que o calor produzido pelas reações eletroquímicas na célula a combustível é suficiente para sustentar endotermicamente a reforma do gás natural descrito. Este fato tem conduzido a numerosos conceitos para a reforma interna do gás natural, os quais são aplicados para SOFC e MCFC, favorecidas pelas altas temperaturas de operação.

A SOFC pode operar com hidrogênio ou com vários combustíveis, incluindo gás natural, sem a necessidade de um reformador de combustível externo (MEUSINGER, RIENSCHÉ, STIMMING, 1998). Gás natural pode ser reformado internamente nas SOFC a temperaturas tão baixas quanto 600°C, o que significa que até mesmo a baixas temperaturas SOFC podem ser operadas com gás natural sem a necessidade de um reformador externo complexo. Entretanto, para algumas aplicações, como em escala menor, remotas, gases como o propano ou butano oferecem vantagens práticas significantes. Para células SOFC de temperatura intermediária operando a temperaturas em torno de 500°C, metanol é considerado o combustível mais adequado (ORMEROD, 2002). A SOFC representa uma alternativa viável real aos métodos convencionais de geração de energia em áreas sem abastecimento de gás natural, onde o diesel é normalmente usado, que é ineficiente e altamente poluente.

Entretanto, a reforma interna completa pode levar a uma série de problemas como a formação de carbono ou envenenamento no anodo; considerável influência na distribuição da temperatura no “stack” devido à alta velocidade das reações endotérmicas de reforma. Com a pré-reforma parcial do gás natural estes problemas são evitados (MEUSINGER, RIENSCHÉ, STIMMING, 1998).

Os conceitos de reforma interna basicamente diferenciam-se entre duas variantes, reforma interna direta (DIR – Direct Internal Reforming) e reforma interna indireta (IIR – Indirect Internal Reforming), também chamada de reforma integrada.

DIR dá uma forte vantagem para as SOFC sobre as demais células a combustível que requerem uso de  $H_2$  puro como combustível, como o uso do metano ou outro hidrocarboneto requer significativamente menos processamento do combustível e incrível redução nos custos associados com o sistema total da SOFC (SMITH, WOOD, BIRSS, 2008). Outros fatores como tempo de vida útil e eficiência não são significativamente alterados com uso de gás natural ao invés de  $H_2$  puro como combustível da SOFC. O custo da energia produzida passa de 0,24 euros/kWh utilizando o hidrogênio para 0,1284 euros/kWh (PILAVACHI et al., 2008). Logo o combustível mais interessante para os sistemas SOFC, especialmente para aplicações estacionárias, é o gás natural, consistindo principalmente de metano, que é barato, abundando e já disponível. (MEUSINGER, RIENSCHKE, STIMMING, 1998).

### 3.5 Métodos de Síntese

Os principais métodos utilizados na síntese de nanopartículas podem ser dividido em dois grupos principais: síntese em fase gasosa e processamento por sol-gel. Nanopartículas com diâmetro na faixa de 1-10 nm com estrutura cristalina estável e alto grau de monodispersividade podem ser processadas pelas duas técnicas, sendo que existem diversas variações destes (YAN, SUN, CHENG, 2002).

Na maioria destas técnicas, o objetivo é reduzir o tamanho das partículas primárias para abaixo de 30 nm. Entretanto, os problemas de aglomeração e agregação não são adequadamente tratados.

A aglomeração refere-se à junção de partículas uma na outra devido às forças de atração de van der Waals, que é significativamente maior em nanopartículas. Tipicamente, uma massa aglomerada de pó pode ser desaglomerada dispersando-a em um meio líquido adequado. Por outro lado, agregação refere-se ao empescoçamento entre as partículas (REED, 1994). É difícil quebrar uma massa agregada de nanopartículas em partículas primárias individuais, sendo assim anulado o propósito de produzir pós com alta área superficial. Assim, sendo cada vez maior o número de aplicações, é importante garantir que os pós tenham pequenos tamanhos primários de partículas (SINGHAL, 1999).

#### 3.5.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel, que é baseado em reações de polimerização inorgânicas, podem ser definidas como a preparação de óxidos inorgânicos como os vidros e cerâmicas por métodos de rota química. As metas do processamento sol-gel em geral são controlar a homogeneidade da composição e a nanoestrutura durante os primeiros estágios de produção. Esta técnica de síntese é baseada nos precursores organometálicos, e os géis podem ser formados pelo crescimento de uma rede de arrumação de partículas discretas ou pela formação de uma rede 3-D interconectada pela hidrólise e policondensação dos precursores organometálicos simultâneas. O tamanho das partículas sol e as ligações cruzadas entre as partículas dependem de alguns fatores variáveis como pH, composição da solução, e temperatura, etc. Pelo



controle das condições de experimento, pode-se obter os materiais nanoestruturados pretendidos em forma de pó ou filme fino (YAN, SUN, CHENG, 2002).

### 3.5.1.1 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

Uma preparação de um simples pó via precursores poliméricos feita com ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, como ácido cítrico, láctico, glicólicos etc., e etileno glicol foi primeiramente investigado por Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). Esta invenção permitiu a produção de pós em nanoescala, filmes finos e fibras, e obtenção de óxidos multicomponentes tendo composição homogênea, e também estimulou o uso das técnicas de sol-gel.

O processo Pechini envolve a dissolução de sais metálicos em uma mistura de ácido hidroxicarboxílico fraco tal como ácido cítrico, e um álcool polidroxílico como o etileno glicol. Quando a solução é aquecida a certa temperatura usualmente abaixo de 100°C, um precursor orgânico viscoso é desenvolvido, o qual pode depois ser convertido após calcinação.

#### *Etapa 1. Formação do gel*

Misturas de reagentes dissolvidos em AC e EG (Ácido Cítrico e Etileno Glicol) em várias razões molares são magneticamente agitadas em béqueres sobre placas de aquecimento. Uma quantidade mínima de água (cerca de 0,5 ml de água por grama de ácido cítrico) é homogeneizado em cada amostra para ajudar na dissolução do AC. Três gotas de ácido nítrico, em alguns casos, para cada 100 ml de mistura é adicionada para catalisar a esterificação entre AC e EG.

Existem duas reações básicas envolvidas no processo Pechini para fazer precursores cerâmicos, Figura 9: (1) quelação do complexo entre cátions e ácido cítrico, levando a um citrato metálico; e (2) poliesterificação do quelato com o glicol em uma solução ligeiramente acidificada, levando a formação de um poliéster.

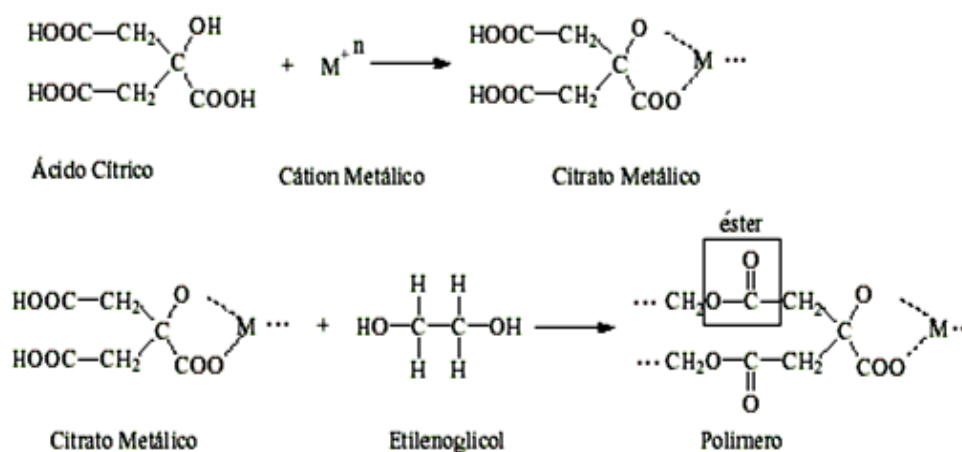


Figura 9. Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini.

O ácido atua como um agente quelante que liga quimicamente os cátions que estão dissolvidos como sais em solução aquosa. Os cátions podem ser utilizados na forma de cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos (LESSING, 1989). Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílico e permanecem homogeneamente distribuídos na rede polimérica.

A reação de polimerização é normalmente aumentada pela adição de um dos reagentes em quantidade excessiva, historicamente o EG tem sido preferido devido ao baixo custo e melhor solubilidade. Uma resina intermediária porosa e macia é requerida para obtenção de um pó monofásico, com grãos finos, e não aglomerados. Controle correto dos parâmetros do processo é necessário. Estes fatores incluem razão de massa de substâncias orgânicas e sais metálicos, conteúdo de água na mistura, pulverização antes da calcinação, e condições de calcinação.

Os precursores orgânicos não atuam somente como agentes quelantes e formadores da resina, mas também fornecem calor de combustão nas etapas de calcinação (GROSSIN, NOUDEM, 2004; MUCCILLO, MUCCILLO, 1999; YAN, SUN, CHENG, 2002). Se for utilizado muito material orgânico, pode ocorrer um efeito negativo, pelo aumento da temperatura durante a calcinação. A matéria orgânica excessiva normalmente provoca uma reação fortemente exotérmica, o que resulta em aglomerados parcialmente sinterizados. Também por motivos econômicos é preferível a redução dos orgânicos para uma quantidade mínima. Por outro lado, o uso insuficiente de substâncias orgânicas produz o gel em que os íons metálicos são insuficientemente quelados, então as resinas intermediárias, após calcinação,

formam pós coalescidos os quais podem até apresentar fases secundárias (SUN, CHENG, 2002; LESSING, 1989).

O processo mais comum consiste na dissolução de 1 mol do metal, em geral na forma de nitrato, e de 2 a 8 mols de AC e um excesso de EG até a formação de uma solução límpida. Com a remoção do solvente por evaporação, não ocorre à cristalização, em vez disso, uma resina polimérica é formada, contendo os metais “presos” na rede polimérica (TAI, LESSING, 1992).

### *Etapa 2. Decomposição térmica*

Nesta etapa, a decomposição dos complexos do precursor orgânico acontece, e as substâncias orgânicas adicionadas para a preparação dos géis são quase completamente removidas, gerando pós amorfos.

O tratamento térmico em torno de 300 °C provoca a quebra das cadeias poliméricas e a queima do material. A composição em massa na qual ocorre uma maior expansão da resina é a que apresenta a razão ácido cítrico: etileno glicol igual a 60:40, em massa (LESSING, 1989).

### *Etapa 3. Calcinação*

Durante a calcinação, redução de poros ocorre devido a um processo de união das partículas devido à energia térmica. O aumento do tamanho das partículas é sempre acompanhado com o aumento da temperatura de calcinação entretanto calcinações a temperaturas mais elevadas por tempos maiores podem produzir amostras melhores cristalizadas (VAN VLACK, 1985).

Atmosferas ricas em oxigênio são usadas na calcinação para assegurar a eliminação dos orgânicos e aumentar a formação da fase cristalina desejada a temperaturas mais baixas.

Em alguns casos, a resina expandida com um volume grande precisa ser quebrada, em ambos os casos, resina mais porosa e a menos ideal, agregados devem existir. Pode ser entendido que a eficiência do aquecimento do material é mais baixa quando se calcina uma grande espuma porosa dentro de um tubo do que quando calcinando um pó espalhado de mesma massa. Como um resultado, as temperaturas requeridas para calcinação de resinas pulverizadas são mais baixas que aquelas para substâncias não reduzidas, o que é benéfico para a produção de

pós finos. Além disso as substâncias orgânicas em uma resina pulverizada são mais facilmente eliminadas. Considerando que os orgânicos podem funcionar como um ligante e causar densos reagregados de resina durante moagem, cristalitos coalescidos e partículas duras de óxidos são produzidos nesta etapa. Logo, a etapa de pulverização deve também ser otimizada para a preparação de materiais nanoestruturados, uma vez que a resina expandida é facilmente desaglomerada. O tamanho das partículas após a calcinação está relacionado com a forma e tamanho das partes da resina “queimada” (LESSING, 1989; SUN, CHENG, 2002).

### **3.5.2 Sínteses de CGO, NiO e NiO-CGO**

#### **3.5.2.1 NiO**

O NiO tem recebido uma atenção especial nos últimos anos, por causa de suas inúmeras propriedades, tal como: condutividade elétrica DC, onde já foi comprovado que nanopartículas de NiO possui condutividade elétrica cerca de 6 a 8 ordens de grandezas maior do que os cristais simples e policristais de NiO (ICHIYANAGI et al., 2003).

Naturalmente, o NiO ocorre como o mineral bunsenita, de estrutura cúbica. Por causa de um defeito estrutural, o óxido de níquel ( $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ) é um semicondutor do tipo-p, e é encontrado em duas cores diferentes: verde e preto. Há alguns métodos para produzir NiO, o mais utilizado é baseado na calcinação de algum composto com níquel em atmosfera de oxigênio, por exemplo, nitratos, oxalato, ou hidróxidos em temperaturas de até 1000°C. O método dos precursores poliméricos também pode ser utilizado para produzir pó com tamanho de partículas reduzido (CAVALHEIRO et al., 2007). O método de preparação e especialmente a temperatura, têm uma profunda influência nas propriedades do NiO (PALCHIK et al., 1999).

### 3.5.2.2 CGO

Devido à importância tecnológica de cerâmicas a base de óxido de cério, muitas rotas sintéticas tem sido desenvolvidas, tais como técnica de evaporação térmica e processos químicos que incluem coprecipitação, sol-gel, processo hidrotermal e rota de combustão de solução, entre outras. Com os parâmetros apropriados de processamento estes processos químicos podem produzir pós nanométricos em faixa estreita de distribuição (LENKA et al., 2008; CHEN et al., 2009).

Entretanto, todos estes métodos têm desvantagens, sofrem de algum grau de complexidade e baixa taxa de produtividade, o que limita suas aplicabilidades. Nos últimos anos, a síntese por combustão de óxidos cerâmicos com multicomponentes tem ganhado reputação por ser simples e de processo rápido de preparação para produzir pós finos e homogêneos sem a necessidade de uma etapa de calcinação. Pós a base de céria têm sido sintetizados com sucesso pela técnica de combustão usando diferentes combustíveis como a glicina (GUAN, et al., 2008; LENKA et al., 2008). Recentemente, foi dito que a técnica de combustão com uréia é uma rota adequada para a produção de pós com base em  $\text{CeO}_2$  finos e homogêneos (CHEN et al., 2009).

### 3.5.2.3 NiO-CGO

Materiais de anodo são normalmente preparados por método de mistura mecânica, em que os pós de CGO e NiO são preparados separadamente e são misturados e sinterizados formando o “cermet” Ni-CGO (ZHA, RAUCH, LIU, 2004; ISHIHARA, et al., 2000). Este método é simples e permite que uma composição química correta, mas é difícil de atingir uma distribuição uniforme dos elementos do anodo, que resulta em uma estrutura não homogênea e um desempenho ruim. As propriedades elétricas de um “cermet” Ni-CGO podem ser explicadas pela teoria da percolação em que o papel da microestrutura é muito importante para um comportamento satisfatório do material do anodo.

As partículas de Ni no cermet devem estar conectadas com as partículas de CGO e também expostas ao gás de H<sub>2</sub> (GIL, MOURE, TARTAJ, 2007). Para melhorar o desempenho do anodo, é necessário desenvolver pós compósitos de NiO-CGO que tenham distribuição uniforme dos elementos. Até agora, poucos trabalhos foram desenvolvidos em síntese de pós compósitos de NiO-CGO. O método de coprecipitação (DING et al., 2009) e a complexação de cátions, precursores poliméricos, (GIL, MOURE, TARTAJ, 2007) são processos simples e promissores para produzir pós homogêneos e de tamanho pequeno.

### 3.6 Sinterização

Os eletrólitos sólidos para uso em SOFC devem ser altamente densos para evitar reação direta entre o combustível do anodo e oxigênio do catodo (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Pós com base de CeO<sub>2</sub> sintetizados via reação no estado sólido tem densificação em altas temperaturas de sinterização como a 1600-1800°C para atingir homogeneidade química e densidade desejável. Temperaturas tão altas de sinterização deixam pouca margem para controle microestrutural das cerâmicas resultantes (CHEN et al., 2009). Além de que sinterização a altas temperaturas (~1500°C) resulta em redução do CeO<sub>2</sub> para Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mudança de valência de Ce<sup>4+</sup> → Ce<sup>3+</sup>), que pode produzir microtrincas (JADHAV et al., 2009). Mais adiante, a redução causa condutividade eletrônica para contribuir significativamente com a condutividade total, o que poderia provocar um curto através dos componentes da célula e conseqüentemente uma séria redução na eficiência ou ainda queda em circuito aberto de voltagem. Isto faz necessário o desenvolvimento de uma céria com boa sinterabilidade a baixas temperaturas.

Pós nanocristalinos promovem sinterização a baixas temperaturas e materiais totalmente densos, cinéticas de sinterização elevadas, e também aumentam a condutividade iônica, comparado com aqueles microcristalinos (CHOURASHIYA et al., 2008).

Se eletrólitos densos baseados em céria pudessem ser preparados a temperaturas mais baixas, poderia facilitar a co-sinterização deles com o material do

eletrodo, o que simplificaria o processo e abaixaria os custos de fabricação (CHEN et al., 2009).

O processo de sinterização é estudado em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços ou de contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução na área específica de superfície e na porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros, isto é, até o ponto onde o ângulo diedral de equilíbrio  $\Phi_{eq}$  é atingido (TEBCHERAN et al., 2003).

No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação. Quando ela ocorre, observa-se crescimento de grão (MESSING, GERMAN, CORNWALL, 1996).

Para providenciar dados da cinética de sinterização é necessário medir a densidade ou a retração linear em muitos tempos ou temperaturas, obtendo um gráfico da densidade ou retração linear versus o tempo ou temperatura de sinterização (KUPCHAK et al., 2005). Para experimentos em laboratório, a técnica de dilatometria providencia um monitoramento contínuo da retração linear do compactado ao longo de toda a sinterização (RAHAMAN, 2003).

#### 4 Materiais e métodos

Com a finalidade de atingir os objetivos do trabalho, o mesmo foi dividido em etapas de síntese que foram: síntese por Pechini da série de céria dopada com gadolína ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-(x/2)}$  sendo  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), que foram denominados CGO 10, 20 e 30; síntese por Pechini do óxido de níquel, NiO; síntese por Pechini do composto  $NiO-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  (50-50% em massa); síntese do composto  $NiO-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  (50-50% em massa) via mistura dos óxidos previamente obtidos por Pechini. O fluxograma esquemático das etapas propostas é apresentado na Figura 10.

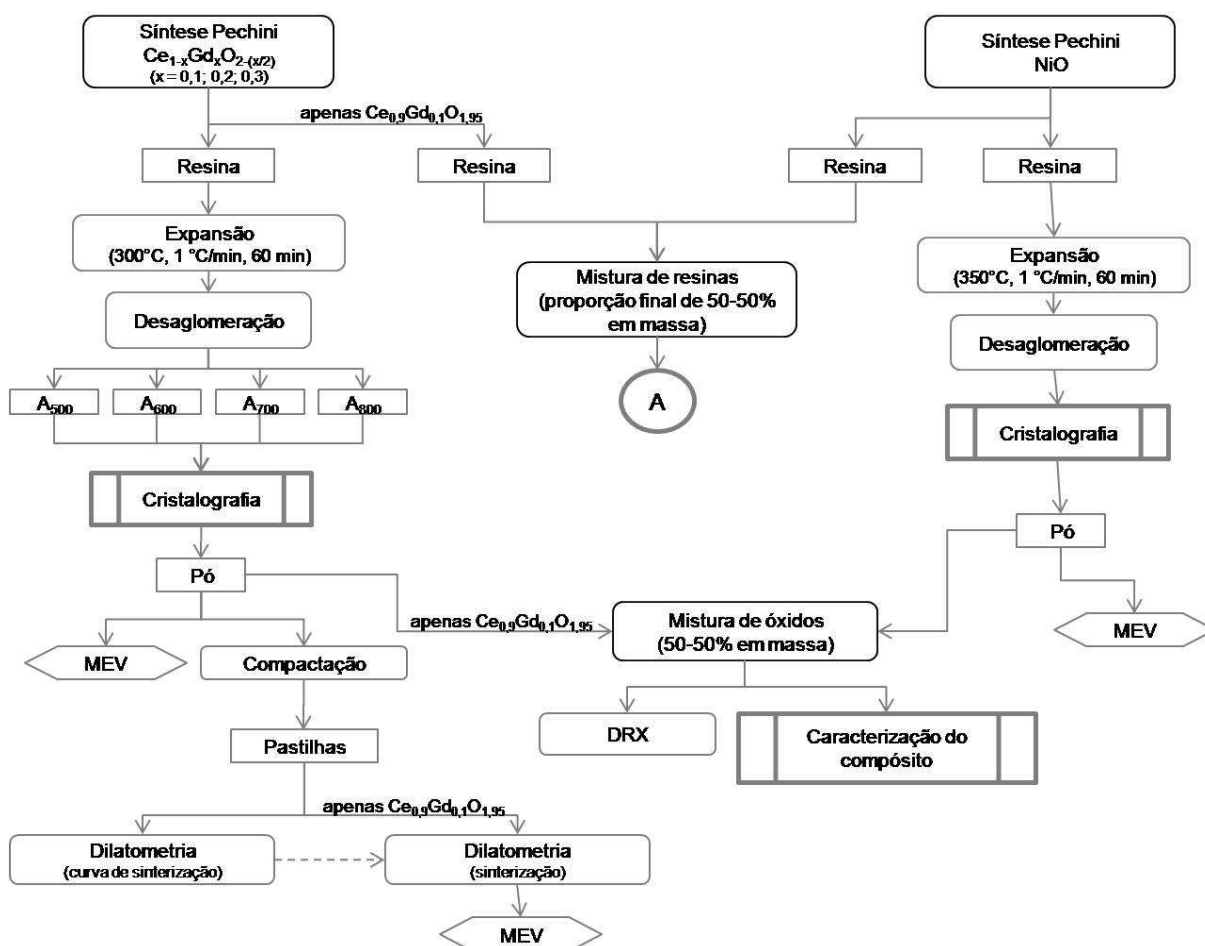


Figura 10. Fluxograma esquemático de síntese e caracterização dos materiais.



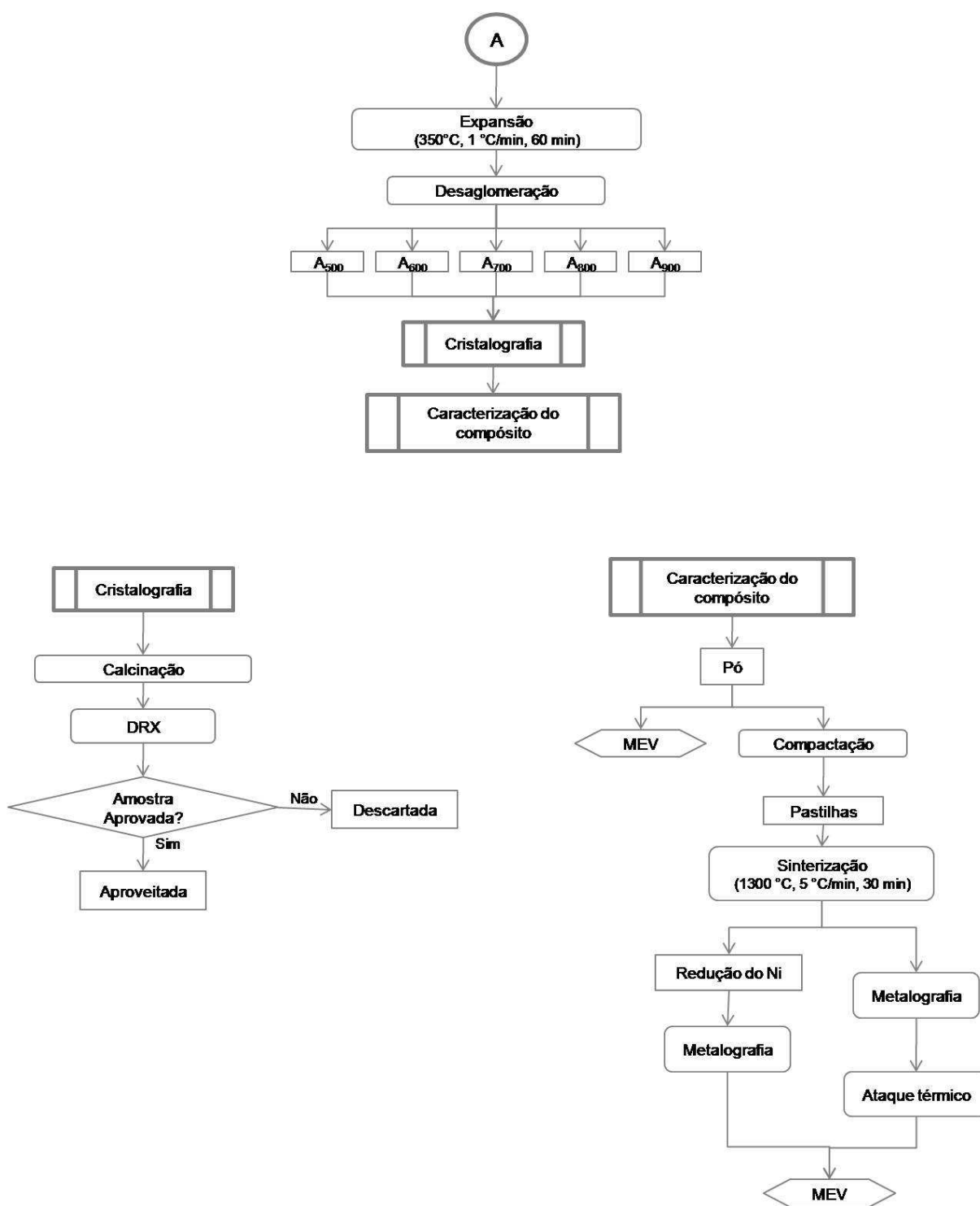


Figura 10. (continuação) Fluxograma esquemático de síntese e caracterização dos materiais.

#### 4.1 Síntese de Pechini

Nas sínteses dos pós pelo método dos precursores poliméricos foram mantidas as proporções 3,5:1 mols de ácido cítrico:cátions metálicos e a razão 60:40 em massa para ácido cítrico:etileno glicol. A Tabela 2 lista os reagentes utilizados e suas respectivas purezas.

Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses dos pós.

Reagentes utilizados	Marca	Pureza
Nitrato de Cério hexahidratado	VETEC	99,0%
Nitrato de Gadolínio hexahidratado	Sigma Aldrich	99,9%
Nitrato de Níquel hexahidratado	VETEC	98,0%
Ácido cítrico anidro	Cromoline	99,0%
Etileno glicol	VETEC	99,5%

Determinou-se que o compósito NiO - Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> teria 50% em massa de cada fase, logo todos os cálculos estequiométricos para preparo da síntese de Pechini levaram em consideração a obtenção final e uma mesma quantidade de cada uma das fases desejadas. O valor de 50% foi escolhido pois após a redução do NiO o compósito apresenta aproximadamente 39% em massa de Ni metálico, ideal para aplicação como anodo em SOFC (GIL, TARTAJ, MOURE, 2009).

#### 4.2 Mistura dos óxidos

A síntese do compósito NiO - Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (50 – 50%) feita através de mistura dos óxidos separadamente obtidos por Pechini, consistiu no uso de um moinho de bolas adaptado com um frasco de polietileno e bolas de zircônica-céria como meio de moagem. Os óxidos de níquel e cério-gadolínio foram misturados durante 2 horas.

## 4.2 Desaglomeração, calcinação e sinterização

Antes do processo de calcinação todas as resinas expandidas foram desagregadas, peneiradas (ABNT #98) e submetidas à moagem/desaglomeração em moinho de bolas, adaptado com frasco de polietileno e utilizando bolas de zircônia, por um período de 2 horas para melhorar eliminação do carbono durante a calcinação.

As amostras após moagem foram submetidas à secagem rápida em placa pré-aquecida a 110°C, proporcionando menor aglomeração.

Em seguida os pós foram divididos e acondicionados em recipiente para posterior calcinação sob temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, com taxa de aquecimento igual a 2°C/min e patamar de 2 h. Os pós foram compactados por pressão uniaxial de 196 MPa em uma matriz de 8 mm de diâmetro.

As sinterizações dos corpos de prova dos CGOs foram feitas de acordo com as análises dilatométricas no próprio dilatômetro.

Nas amostras compactadas dos materiais para anodo a densificação máxima não é interessante, pois o anodo deve ser poroso. Por isso a temperatura de sinterização dos compósitos foi escolhida de acordo com o comportamento de sinterização da fase CGO para que não houvesse densificação máxima, logo amostras foram sinterizadas a atmosfera ambiente até 1300 °C, com taxa de 5 °C/min por 30 min em forno resistivo da marca JUNG. Amostras do anodo foram submetidas a tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub> da temperatura ambiente até 900 °C, 5 °C/min por 1 hora com o intuito de reduzir o NiO para Ni metálico (ISHIHARA et al., 2000).

## 4.3 Caracterização

Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento de sinterização e a microestrutura das amostras compactadas foram caracterizados por dilatometria e microscopia eletrônica de varredura.

### 4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram feitas em um equipamento Shimadzu/XRD-6000, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com 40 kV e 40 mA no laboratório institucional da UFRN. As fases presentes, cálculo do tamanho médio de cristalitos ( $D_{\text{DRX}}$ ) e parâmetros de rede foram determinados por refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios-X, através do programa BDWS-9807 (YOUNG, LARSON, PAIVA-SANTOS, 2000).

As correções dos FWHM (B) foram realizadas com o hexa-borato de lantânio  $\text{LaB}_6$ , pois esse material tem partículas de tamanho bem uniforme com baixo nível de tensão, ou seja, podendo desprezar os efeitos das tensões na largura dos picos e assim sobrar somente à contribuição na largura do pico correspondente ao tamanho do cristalito (MAIA et al., 2005).

Depois das correções, fica possível realizar os cálculos do tamanho do cristalito e da microdeformação dos cristalitos. O tamanho dos cristalitos  $\delta$  ( $D_{\text{DRX}}$ ) é calculado pela fórmula de Scherrer (Equação 9) e a microdeformação  $\varepsilon$  é calculada através do método de Williamson-Hall (Equação 10).

$$\delta = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} [\text{Å}] \quad (9)$$

$$B \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{\delta} + (2\varepsilon) \sin \theta \quad (10)$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro,  $\theta$  é o ângulo de Bragg correspondente, B é a largura total a meia altura de um pico de difração,  $\delta$  é o tamanho dos cristalitos e  $\varepsilon$  é a microdeformação da rede.

### 4.3.2 Dilatometria

Para estudar o processo de sinterização do óxido de cério dopado com óxido de gadolínio com a variação do teor de dopante, foram realizados ensaios de dilatometria com taxa constante de aquecimento, 5 °C/min, até a temperatura de 1400 °C em um dilatômetro BP Engenharia modelo RB11 5. Os pós utilizados para preparo das pastilhas haviam sido previamente calcinados a 800°C.

Além da determinação da cinética de sinterização de cada composição foi realizado novo ensaio para a amostra com 10% de gadolínio a fim de determinar o tempo de patamar necessário para que a peça chegue ao estágio de máxima densificação com crescimento de grão controlado, observado através da estabilização da retração da peça. Esta análise foi realizada com duas rampas de aquecimento, a primeira até 800 °C com taxa de 5 °C /min e patamar de 10 min, a segunda rampa foi de 800 a 1350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante o tempo de 6 horas.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das amostras dos pós sintetizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, assim como a superfície de fratura da amostra de CGO 10% sinterizada à 1350 °C. A qual teve a porosidade aparente determinada por tratamento de imagem com o programa Image Pro.

As microestruturas dos compósitos também foram analisadas por MEV em superfícies das amostras previamente polidas e com os contornos de grãos termicamente revelados a uma temperatura de 1200 °C (100 °C abaixo da temperatura de sinterização). Foram determinados o tamanho médio de grão pelo método de interceptos e porosidade aparente.

As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu SSX-550 do Centro de Tecnologias do Gás (CTGás). As amostras foram dispostas em porta amostras metálicos e recobertas com filme de ouro para assegurar a condutividade elétrica adequada.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Material para eletrólito

A caracterização cristalográfica das amostras de céria dopada com gadolína nas diferentes composições e temperaturas de calcinação foi feita através de difratometria de raios X. Os difratogramas podem ser vistos nas Figuras 11, 12 e 13, e os parâmetros de refinamento Rietveld são listados na Tabela 3. Eles indicam que todos os pós cristalizaram em uma única fase cúbica com estrutura fluorita, a mesma da céria pura, em uma larga faixa de concentração de dopantes depois das calcinações.

Todos os picos característicos da estrutura cúbica do composto  $Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}$  aparecem desde a primeira temperatura de calcinação, 500°C, mediante comparação com a carta padrão JCPDS 75-0161. Verificou-se que houve a formação de um composto monofásico, que com o aumento da temperatura de calcinação aumenta a cristalinidade e tamanho de cristalito. A mesma constatação foi feita para as demais composições com 20 e 30% em mol de  $Gd^{3+}$ , cujas cartas padrões são JCPDS 75-0162, e JCPDS 75-0163 respectivamente.

A partir do refinamento de Rietveld, pode-se constatar o crescimento linear do tamanho de cristalito em função do aumento da temperatura de calcinação. Comparando os valores de tamanho de cristalito para concentrações diferentes de dopante nota-se que o aumento do dopante provoca uma redução do tamanho de cristalito. Os dados decrescentes de microdeformação, proporcional ao aumento na concentração de dopante indicam que o elemento dopante entrou na rede cristalina do óxido hospedeiro formando a solução sólida.

A qualidade dos refinamentos pode ser monitorada pelos valores de S, desvio padrão, que são obtidos segundo a expressão  $S = R_{wp}/R_{exp}$ .

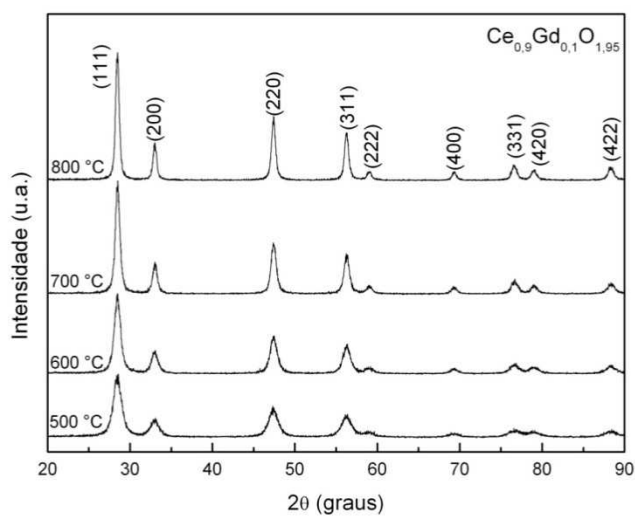


Figura 11. Análise de DRX dos pós de CGO10 calcinados a diferentes temperaturas.

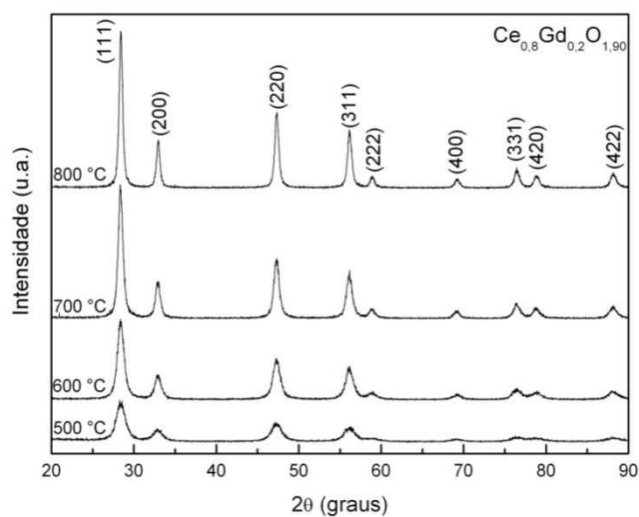


Figura 12. Análise de DRX dos pós de CGO20 calcinados a diferentes temperaturas.

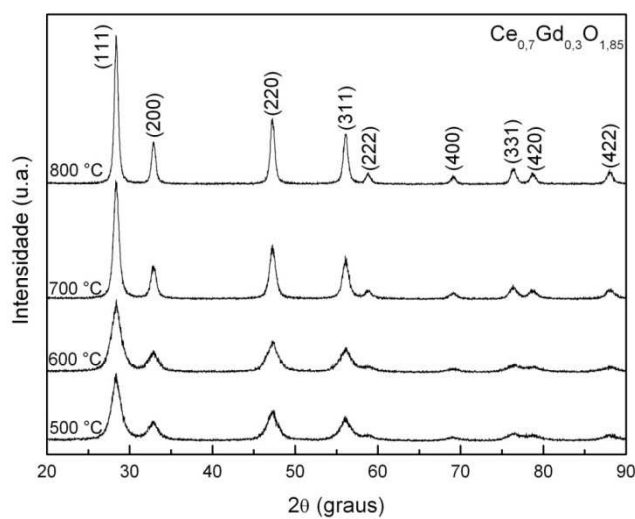


Figura 13. Análise de DRX dos pós de CGO30 calcinados a diferentes temperaturas.

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos e dados dos pós de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  para várias temperaturas de calcinação obtidos por refinamento de Rietveld.

	a (Å)	d (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	D <sub>DRX</sub> (nm)	ε (%)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)	S
<b>Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>									
<b>500°C</b>	5,4245	1,7649	159,675	19,30	0,1676	20,14	27,09	18,07	1,50
<b>600°C</b>	5,4168	1,7624	158,946	25,91	0,1242	18,63	26,37	18,30	1,44
<b>700°C</b>	5,4160	1,7621	158,931	36,46	0,0870	16,96	24,90	18,20	1,37
<b>800°C</b>	5,4180	1,7628	159,031	45,50	0,0688	16,56	25,01	18,78	1,33
<b>Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,90</sub></b>									
<b>500°C</b>	5,4334	1,7678	160,403	18,07	0,1791	19,40	25,56	17,82	1,43
<b>600°C</b>	5,4283	1,7661	159,954	24,68	0,1277	16,23	22,31	20,71	1,52
<b>700°C</b>	5,4252	1,7651	159,682	33,21	0,0947	14,77	20,71	13,88	1,49
<b>800°C</b>	5,4245	1,7649	159,627	44,75	0,0690	13,87	20,56	14,50	1,41
<b>Ce<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,3</sub>O<sub>1,85</sub></b>									
<b>500°C</b>	5,4382	1,6379	160,829	12,08	0,2412	17,90	23,69	14,24	1,66
<b>600°C</b>	5,4350	1,6369	160,543	10,94	0,2624	17,67	23,68	13,84	1,71
<b>700°C</b>	5,4321	1,7673	160,287	30,25	0,1050	15,48	21,07	14,05	1,50
<b>800°C</b>	5,4301	1,7667	160,116	43,12	0,0731	13,95	19,72	14,66	1,34

Depois de refinado pelo método de Rietveld, os parâmetros de rede (a) da céria dopada pode ser calculada pela relação (ZHA, XIA, MENG, 2003):

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (11)$$



Na Figura 14 tem-se a curva dilatométrica de sinterização da céria dopada com 10% de gadolína. Observa-se no estágio inicial (temperatura abaixo de 850 °C) que o material não sofreu expansão/retração térmica relativa, significando que a expansão térmica devido ao aumento da temperatura se compara a retração devido ao início dos processos de transporte de matéria, típicos de processos de sinterização. A partir de 851 °C verifica-se o início de retração linear até cerca de 1250 °C, sendo relativo à difusão em contorno de grão, difusão superficial e principalmente difusão volumétrica.

Para a amostra de céria dopada com 20% de gadolína, cuja curva de dilatométrica de sinterização esta representada na Figura 15, observa-se o mesmo comportamento da amostra CGO 10%. No estágio inicial, abaixo de 795 °C, o material não sofreu alteração significativa. Verificou-se o início da retração linear logo após 795 °C até a temperatura de 1235 °C;

A curva dilatométrica de sinterização da amostra de CGO 30% esta representada na Figura 16. Seu estágio inicial é referente a faixa anterior a temperatura de 800 °C, em que o material não sofre u retração/expansão. A retração linear ocorre até 1000 °C.

Entre 1250 °C e 1300 °C para a amostra CGO 10% e entre 1000 °C e 1050 °C na amostra CGO 30% ocorre um aumento na retração, aumento da taxa de densificação, que não pode ser explicado apenas através destas análises. Este fenômeno não pode ser associado à transformação de fase. De acordo com análise de DRX realizada para essas composições, tem-se um material cristalino e monofásico, logo durante a sinterização não existem pós precursores e processos de homogeneização ocorrendo. O tamanho de cristalito dos pós é da ordem de 40 Å no material calcinado a 800 °C. Sabe-se que o cristalito vai aumentando seu tamanho com o aumento da temperatura de sinterização e que este aumento é devido ao processo de densificação.

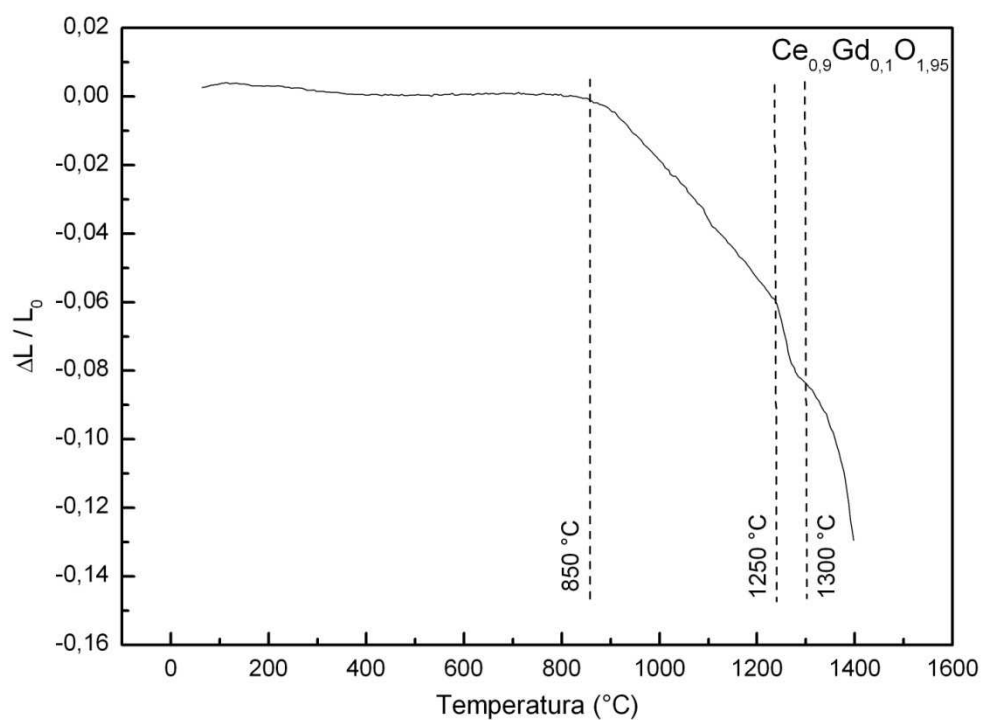


Figura 14. Curva de sinterização da céria dopada com 10% de gadolína.

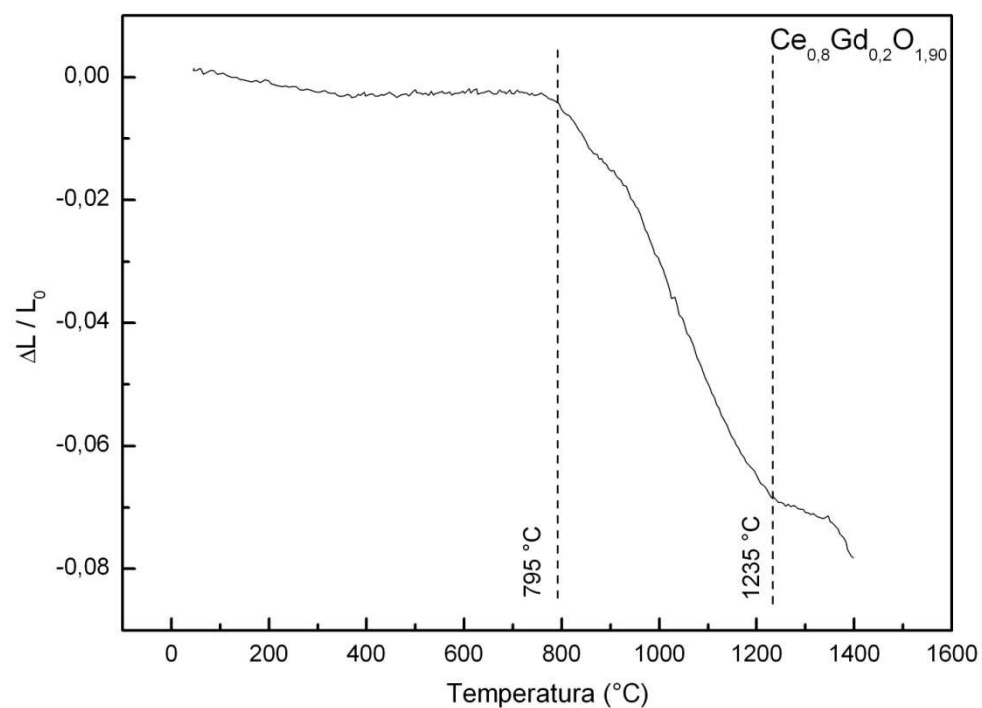


Figura 15. Curva de sinterização da céria dopada com 20% de gadolína.

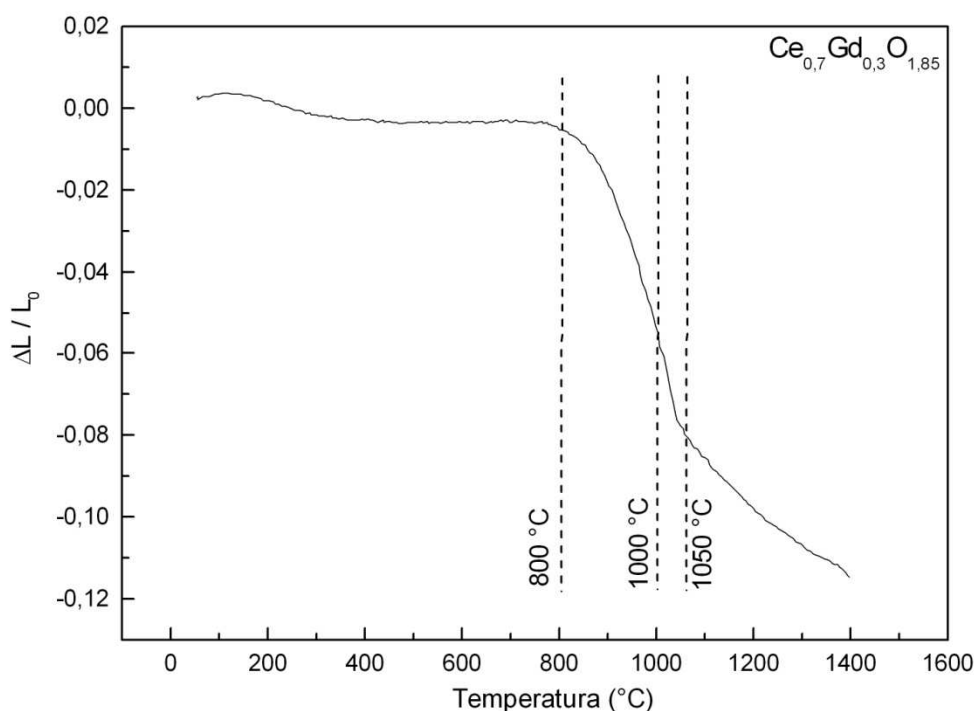


Figura 16. Curva de sinterização da céria dopada com 30% de gadolína.

A composição de CGO 10% foi escolhida para estudo de melhor patamar de sinterização, já que é a composição que apresenta melhor condutividade iônica (MUCCILLO, MUCCILLO, 1999; ROCHA, MUCCILLO, 2001).

Com a temperatura de sinterização adotada foi possível a realização de uma análise dilatométrica com amostra CGO 10% em que se manteve uma isoterma em 1350 °C por 6 horas, Figura 18. É interessante a obtenção de máxima densificação para o material do eletrólito à temperaturas inferiores a 1500 °C, uma vez que nesta temperatura o  $\text{Ce}^{4+}$  passa a ser  $\text{Ce}^{3+}$  e perde parte de suas propriedades (JADHAV et al., 2009).

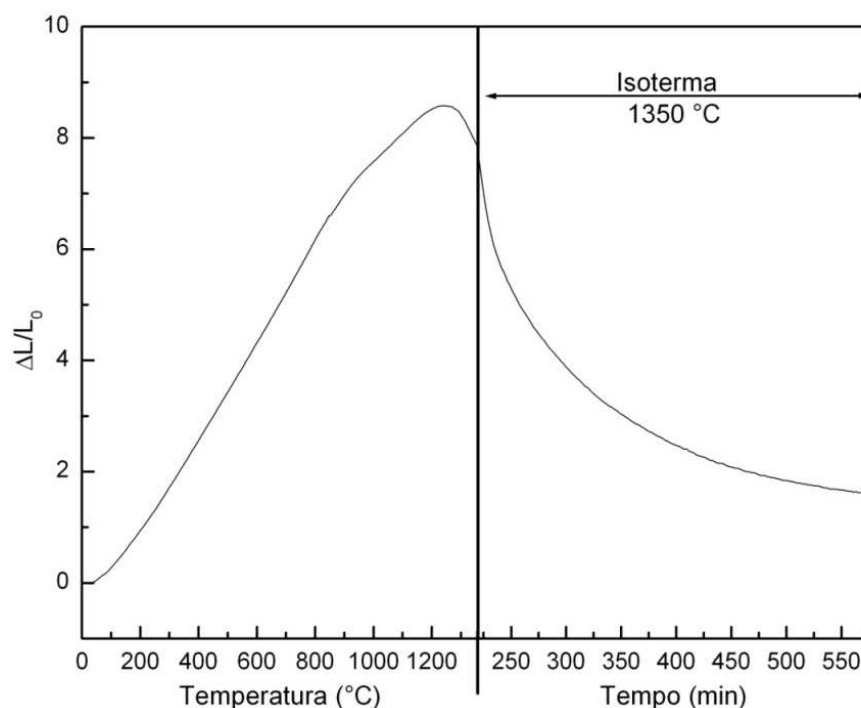


Figura 17. Sinterização de pastilha de CGO 10% com isoterma em 1350 °C por 6 h.

A curva apresentada na Figura 17 contém a curva de sinterização da amostra entretanto curva de retração linear do suporte de alumina utilizado.

As análises de MEV dos pós de CGO calcinados a 800 °C são indicadas nas Figuras 18, 19 e 20. Devido à característica nanométrica dos pós foi difícil a obtenção de imagens nítidas a ampliações elevadas. Foi possível observar a morfologia e estimar o tamanho de partícula da ordem de 2 a 3 cristalitos. Pós nanométricos são interessantes para a obtenção de cerâmicas densas e com temperatura de sinterização reduzida (CHOURASHIYA et al., 2008; MESSING, GERMAN, CORNWALL, 1996).

Através de tratamento de imagem com o programa Image Pro pode-se estimar a porosidade aparente do CGO 10 sinterizado a 1350 °C (Figura 21) como sendo de 6,18% da área da imagem. Considerando apenas esta estimativa, a densidade obtida está dentro dos padrões para este material em comparação com os resultados obtidos na literatura (GIL, TARTAJ, MOURE, 2009), porém seria ideal a realização de análises de porosidade para saber se os poros existentes são interligados, o que causaria permeabilidade dos gases na célula a combustível, o que é uma característica indesejável.

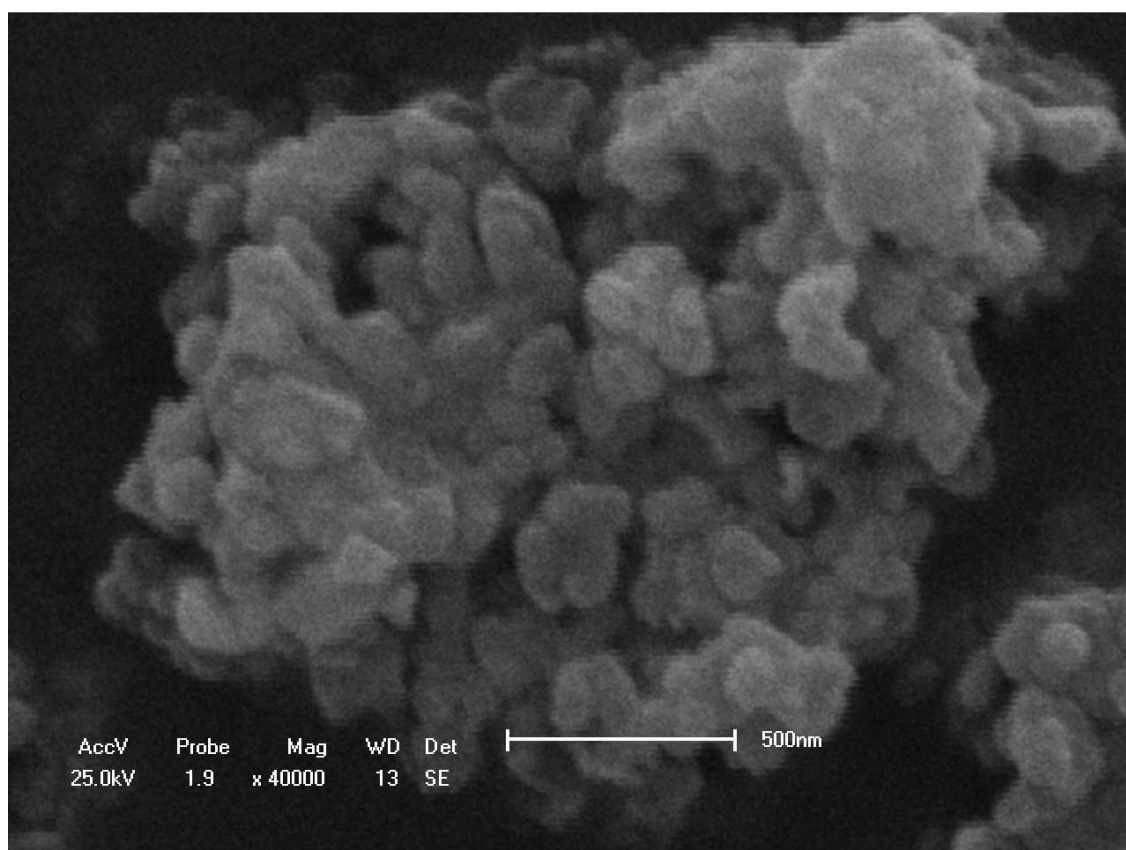


Figura 18. Micrografia do pó de CGO 10, ampliação de 40000x.

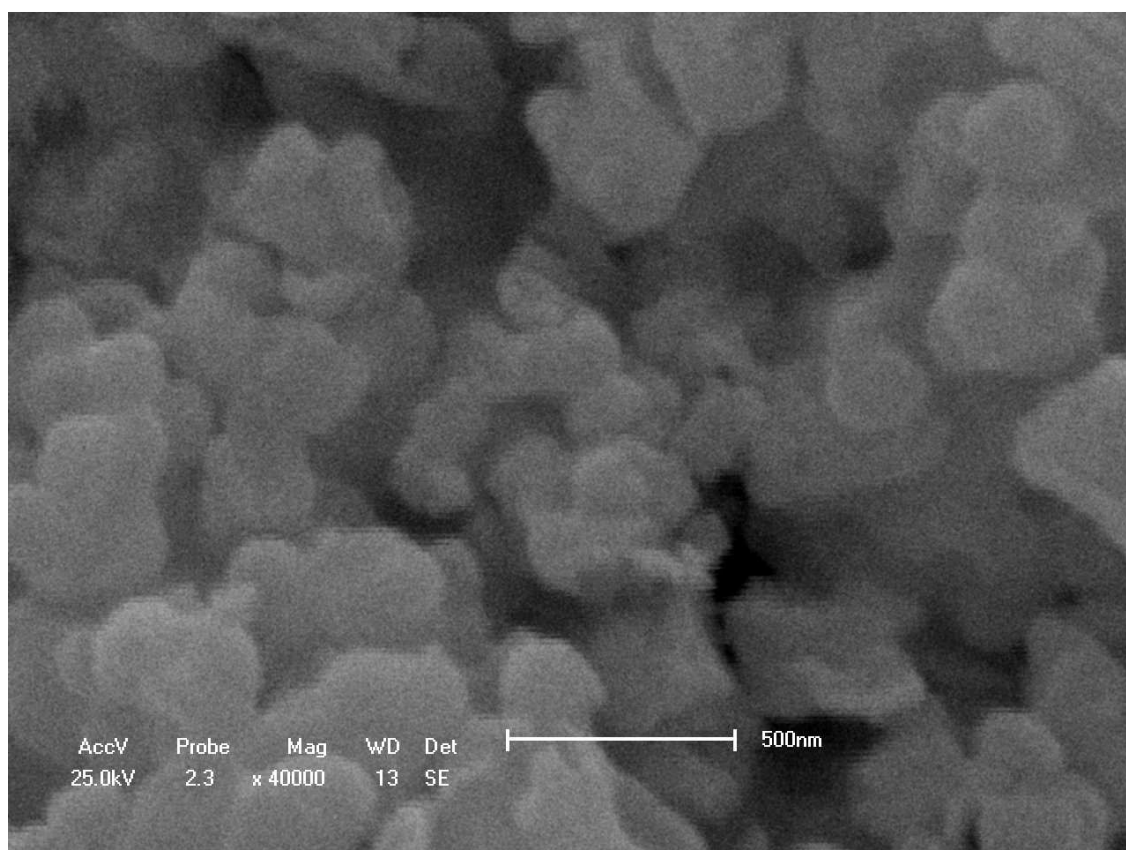


Figura 19. Micrografia do pó de CGO 20, ampliação de 40000x.

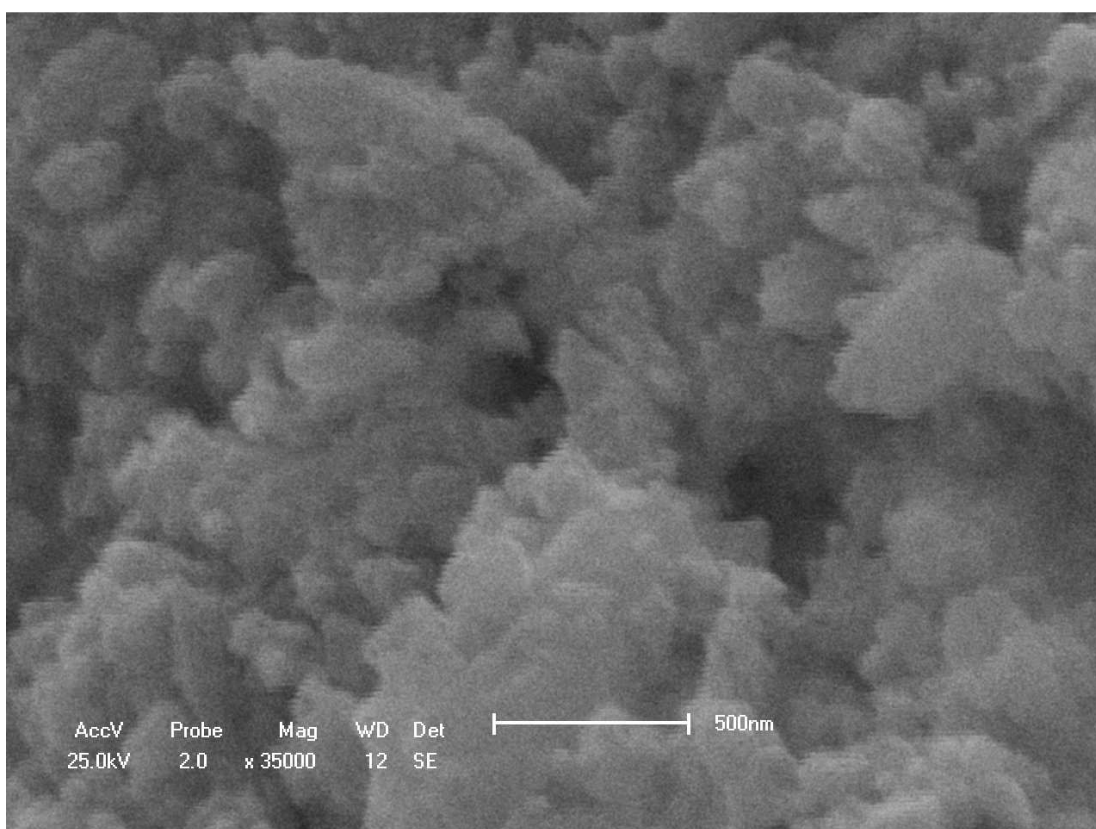


Figura 20. Micrografia do pó de CGO 30, ampliação de 35000x.

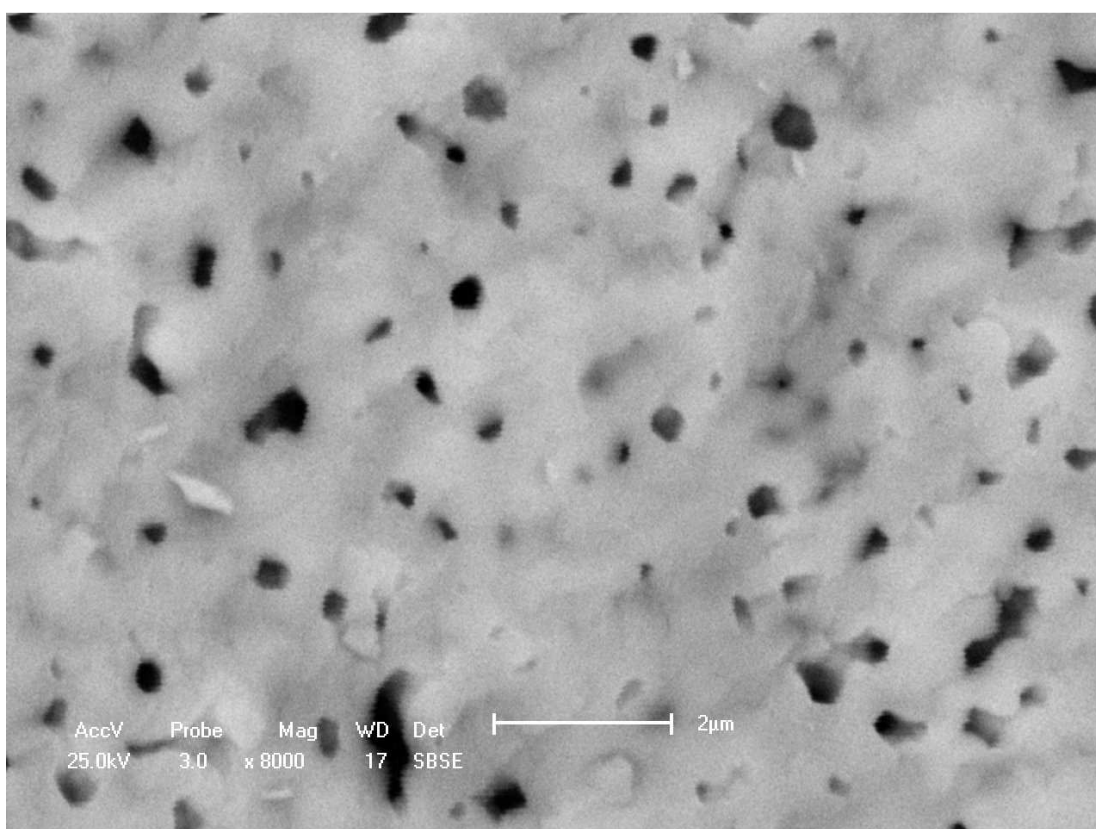


Figura 21. Micrografia da amostra CGO10 sinterizada a 1350°C, ampliação de 8000x.

## 5.2 Material para anodo

As diferenças nas características dos pós sintetizados por métodos diferentes foram evidente em todos os métodos de caracterização utilizados neste trabalho.

O compósito pode ser obtido pelo método Pechini, desde a mistura das resinas, pois o Ni não forma solução sólida com o óxido de cério ou gadolínio, entretanto os dados na literatura não formam um consenso sobre a solubilidade do Ni em  $\text{CeO}_2$  (DATTA, MAJEWSKI, ALDINGER, 2008).

A análise cristalográfica do pó obtido via Pechini está representada nos difratogramas da Figura 22 e na Tabela 4, em que estão os parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento dos dados das análises de DRX. Estas análises mostram que comportamento das duas fases é análogo, com evolução cristalina semelhante visualizada por terem tamanhos de cristalitos semelhantes dentre uma mesma faixa de temperatura. A 600 °C há uma redução no tamanho de cristalito, o que demonstra que a partir daquela temperatura o material eliminou matéria orgânica. Para avaliar a quantidade de fase cristalina e teor de carbono presente, outras técnicas devem ser utilizadas, como a espectroscopia de infravermelho.

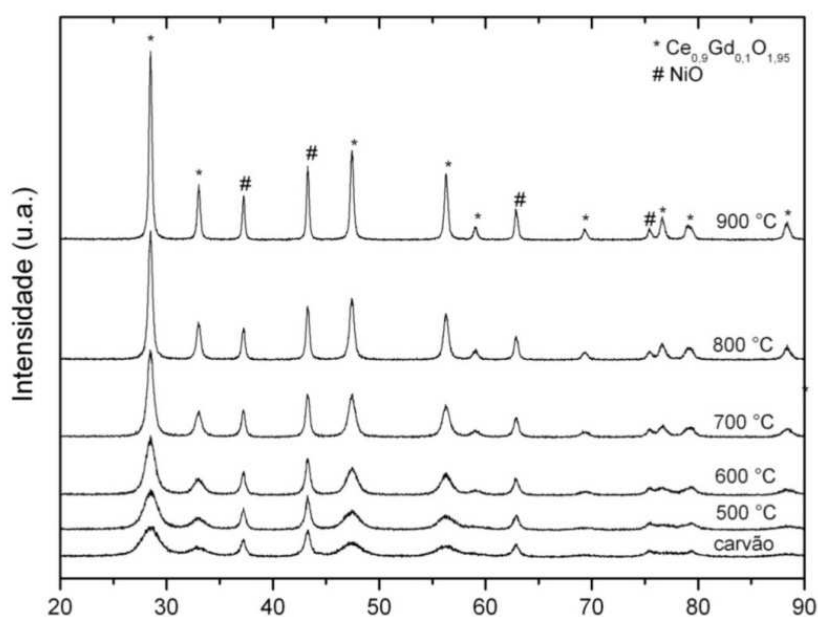


Figura 22. Difratograma do pó compósito de  $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  sintetizado por Pechini e calcinado a diversas temperaturas.

Tabela 4. Parâmetros cristalográficos e dados do compósito NiO-Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (50-50%) para várias temperaturas de calcinação obtidos por refinamento de Rietveld.

	Carvão	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
<b>Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub></b>						
<b>a = b = c (Å)</b>	5,4184	5,4184	5,4166	5,4154	5,4155	5,4151
<b>d (Å)</b>	1,7629	1,7629	1,6314	1,7619	1,7619	1,7618
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	159,080	159,086	158,927	158,817	158,832	158,796
<b>D<sub>DRX</sub> (nm)</b>	13,12	15,78	7,06	12,25	18,06	27,06
<b>ε (%)</b>	0,2493	0,2039	0,5052	0,3035	0,1997	0,1267
<b>% massa</b>	49,36	51,52	52,38	51,58	50,40	48,92
<b>Parâmetros de Refinamento</b>						
<b>U</b>	-0,149406	0,286067	0,982128	-0,184933	0,203931	0,196669
<b>V</b>	1,354295	0,530632	-0,078056	,258390	-0,152239	-0,123001
<b>W</b>	-0,135779	-0,004601	1,458432	,517357	0,286995	0,125842
<b>NiO</b>						
<b>a = b = c (Å)</b>	4,1880	4,1848	4,1800	4,1774	4,1763	4,1757
<b>d (Å)</b>	1,6928	1,6915	1,6896	1,6885	1,6881	1,6879
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	73,458	73,287	73,038	72,902	72,842	72,814
<b>D<sub>DRX</sub> (nm)</b>	33,23	35,97	18,59	22,36	26,56	35,90
<b>ε (%)</b>	0,1083	0,1105	0,1874	0,1559	0,1306	0,0969
<b>% massa</b>	50,64	48,48	47,62	48,42	49,60	51,08
<b>Parâmetros de refinamento</b>						
<b>U</b>	0,076845	0,287999	-0,839570	-0,494244	0,092324	0,225775
<b>V</b>	0,136095	0,034242	1,020734	0,593059	-0,051989	-0,164990
<b>W</b>	-0,005498	-0,011990	-0,015357	0,025825	0,128545	0,090719
<b>Índices de confiança</b>						
<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	14,62	13,89	10,73	10,56	9,74	8,92
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	11,38	11,36	14,81	11,13	11,25	11,22
<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	18,96	18,64	11,23	15,26	14,19	13,35

Os difratogramas apresentados nas Figuras 23 e 24 mostram a cristalinidade e as fases obtidas pelos dois métodos de preparo do compósito.



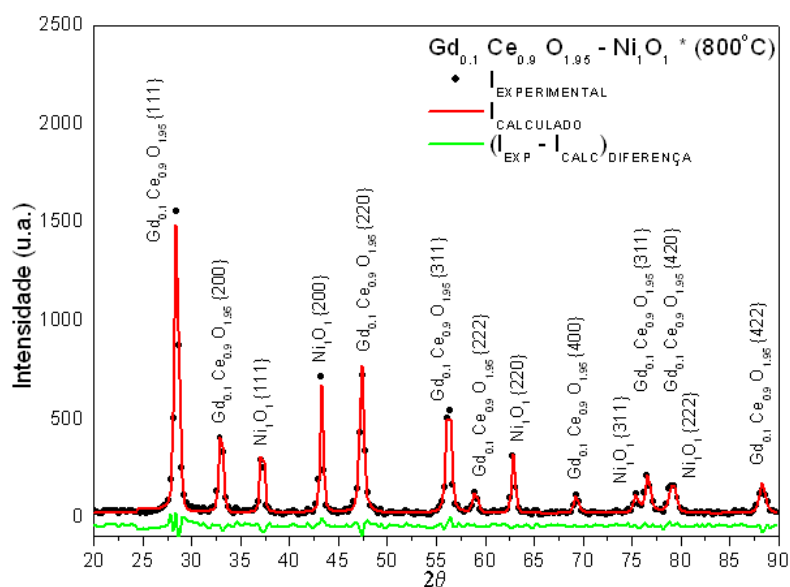


Figura 23. Difratograma refinado do composto  $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  sintetizado por Pechini e calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

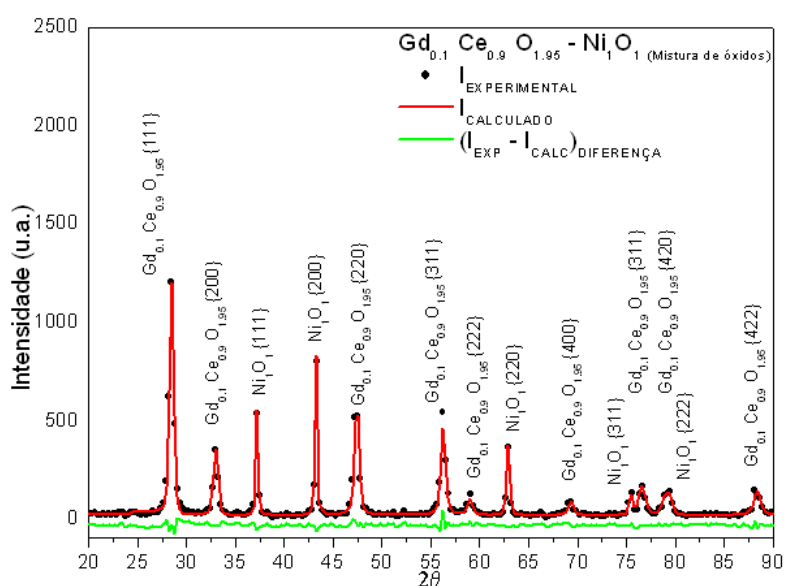


Figura 24. Difratograma refinado do composto  $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  sintetizado por mistura de óxidos.

Uma comparação dos parâmetros cristalográficos dos compostos obtidos por Pechini e mistura de óxidos foi feita na Tabela 5, além dos dados para os pós utilizados na mistura de óxidos que mostram que a moagem não influenciou nestes parâmetros. O pó obtido pelo método de mistura de óxidos apresentou maiores tamanhos de cristalito para ambas as fases, CGO e NiO, respectivamente 60 % e 65

% superior ao das mesmas fases no compósito obtido pelo Pechini. O controle da composição 50-50% das fases em massa foi bem controlado em ambos os métodos, sendo que Pechini se destacou novamente neste parâmetro.

Tabela 5. Comparação dos parâmetros cristalográficos e dados do compósito NiO-Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (1:1) sintetizados por mistura das resinas e por mistura dos óxidos.

Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub>	Mistura de óxidos	NiO-CGO Pechini	CGO Pechini	NiO síntese Pechini
<b>a = b = c (Å)</b>	5,4180	5,4155	5,4180	-----
<b>d (Å)</b>	1,7624	1,7619	1,7628	-----
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	159,044	158,832	159,031	-----
<b>D<sub>DRX</sub> (nm)</b>	45,84	18,06	45,50	-----
<b>ε (%)</b>	0,0695	0,1997	0,0688	-----
<b>% massa</b>	48,56	50,40	100	-----
<b>Parâmetros de refinamento</b>				
<b>U</b>	0,000000	0,203931	0,185515	-----
<b>V</b>	0,090181	-0,152239	-0,040938	-----
<b>W</b>	0,003594	0,286995	0,023291	-----
<b>NiO</b>				
<b>a = b = c (Å)</b>	4,1760	4,1763	-----	4,1754
<b>d (Å)</b>	1,6877	1,6881	-----	1,6877
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	72,825	72,842	-----	72,798
<b>D<sub>DRX</sub> (nm)</b>	47,82	26,56	-----	47,67
<b>ε (%)</b>	0,0782	0,1306	-----	0,0728
<b>% massa</b>	51,44	49,60	-----	100
<b>Parâmetros de refinamento</b>				
<b>U</b>	0,000000	0,092324	-----	0,081319
<b>V</b>	0,044023	-0,051989	-----	-0,048615
<b>W</b>	0,022630	0,128545	-----	0,047067
<b>Índices de confiança</b>				
<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	11,86	9,74	16,56	7,38
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	12,47	11,25	18,78	7,83
<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	16,25	14,19	25,01	10,26
<b>S</b>	1,30	1,26	1,33	1,31

Os valores de microdeformação aumentaram para as fases de CGO e NiO obtidas pelo métodos de mistura das resinas, Pechini, em relação obtenção do compósito por mistura dos pós, o que pode indicar a entrada do elemento níquel como dopante na estrutura fluorita formada pela céria dopada com gadolínia. Porém para avaliar se houve a entrada do níquel na solução sólida outras técnicas de caracterização devem ser utilizadas.

A micrografia do óxido de níquel sintetizado pelo método Pechini, confirmou o tamanho nanométrico a submicrométrico e homogêneo das partículas, em média 110 nm, Figura 25, essencial para obtenção de nanocompósito.

A análise de microscopia eletrônica de varredura dos pós compósitos mostrou que ambos os métodos são eficientes para a obtenção de pós nanométricos, Figura 26, 27 e 28. Porém o compósito obtido pelo método Pechini por uma única etapa apresentou morfologia diferente do segundo método de obtenção do compósito. Foi possível através de elétrons retroespalhados, Figura 27, notar diferença entre as duas fases, e tamanhos de partículas.

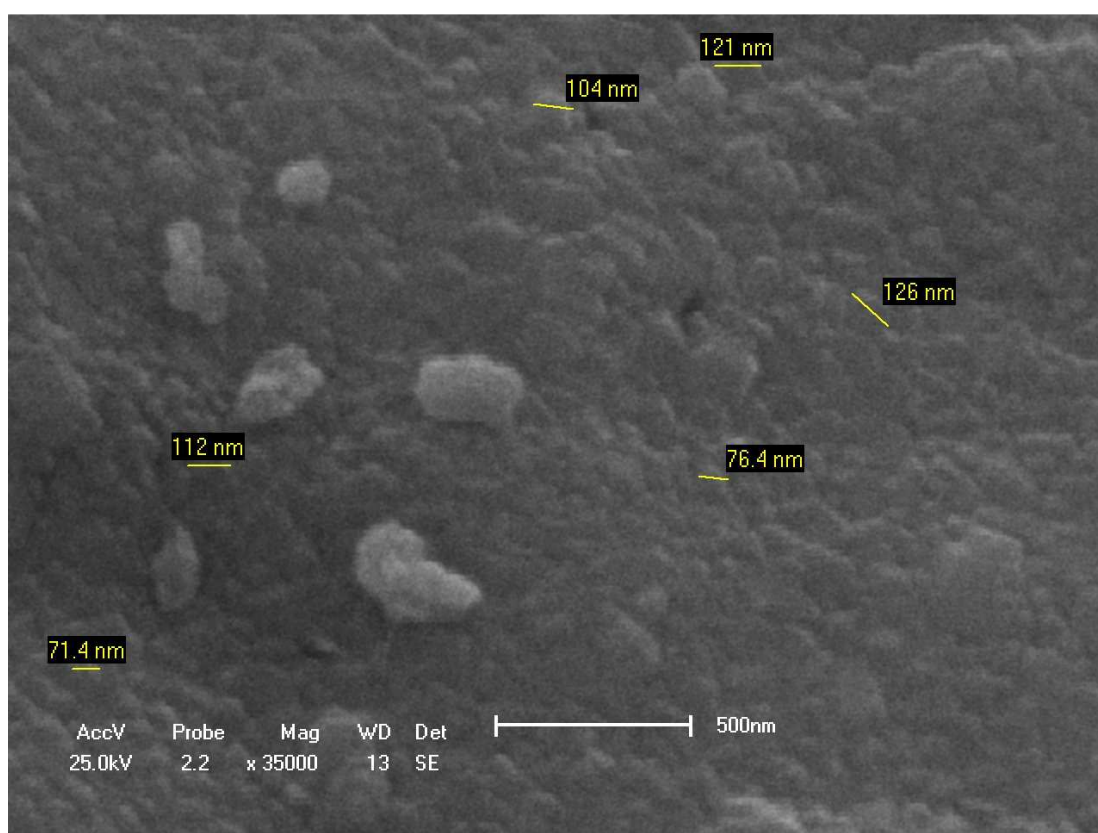


Figura 25. Micrografia do pó de NiO sintetizado pelo método Pechini, calcinado a 800°C, aumento de 35000x.

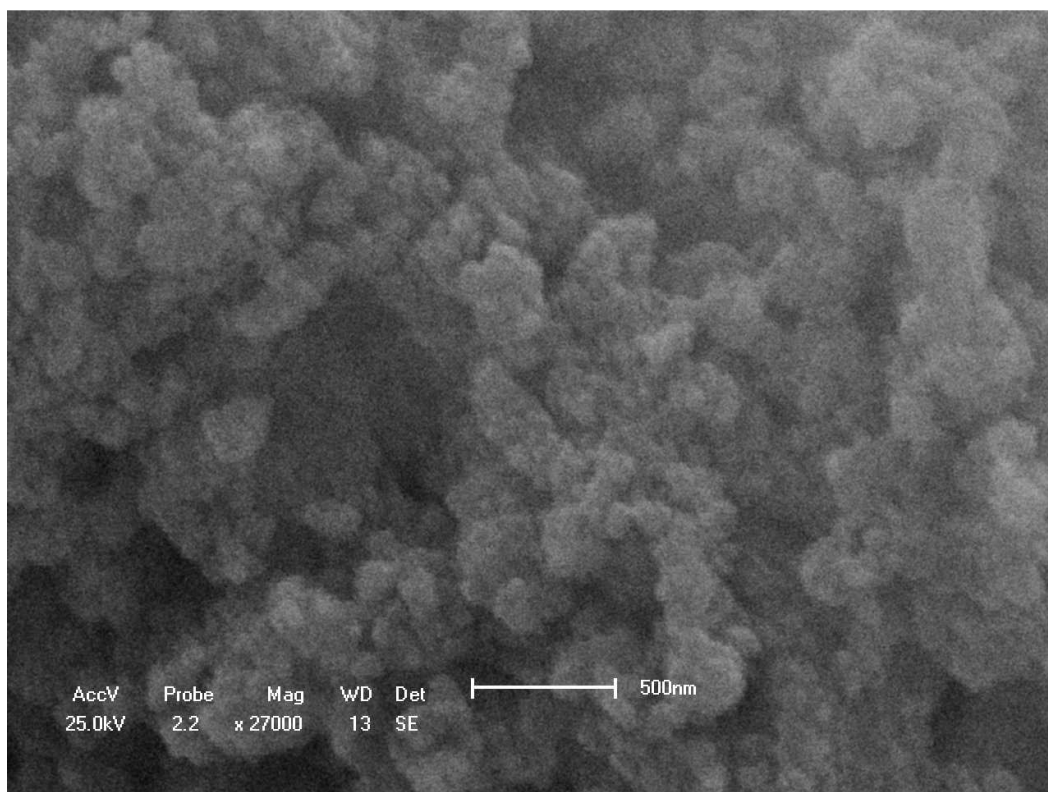


Figura 26. Micrografia do pó de NiO –CGO sintetizado pelo método Pechini, calcinado a 800°C, aumento de 27000x.

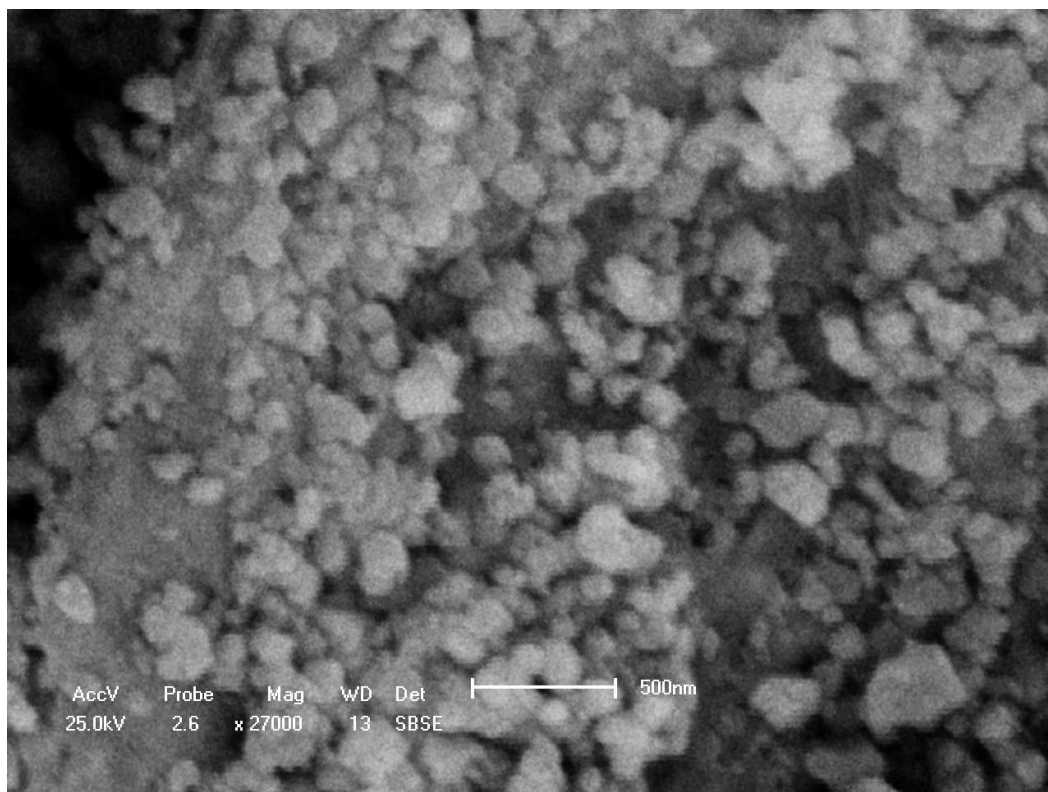


Figura 27. Micrografia do pó de NiO –CGO sintetizado pelo método de mistura de óxidos, calcinado a 800°C, aumento de 27000x.

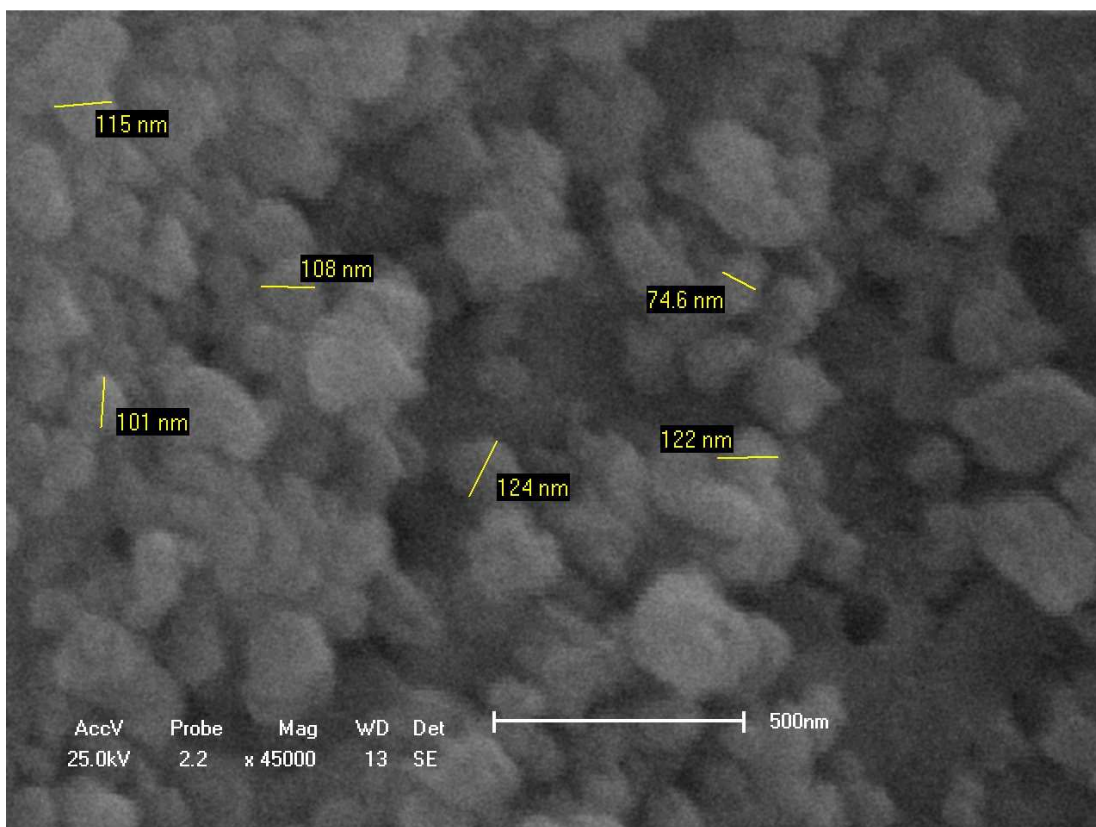


Figura 28. Micrografia do pó de NiO –CGO sintetizado pelo método de mistura de óxidos, calcinado a 800°C, aumentos de 45000x.

As peças sinterizadas foram analisadas através de MEV e foi constatada a eficiência do método Pechini na obtenção de um material compósito homogêneo tanto em tamanho de partícula, distribuição de fases e poros como em tamanho de aglomerados, Figura 29.

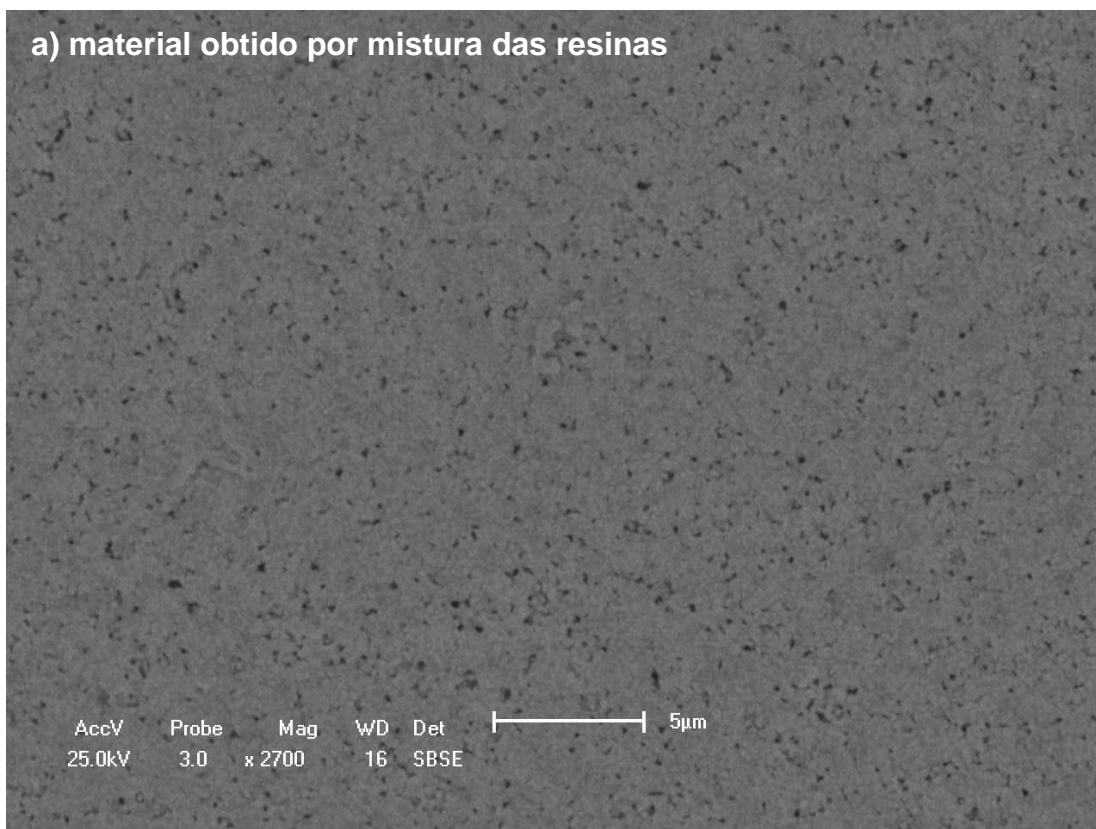
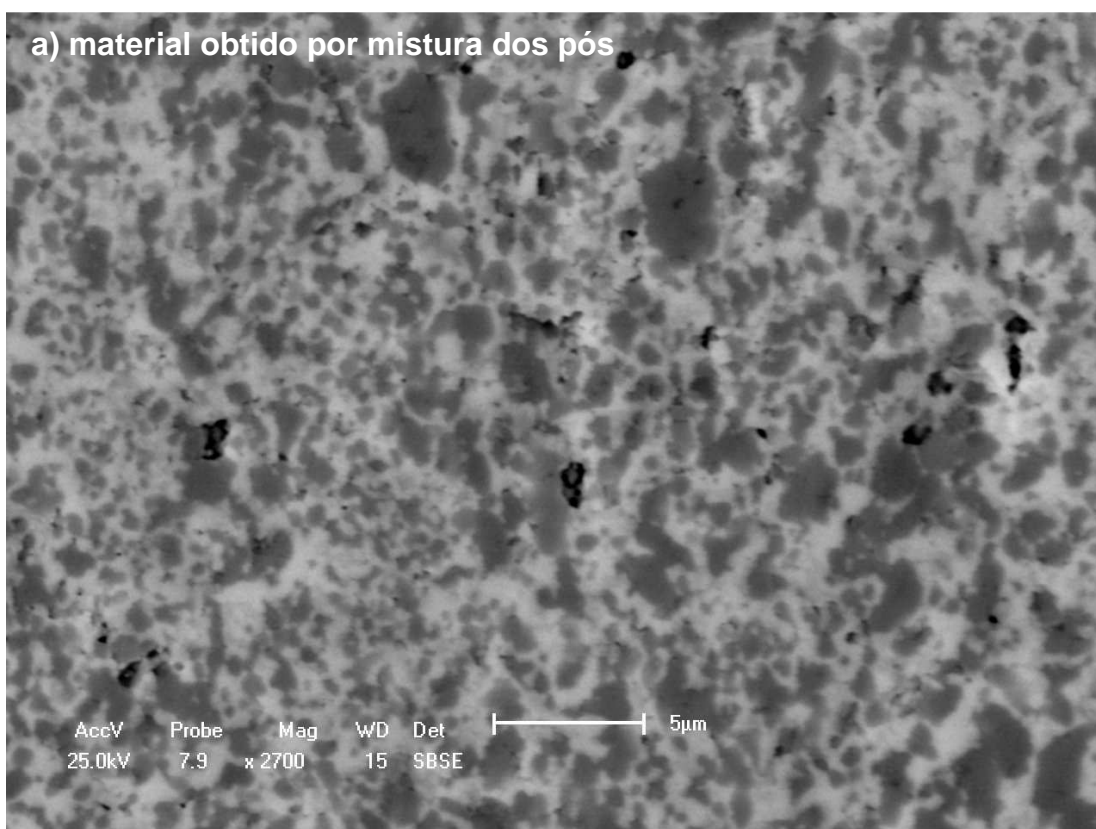


Figura 29. Micrografias das pastilhas NiO-CGO sinterizadas e atacadas termicamente. Aumentos de a) 2700 x; b) 8000 x e c) 15000 x.

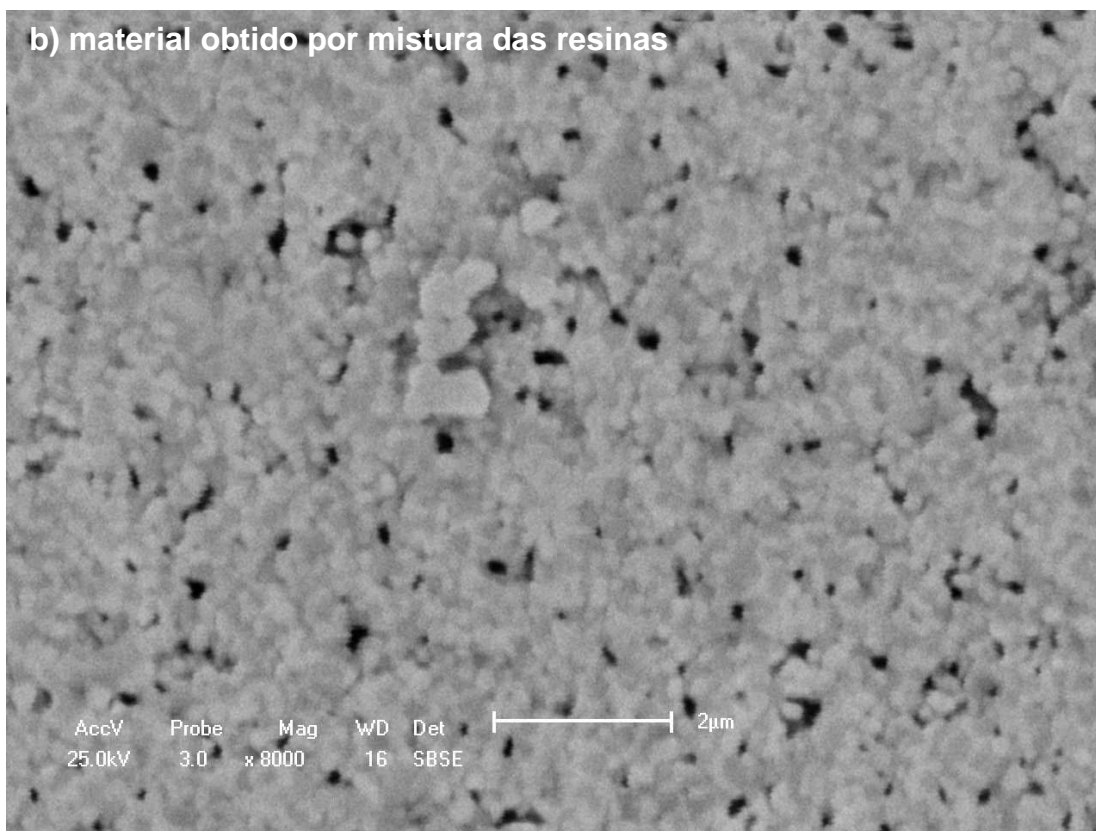
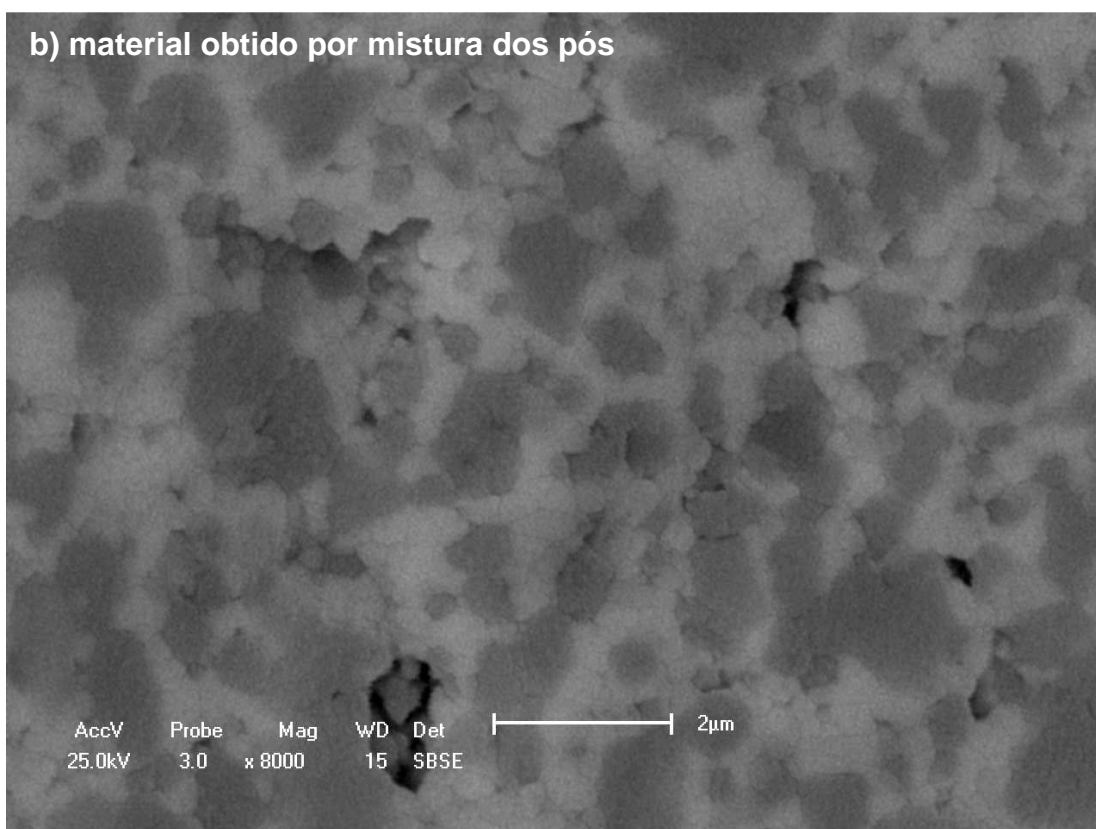


Figura 29. (continuação) Micrografias das pastilhas NiO-CGO sinterizadas e atacadas termicamente. Aumentos de a) 2700 x; b) 8000 x e c) 15000 x.

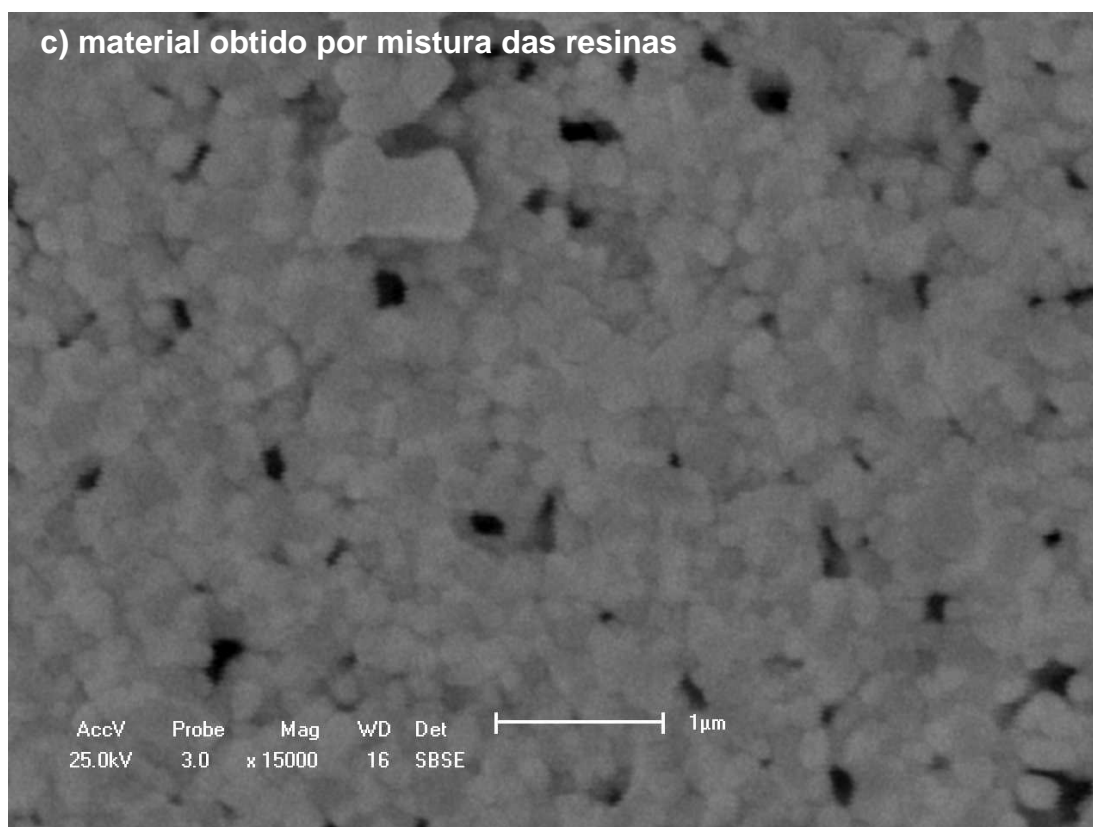
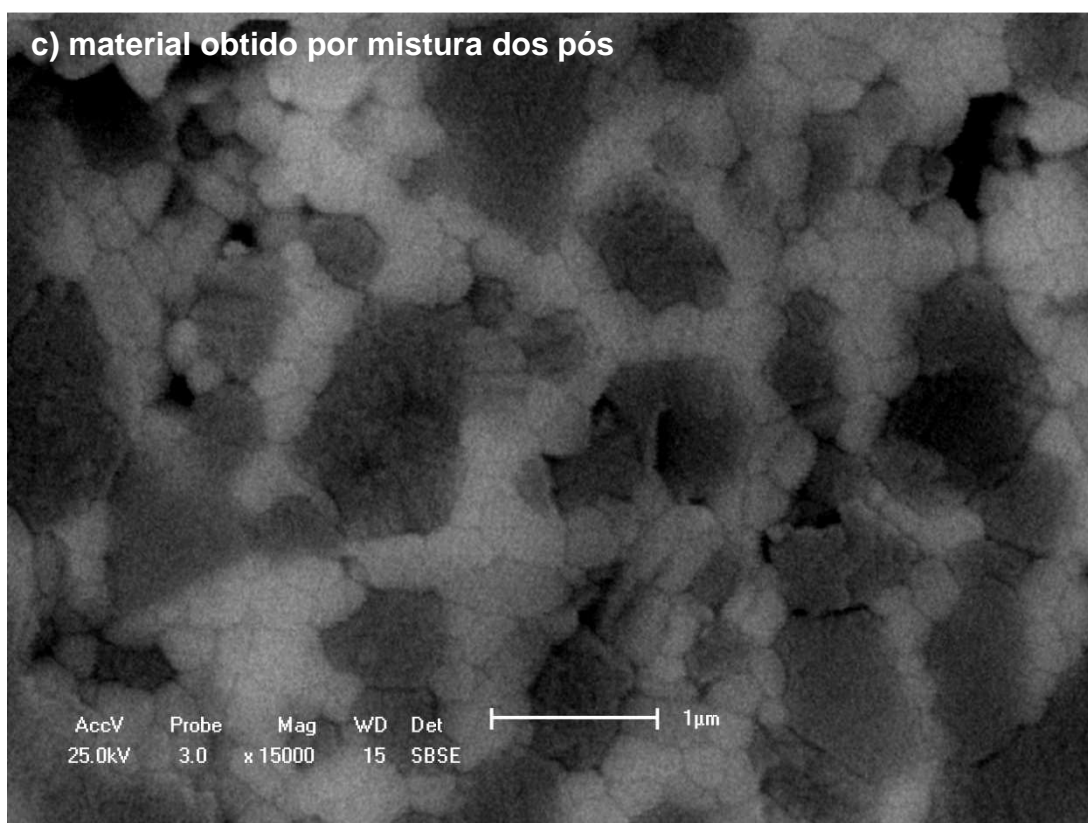


Figura 29. (continuação) Micrografias das pastilhas NiO-CGO sinterizadas e atacadas termicamente. Aumentos de a) 2700 x; b) 8000 x e c) 15000 x.



Através de análise de imagem na Figura 29 c, pode-se estimar a porosidade aparente para estas amostras, assim como o tamanho de partículas. Os tamanhos de partículas foram semelhante para as fases NiO e CGO, respectivamente 160 e 150 nm para o compósito obtido via Pechini, enquanto para o compósito preparado por mistura foram obtidos tamanhos de partícula de 210 e 155 nm. O resultado da porosidade aparente foi de aproximadamente 0,5% de poros para o compósito via mistura de óxidos e 2,10% para o compósito sintetizado através do método de Pechini, demonstrando mais uma vantagem do método.

Os anodos submetidos à redução em atmosfera de H<sub>2</sub> foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, com mapeamento químico (Figuras 30 e 31). Pelo mapeamento químico é clara a diferença de homogeneidade entre os materiais preparados pelos dois métodos. Também nota-se que não há segregação de cério ou gadolínio para nenhuma região, o que prova que ambos estão em solução sólida.

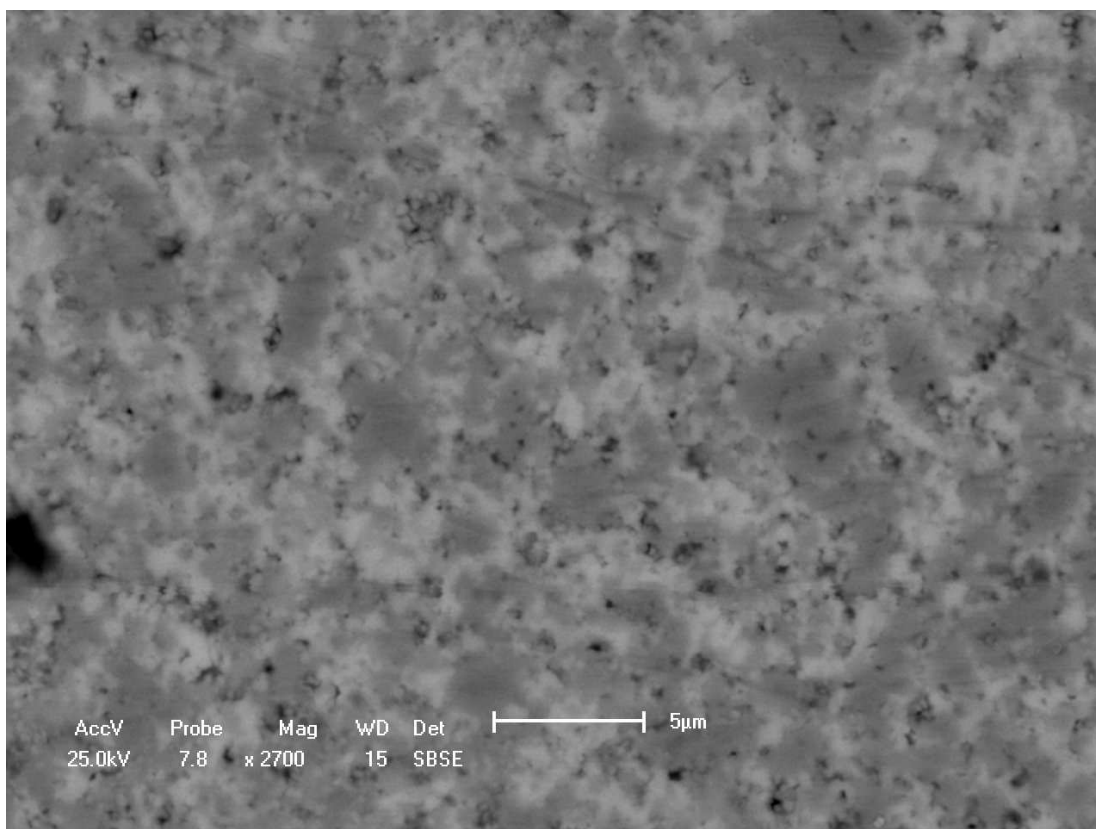


Figura 30. Micrografia da pastilha sinterizada, e seu mapeamento químico, após tratamento de redução do níquel. Compósito obtido por mistura dos óxidos previamente sintetizados por Pechini.

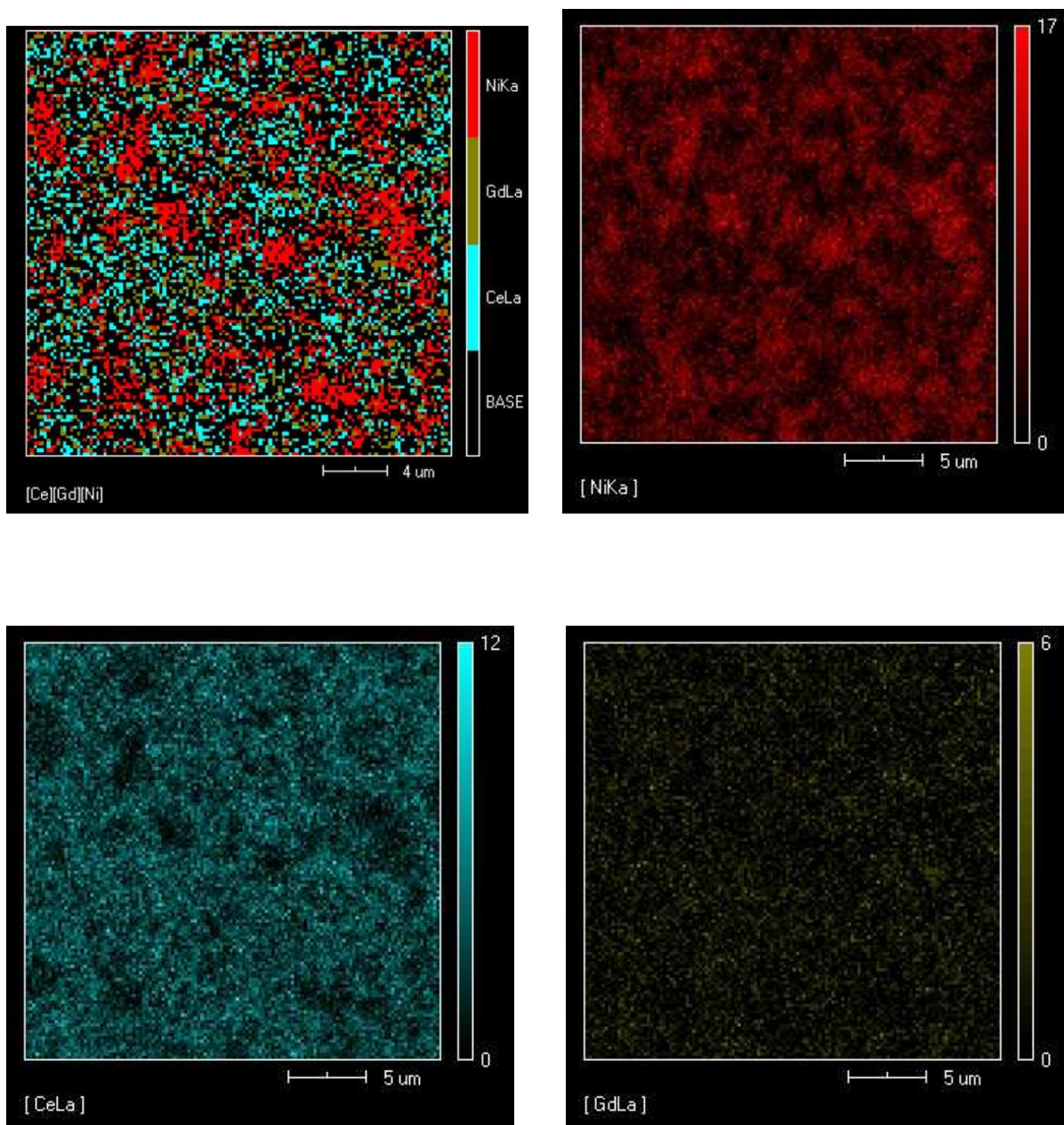


Figura 30. (continuação) Micrografia da pastilha sinterizada, e seu mapeamento químico, após tratamento de redução do níquel. Compósito obtido por mistura dos óxidos previamente sintetizados por Pechini.

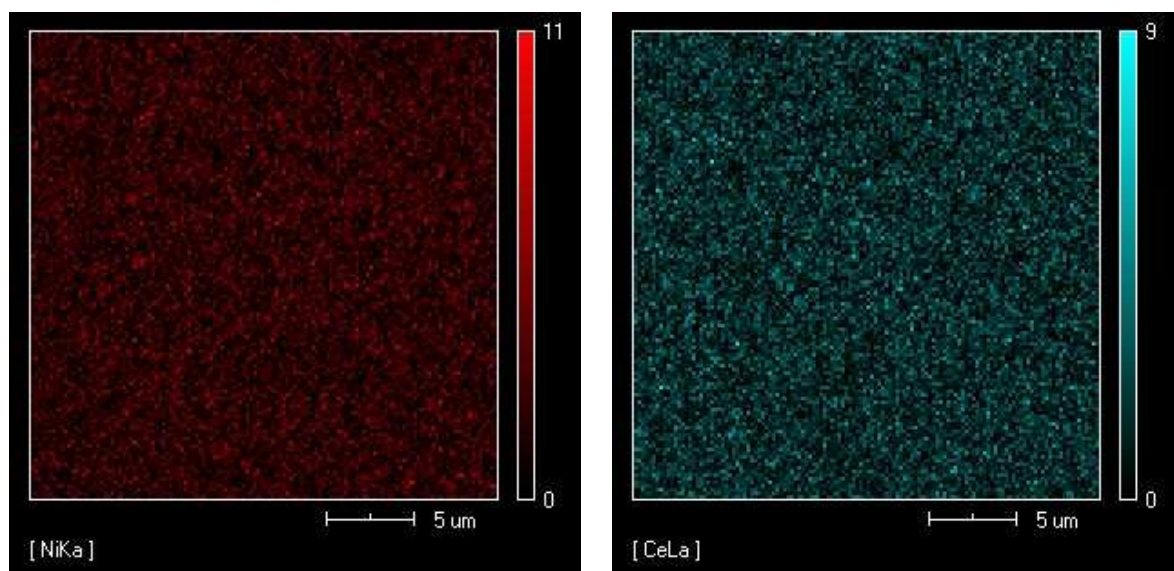
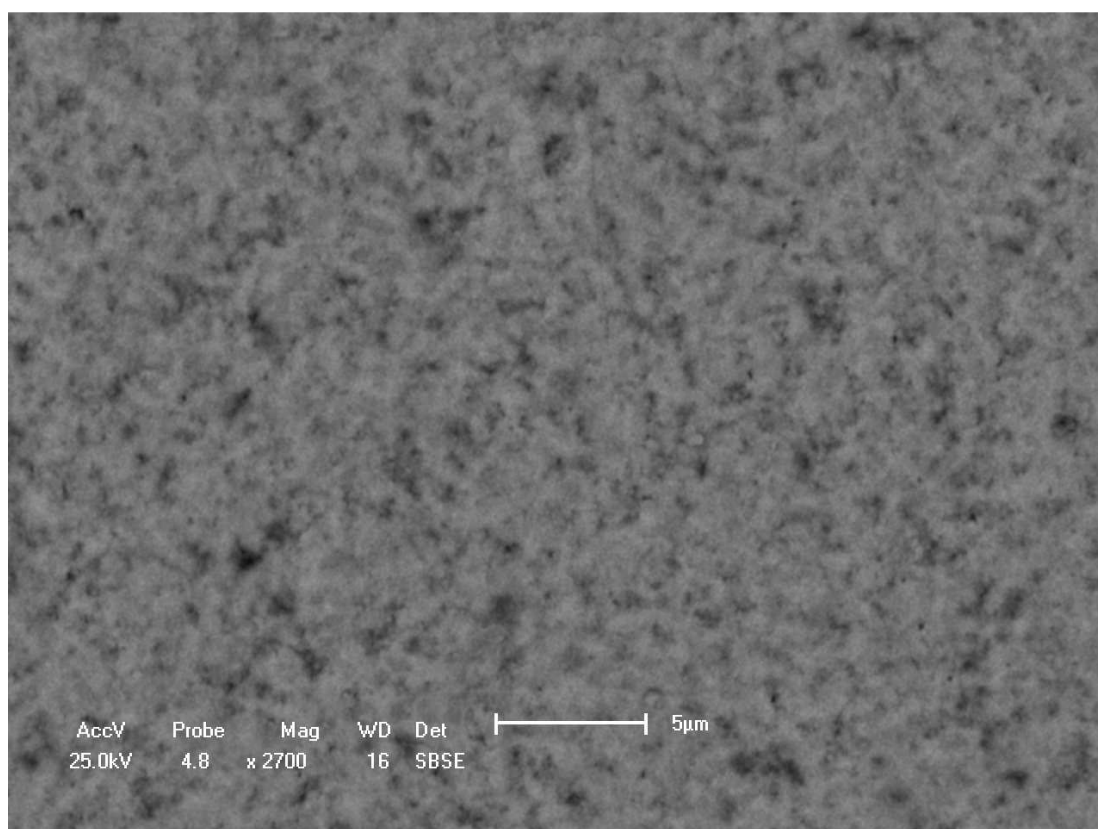


Figura 31. Micrografia da pastilha sinterizada, e seu mapeamento químico, após tratamento de redução do níquel. Compósito obtido por mistura das resinas poliméricas preparadas por Pechini.

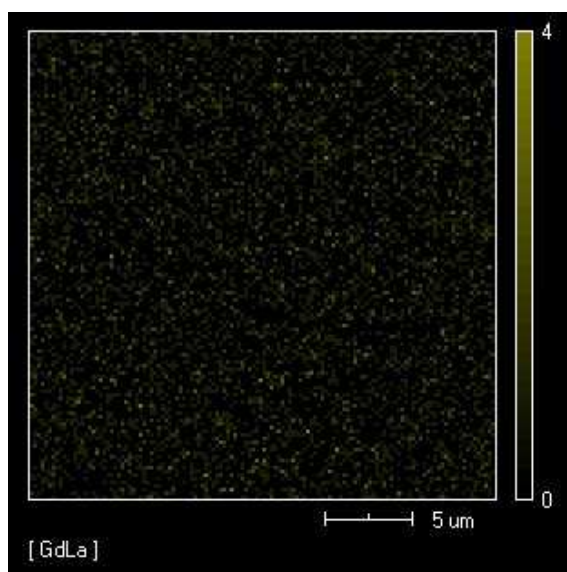


Figura 31. (continua) Micrografia da pastilha sinterizada, e seu mapeamento químico, após tratamento de redução do níquel. Compósito obtido por mistura das resinas poliméricas preparadas por Pechini.

Não foi possível avaliar a porosidade aparente através das imagens dos “cermets” (Ni-CGO) por não obtermos imagens nítidas com maiores ampliações para amostras analisadas. Estas amostras com Ni reduzido não foram atacadas, logo não foi possível a avaliação microestrutural das mesmas.

## Conclusões

Através do método de Pechini foram obtidos pós da série  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-(x/2)}$  monofásicos e nanométricos com grande potencial para aplicação como eletrólito de SOFC. Com a definição de temperaturas de sinterização a 1350 °C foi possível evitar a mudança de valência do cério, mantendo as propriedades de condutividade iônica do composto. A porosidade aparente apresentada após a sinterização da amostra CGO 10 mostrou que o método e os parâmetros de sinterização utilizados estão de acordo com os resultados encontrados na literatura.

Comparando os métodos utilizados para a produção do compósito NiO-CGO o método de Pechini foi o que apresentou mais vantagens, dentre elas destaca-se a simplicidade e rapidez do processo que possui apenas 4 etapas de processamento entre os reagentes e a obtenção do pó compósito, enquanto para o método de mistura dos óxidos são necessárias 9 etapas.

A síntese do compósito pelo método de Pechini proporcionou a obtenção de partículas iniciais menores e totalmente homogêneas que levaram, juntamente com os parâmetros de sinterização, à obtenção de um material sem aglomerados ou com segregação de fases, possibilitando maior eficiência do anodo. O comportamento de densificação semelhante entre as duas fases também pode ser atribuído ao tamanho das partículas iniciais. O tamanho homogêneo das partículas nanométricas de ambas as fases no material obtido por Pechini aumenta a TPB por permitir o contato pontual partícula – partícula, o que significa o aumento da eficiência da célula. Nestas condições também há a inibição da coalescência e sinterização das partículas de níquel, que estão bem distribuídas na matriz cerâmica e em tamanhos de nanométrico a submicrométrico, proporcionando maior vida útil ao anodo.

## Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Realização de análises para definição de quantidade de níquel em massa após o tratamento de redução;
- Otimização do processamento de síntese, como refino dos parâmetros utilizados;
- Confecção de um suporte de anodo por slip casting, printing, tape casting ou outro método;
- Testar formadores de poros na confecção do anodo e analisar a fração de poros obtida;
- Realizar medidas elétricas no anodo confeccionado.

## Referências

- AFGAN, N.H., PILAVACHI, P.A., CARVALHO, M.G., "Multi-criteria evaluation of natural gas resources", *Energy Policy* v. 35, n. 1, pp. 704–713, 2007.
- ATKINSON, A., et al, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", *Nature Materials*, v. 3, Jan., 2004.
- BATFALSKY, P. et al., "Chemical interaction between glass–ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks", *Journal of Power Sources*, v. 155, n. 2, pp. 128-137, 2006.
- BLUM L., et al., "Overview of the development of solid oxide fuel cells at Forschungszentrum Juelich". SOFC-IX, *Electrochem. Soc.*, pp. 39-47, 2005.
- BOSSEL, U., "The birth of the Fuel Cell", *European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf*, 2000.
- CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A., STIMMING, U., "Fuel Cells - Fundamentals and Applications", *Fuel Cells*, v. 1, n. 1, pp. 5-39, 2001.
- CAVALHEIRO, A. A., et al., "Characterization of silica-carbon mesoporous matrix with embedded nickel nanoparticles synthesized by the polymeric precursor method", *Materials Chemistry and Physics*, n. 106, pp. 286-291, 2007.
- CHEN, M., et al., "Synthesis and electrical properties of  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique", *Ceramics International*, n. 35, pp. 1335-1343, 2009.
- CHOURASHIYA, M. G., et al., "Studies on structural, morphological and electrical properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ", *Materials Chemistry and Physics*, n. 109, pp. 39-44, 2008.
- CROPPER, M.: *Fuel Cell Market Survey: Portable Applications*, *Fuel Cell Today*, 2 July 2003.
- DARBANDI, A. J., ENZ, T., HAHN, H., "Synthesis and characterization of nanoparticulate films for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 2009. doi:10.1016/j.ssi.2009.01.004
- DATTA, P., MAJEWSKI, P., ALDINGER, F., "Synthesis and reactivity study of gadolinia doped ceria-nickel: A potential anode material for solid oxide fuel cell", *Journal of Alloys and Compounds*, n. 455, pp. 454-460, 2008.
- DELL, R. M., HOOPER, A, HAGENMULLER P., et al. *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1978.
- DING, C., et al., "Synthesis of  $\text{NiO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cell anodes by co-precipitation", *Scripta Materialia*, n. 60, pp. 254-256, 2009.
- DURÁN, P., MOURE, C., JURADO, J. R., "Sintering and microstructural development of ceria-gadolinia dispersed powders", *Journal of Materials Science*, v. 29, pp. 1940-1948, 1994.

- ETSELL, T. H., FLENGAS, S. N. "Electrical properties of solid oxide electrolytes", *Chemical Reviews* v. 70 n. 3, pp. 339-376, 1970.
- FERGUS J.W. "Sealants for solid oxide fuel cells". *J. Power Sources* v. 147, pp. 46-57 2005.
- FLORIO, D. Z. de et al. "Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos", *Quím. Nova, São Paulo*, v. 30, n. 5, Oct. 2007.
- FLORIO, et al., "Materiais cerâmicos para células a combustível", *Cerâmica*, v. 50, pp. 275-290, 2004.
- FUEL CELL HANDBOOK (seventh Edition). Science applications International Corporation, By Eg & Services. November, 2004.
- GIL, V., "Redox behavior of Gd-doped ceria-nickel oxide composites", *Journal of Power Sources*, 2009. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.053.
- GIL, V., MOURE, C., TARTAJ, J., "Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs", *Journal of the European Ceramic Society*, n. 27, pp. 4205-4209, 2007.
- GIL, V., MOURE, C., TARTAJ, J., "Chemical and thermomechanical compatibility between Ni-GDC anode and electrolytes based on ceria", *Ceramics International*, v. 35, pp. 839-846, 2009.
- GOODENOUGH, J. B., "Oxide-ion electrolytes", *Annual Review of Materials Research*, August 2003, Vol. 33, Pages 91-128
- GROSS, S. M., et al. Joining properties of a composite glass-ceramic sealant. *Fuel Cells Bulletin*, pp.12-15, September 2006.
- GROSSIN, D., NOUDEM, J. G., "Synthesis of fine  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  powder by different ways", *Solid State Sciences*, v. 6, . 9, pp. 939-944 2004.
- GROVE, W. R., *Phil. Mag.*, Ser. 3, 1839, 14, 127.
- GROVE, W. R., *Philos. Mag.*, Ser. 3, 1843, 21, 417; W. R. Grove, *Proc.R. Soc. London*, 1843, 4, 463.
- GUAN, X., et al., "Preparation and properties of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds*, n. 464, pp. 310-316, 2008.
- HAILE, S. M. "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia* v. 51, pp. 5981-6000, 2003.
- HAYASHI, H., et al, "Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes with different radius dopants", *Solid State Ionics*, v. 131, pp. 281–290, 2000.
- HLADIK, J., "Physics of electrolytes" Academic Press, London, UK, 1972.
- HUANG, H., FENG, X., ZHU, W., ZHANG, Y., WEN, T., TANG, T. J. *Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 5689.



- ICHIYANAGI, Y. et al., "Magnetic properties of NiO nanoparticles", *Physica B: Condensed Matter*, v. 329-333, Part 2, pp. 862-863, 2003.
- IMANAKA, N., ADACHI, G. "Rare earth contribution in solid state electrolytes, especially in the chemical sensor field", *Journal of Alloys and Compounds* v. 250, pp. 492-500, 1997.
- INABA, H., et al., "Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides", *Solid State Ionics* v. 122, pp. 95-103, 1999.
- INABA, H., TAGAWA, H. "Cerium based electrolyte: Review", *Solid State Ionics*, v. 83, pp. 1-16, 1996.
- INABA, H., TAGAWA, H. "Cerium-based solid electrolytes: Review", *Solid State Ionics* v. 83, pp. 1-16, 1996.
- ISHIHARA, T., et al., "Nickel-Gd-doped CeO<sub>2</sub> cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite electrolyte", *Solid State Ionics*, n. 132, pp. 209-216, 2000.
- JADHAV, L. D., et al., "Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique", *Journal of Alloys and Compounds*, n. 470, pp. 383-386, 2009.
- JIANG, Z., et al., "Bismuth oxide-coated (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 3059-3065, 2009.
- JIN, C., LIU, J., "Preparation of Ba<sub>1.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>CoO<sub>4+ $\delta$</sub>  K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure oxide and cathodic behavioral of Ba<sub>1.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>CoO<sub>4+ $\delta$</sub> -GDC composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 474, pp. 573-577, 2009. doi:10.1016/j.jallcom.2008.07.002
- JUHL, M., "Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes", *Journal of Power Source*, v. 61, pp. 173-181, 1996.
- KANG, I., et al., "The operating characteristics of solid oxide fuel cells driven by diesel autothermal reformat", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, pp. 6298-6307, 2008.
- KENDALL, K., MINH, N. Q., SINGHAL, S. C., "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications", Singhal, S. C., Kendall, K, eds., Elsevier, pp. 197-228, 2003.
- KHOLWAD, T. Electrical and Electrochemical Characterization of Vacuum Plasma Sprayed Functional Layer in Solid Oxide Fuel Cells. 2006. Dissertação– University of Applied Sciences in Offenburg in association with German Aerospace Center Institute for Technical Thermodynamics. Stuttgart, Germany.
- KIM, D. J. "Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO<sub>2</sub> Oxide [M = Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>] Solid Solutions", *Journal of American Ceramic Society* v. 72, pp. 1415-1421, 1989.

- KIM, T. "A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC", *Journal of Power Sources*, v. 155, pp. 231–238, 2006.
- KRÖGER, F.A., VINK, H.J., In: F. Seitz and D. Turnbull, Editors, *Solid State Physics* vol. 3, Academic Press, New York, pp. 307, 1956.
- KUPCHAK, L. et al., "Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema SnO<sub>2</sub>:ZnO", *Cerâmica*, v. 51, pp. 308-312, 2005.
- LARMINIE, J., DICKS, A. "Fuel Cell Systems Explained", Second Edition, Wiley, 2003.
- LEE, J. H. et al., "The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC", *Solid State Ionics* v. 158, n. 3-4, pp. 225-232, 2003.
- LENKA, R. K., "Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels", *Journal of Alloys and Compounds*, n. 466, pp. 326-329, 2008.
- LESSING, P. A., "Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors" *American Ceramic Society Bulletin* v. 68, n. 5, pp. 1002-1007, 1989.
- LOKURLU, A., GRUBE, TH., HÖHLEIN, B., STOLTEN, D. Fuel cells for mobile and stationary applications - cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells; *Int. Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp. 703-711, 2003.
- MAIA, A. O. G., Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível, Fortaleza, 2005. Dissertação de mestrado – Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.
- MESSING, G. L., GERMAN, R. M., CORNWALL, R. G., "Sintering Technology", Marcel Dekker Inc, Aug., 1996.
- MEUSINGER, J., RIENSCHKE, E., STIMMING, U., "Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems", *Journal of Power Sources*, v. 71, pp. 315-320, 1998.
- MINH, N. Q., "Ceramic Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 3, pp. 563-588, 1993.
- MINH, N. Q., "Solid oxide fuel cell technology – features and applications", *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 271-277, 2004.
- MINH, N. Q., TAKAHASHI, T., "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, pp. 347, 1995.
- MÖBIUS, H.H., "On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells", *J. State Electrochemistry*, v. 1, pp. 2-16, 1997.
- MOGENSEN, M., SAMMES, N. M., TOMPSETT, G. A., "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ionics*, v. 129, pp. 63-94, 2000.
- MUCCILLO, R. e MUCCILLO, E. N. S.. "Pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas eletro-eletrônicas no IPEN", *Cerâmica*, vol.45, n.294, pp. 13-19, 1999.

- MUECKE, U. P. et al., "Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel- and nickel oxide/gadolinia-doped ceria thin films.", *Acta Materialia* v. 56, pp. 677-687, 2008.
- NEEF, H.-J., "International overview of hydrogen and fuel cell research", *Energy* v. 34 pp. 327-333, 2009.
- NERST W. Z. *Electrochem* 1899;6:41-3.
- NIELSEN, K. A., et al. „Glass composite seals for SOFC application". *Journal of the European Ceramic Society* v. 27, pp. 1817-1822, 2007.
- ORMEROD, R. M., "Solid Oxide Fuel Cell", *Chem. Soc. Rev.*, v. 32, pp. 17-28, 2003.
- PALCHIK, O. et al., "Preparation and characterization of Ni/NiO composite using microwave irradiation and sonication", *Nanostructured Materials* v. 11, n. 3, pp. 415-420, 1999.
- PECHINI, M.P., "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", *US Patent 3,330,697*, 1967.
- PENG, C. et al., „Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  solid solutions", *Journal of Materials Science* v. 13, pp. 757-762, 2002.
- PILAVACHI, P. A., et al, "Multi-criteria evaluation of hydrogen and natural gas fuelled power plant technologies", *Applied Thermal Engineering*, November 2008, doi:10.1016/j.applthermaleng.2008.11.014
- PIROONLERKGUL, P., et al, "Performance of biogas-fed solid oxide fuel cell systems integrated with membrane module for CO<sub>2</sub> removal", *Chemical Engineering and Processing* v. 48, pp. 672-682, 2009.
- PROHASKA, D., "The birth of the fuel cell – but who is the father?", *European Fuel Cell Forum*, 2001. <http://www.efcf.com/media/ep010813.shtml>
- RAHAMAN, M. N. "Ceramic progressing and sintering", 2<sup>a</sup> Ed. New York: Marcel Dekker, pp. 782, 2003.
- REED, J.S., "Principles of Ceramic Processing", Second Edition, Wiley Interscience, NY, 1994.
- REY, J. F. Q., MUCCILLO, E. N. S." Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria", *Cerâmica*, v. 48, n.307, pp. 157-162, 2002.
- ROCHA, R. A., MUCCILLO, E. N. S., "Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolinia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico", *CERÂMICA*, n. 47, pp. 304, 2001.
- SHAH, M., BARNETT, S. A., "Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  into Gd-Doped Ceria", *Solid State Ionics*, v. 179, pp. 2059-2064, 2008.

- SHIBUYA, Y., NAGAMOTO, H., "Structure and performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.38}\text{MnO}_{3-z}$ -YSZ composite cathode", In: Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), pp. 510-519, 1997.
- SINGHAL, S. C., "Advances in solid oxide fuel cell technology", Solid State Ionics, v. 135, pp. 305-313, 2000.
- SINGHAL, S.C., Solid Oxide Fuel Cells VI, PV 99-19, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, pp. 39-51, 1999.
- SMITH, T. R., WOOD, A., BIRSS, V. I., "Effect of hydrogen sulfide on the direct internal reforming of methane in solid oxide fuel cells." Applied Catalysis A: General, 2008. doi:10.1016/j.apcata.2008.10.055
- SONG, H. S. et al., "Effect of starting particulate materials on microstructure and cathodic performance of nanoporous LSM-YSZ composite cathodes", Journal of Power Sources, v. 167, pp. 258-264, 2007.
- STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E. "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 6, pp. 433-455, 2002.
- Stand der Arbeiten im Bereich der SOFC-Brennstoffzelle am Forschungszentrum Jülich [http://www.fz-juelich.de/ief/ief-pbz/sofc\\_juelich/](http://www.fz-juelich.de/ief/ief-pbz/sofc_juelich/). Visualizado em fevereiro de 2009.
- STEELE, B. C. H., "Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C", Solid State Ionics, v. 129, pp. 95-110, 2000.
- STEELE, B. C. H., HEINZEL, A., "Materials for fuel-cell technologies", Nature, v. 414, Nov. 2001.
- STEELE, B.C.H. "Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications" In: H.L. Tuller, J. Schoonman and I. Riess, Editors, NATO ASI Series. Series E, Applied Sciences v. 368, pp. 323-345, 1997.
- TAI, L. W., LESSING, P. A., "Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors", Journal of Materials Research, v. 7, n. 2, Feb., 1992.
- TEBCHERAN, S. M. et al., "Cinética de sinterização para sistemas à base  $\text{SnO}_2$  por taxa de aquecimento constante.", Cerâmica, v. 49, pp. 99-109, 2003.
- TIAN, R., et al., "Low-temperature solid oxide fuel cells with  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  as the cathodes", Journal of Power Sources, v. 185, pp. 1247-1251, 2008.
- TIETZ, F., "Thermal Expansion of SOFC Materials", Ionics v. 5, pp. 129-140, 1999.
- TORRENS, R. S., SAMMES, N. M., TOMPSETT, G. A. "Characterisation of  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$  synthesised using various techniques", Solid State Ionics, v. 111, pp. 9-15, 1998.

- VAN HERLE, J., IHRINGER, R., VASQUEZ CAVIERES, R., et al, "Anode supported solid oxide fuel cells with screen printed cathodes", *Journal of European Ceramics Society*, v. 21, pp. 1855-1859, December, 2001.
- VAN VLACK, L. H., "Elements of Materials Science and Engineering (5<sup>th</sup> ed). Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1985.
- WEBER, A., TIFFÉE, E. I., "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications", *Journal of Power Sources* v. 127, pp. 273–283, 2004.
- WINKLER, W., Thermodynamics, In: *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science, SINGHAL, S.C., KENDALL, K., U.K., pp. 53-82, 2004.
- YAN, C., SUN, L., CHENG, F. Sol-Gel Processing, In: *Handbook of Nanophase and nanostructured Materials Volume 1 - Synthesis*, Tsinghua University Press, WANG, Z. L., LIU, Y., ZHANG, Z., China, pp. 72-101, 2002.
- YANG, M., et al., "Interaction of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> interlayer with Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte membrane and Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\lambda$</sub>  cathode in low-temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 185, pp. 784-789, 2008.
- YOKOKAWA, H. et al., "Recent developments in solid oxide fuel cell materials", *Fuel Cells*, v. 1 n.2, pp. 117 – 131, 2001.
- YOKOKAWA, H., et al. "Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability", *Journal of Power Sources*, v. 182, pp. 400–412, 2008.
- YOKOKAWA, H., HORITA, T., Cathodes, In: *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science, SINGHAL, S.C., KENDALL, K., U.K., pp. 119-147, 2004.
- YOUNG, R. A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C. O., "Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns", *User's Guide*, 2000.
- ZHA, S., RAUCH, W., LIU, M., "Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs", *Solid State Ionics*, n. 166, pp. 241-250, 2004.
- ZHA, S., XIA, C., MENG, G. J." Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 115, pp. 44-48 ,2003.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)