

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tiago José Pereira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÁTODOS DE PEROVSKITAS
 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO
SÓLIDO (SOFC) OPERANDO EM TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS**

**Botucatu
2007**

Tiago José Pereira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÁTODOS DE PEROVSKITAS
 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO
SÓLIDO (SOFC) OPERANDO EM TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP/Faculdade de Ciências de Bauru e Instituto de Biociências de Botucatu, como parte de requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki e co-orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

**Botucatu
2007**

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Pereira, Tiago José.

Síntese e caracterização de cátodos de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{CO}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para células a combustível de eletrólito sólido(SOFC) operando em temperaturas intermediárias / Tiago José Pereira, 2007.

133 f. il.

Orientador:Margarida Juri Saeki.
Co-orientador:Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Botucatu; Faculdade de

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de TIAGO JOSÉ PEREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de setembro do ano de 2007, às 14:00 horas, no(a) Departamento de Química e Bioquímica da Unesp/Botucatu, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru. Profa. Dra. JOELMA PEREZ do(a) Instituto de Química da Unesp/Áraquarara. Profa. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de TIAGO JOSÉ PEREIRA, intitulado "Síntese e caracterização de cátodos de perovskitas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-d}$ para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI


Profa. Dra. JOELMA PEREZ


Profa. Dra. SONIA REGINA HOMEM DE MELLO CASTANHO

PREFÁCIO

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório II do Grupo de Catálise e Eletrocatalise (GCE), do Campus Bauru, e no Laboratório do Grupo de Eletroquímica e Química de Superfície (GEQS), do Campus Botucatu, ambos da UNESP, sob orientação da professora Dr^a Margarida Juri Saeki e co-orientação do professor Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi aos quais presto os mais sinceros agradecimentos.

A dissertação teve por objetivo desenvolver eletrodos de condutores mistos para ser aplicado em Células à Combustível de Eletrólito Sólido (SOFC) buscando promover a reação de redução do oxigênio e diminuir a temperatura de operação destas células.

No trabalho contou com a colaboração do professor Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pesquisador PRODOC/CAPES do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Materiais da UNESP dotado no Departamento de Química e Bioquímica, IB-UNESP, Campus de Botucatu, que contribuiu no refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Contou também com a cooperação do professor Dr. Valter Ussui do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/São Paulo, quem colaborou na confecção dos eletrólitos.

Aos professores agradeço a imensa ajuda que contribuiu para o enriquecimento do trabalho.

Esse trabalho teve apoios financeiros da FINEP (Convênio ref. 3749/04 e Convênio ref. 01.06.0901.00) e CNPq (CNPq-CT-FVA/CNPq 01/2003 n^o 400633/04-3), os quais foram obtidos através da Rede PaCOS (Rede Cooperativa de Pesquisa

em Pilha a Combustível de Óxido Sólido), implementada pelo Ministério de Ciência e Tecnologia em 2005. Este ministério coordena o Programa Brasileiro de Sistemas Células à Combustível (PROCAC), criada em 14 de novembro de 2002 (Portaria/MCT 731), com o objetivo de promover ações integradas e coordenadas para viabilizar essa tecnologia no Brasil. Uma dessas ações foi a implementação de cinco redes de pesquisa; a outra, a concessão de auxílios de custeio e à infraestrutura relativos ao tema e a terceira, concessão da bolsas no qual inclui a bolsa de mestrado do autor da dissertação.

TIAGO JOSÉ PEREIRA

1 Dados Pessoais

Nome em citações bibliográficas PEREIRA, T. J.

Nascimento 16/04/1982

Nacionalidade Brasileiro

Naturalidade Marília/SP

Estado Civil Solteiro

Filiação José Antônio Pereira e Maria Isabel Alves Pereira

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Departamento de Química – Laboratório de Eletroquímica e Química de Superfície. Distrito de Rubião Jr., s/nº - Botucatu CEP: 18618-000, SP - Brasil
Telefone: 14 38116255

Endereço eletrônico tiagojp@fc.unesp.br

2 Formação Acadêmica

2001 - 2004 Graduação em Licenciatura Plena Em Física.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2005 - 2007 Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Orientador: Prof^a. Dra Margarida Juri Saeki

Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

3 Produção Científica

3.1 Artigos completos publicados em periódicos durante o período

DOMINGUES, S., PEREIRA, T. J., FLORENTINO, A. O., CAVALHEIRO, A. A., SAEKI, M. J. Caracterização estrutural da cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-d}$ pelo método de Rietveld. **Cerâmica**. V.53, p. 205-211, 2007.

3.2 Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos

PEREIRA, T. J., DOMINGUES, S., CAVALHEIRO, A. A., FLORENTINO, A. O., SAEKI, M. J. Electrochemical Characterization of $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ SOFC Cathodes, Natal – RN. In: **VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2007.

DOMINGUES, S., PEREIRA, T. J., FLORENTINO, A. O., CAVALHEIRO, A. A., SAEKI, M. J.; Caracterização Estrutural da Cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-d)}$ pelo Método de Rietveld In: 4º Seminário Rede PACOS - Rede Cooperativa de Pilha a Combustível de Óxido Sólido, 2007, Piracicaba-SP. **Livro de Resumos do 4º Seminário Rede**, 2007.

PEREIRA, T. J., CAVALHEIRO, A. A., SAEKI, M. J., DOMINGUES, S., FLORENTINO, A. O. Síntese e Caracterização de $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_{3-d}$ para Aplicação como Cátodos de SOFC In: 4º Seminário Rede PACOS - Rede Cooperativa de Pilha a Combustível de Óxido Sólido, 2007, Piracicaba - SP. **Livro de Resumos do 4º Seminário Rede**, 2007.

PEREZ, J., PEREIRA, T. J., SAEKI, M. J.; Desenvolvimento de Cátodos de Perovskitas Para Células a Combustível de Óxido Sólido, Foz do Iguaçu-PR, In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.

PEREIRA, T. J., CAVALHEIRO, A. A., DOMINGUES, S., SAEKI, M. J., FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização estrutural de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ pelo método de Rietveld, Foz do Iguaçu-PR. In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.

DOMINGUES, S., PEREIRA, T. J., FLORENTINO, A. O., CAVALHEIRO, A. A., SAEKI, M. J. Structural Study of Ceramic $[(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}]_{1-y}(\text{TiO}_2)_y$, by Rietveld Method, Florianópolis-SC. In: **V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2006.

*Dedicado aos meus pais
José Antônio e Maria Isabel*

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki pela oportunidade e dedicação na orientação desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi por seus ensinamentos desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Ariovaldo de O. Florentino e Prof^a. Dr^a. Sônia A. Jorge pela amigável recepção no Laboratório de Eletroquímica e Química de Superfície do Departamento de Química e Bioquímica da UNESP de Botucatu.

Aos professores do POSMAT Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva e Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho pelos ensinamentos e orientações nas disciplinas cursadas na Faculdade de Ciências de Bauru.

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti e ao Diretor da Faculdade de Ciência de Bauru Prof. Dr. Henrique Luiz Monteiro pela colaboração na transferência dos equipamentos do laboratório.

Ao Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pela grande ajuda nas discussões para interpretação dos resultados de difratometria de raios X usando o Método de Rietveld.

Ao Prof. Dr. Valter Ussui pela colaboração na confecção dos eletrólitos.

Aos meus familiares, especialmente aos meus pais, que sempre me apoiaram.

À Renata Abdallah Nogueira e aos amigos do Laboratório Sidney Domingues e Rafael Aparecido Ferreira pela convivência e imenso apoio em todas as fases do trabalho.

À todos os amigos de Bauru e Botucatu.

À Rede PaCOS, CNPq e MCT pelo apoio financeiro de diversas formas.

“No mundo de hoje, solucionar problemas ambientais é um investimento, não uma despesa”.

William Clay Ford, Jr.

PEREIRA, T. J. **Síntese e caracterização de cátodos de Perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias.** 2007. 133f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu 2007.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi preparar, pelo método de precursor polimérico, condutores mistos (eletrônico e iônico) de perovskita de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para serem utilizados como cátodo em SOFC. Os materiais foram desenvolvidos para que os eletrodos constituídos promovessem a reação de redução de oxigênio (RRO) mesmo em temperaturas reduzidas para possibilitar a operação das SOFCs em temperatura moderadas. A caracterização física dos materiais obtidos foi feita por medidas de TG/DSC, difratometria de raios X (DRX) com refinamento das estruturas pelo Método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise composicional por espectroscopia dispersiva de raios X (EDS). Observou-se que a total eliminação da matéria orgânica dos precursores é importante para a formação da fase perovskita e que a quantidade dessa fase é dependente do conteúdo de cobalto e da temperatura de calcinação. De modo geral, à medida que se aumenta o conteúdo em cobalto aumenta a quantidade de fases secundárias (SrCO_3 , Co_2O_3 e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Observou-se também que a fase perovskita é melhor descrita quando se adota a simetria R-3cH. Na caracterização eletroquímica, feita por levantamento da curva de polarização em estado estacionário e espectroscopia de impedância, melhores resultados foram observados para o sistema $y=1$. Reações entre o eletrólito de YSZ e perovskitas e flutuações composicionais destas podem ter ocorrido no caso dos eletrodos contendo cobalto resultando em desempenhos insatisfatórios. Além disso, a causa desse desempenho pode estar no aumento da

temperatura de calcinação, necessário para obter adequada aderência das perovskitas contendo cobalto, e que resultou em eletrodos com baixa porosidade com desvios na composição.

Palavras-chave: SOFC, Perovskita, Condutor Misto, Cátodo, Método Pechini, Método de Rietveld, Teste Eletroquímico, Espectroscopia de Impedância.

PEREIRA, T. J. Synthesis and characterization of **La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_{3-δ} Perovskites for solid oxide fuel cell (SOFC) operating at intermediate temperatures**. 2007. 133f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Botucatu 2007.

Abstract

In this work, La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_{3-δ} perovskite mixed conductor (electronic and ionic) was prepared by polymeric precursor method to be used as cathodes for SOFCs. The materials were developed to promote the oxygen reduction reaction (ORR) at the reduced temperatures to make possible the moderated temperature operation of SOFCs. The physical characterization of the obtained material was carried out by TG/DCS, X ray diffractometry using the Rietveld Method for structure refinement, scanning electronic microscopy (SEM) and compositional analysis by energy dispersive X ray spectroscopy (EDS). It was observed that the complete organic matter elimination from the precursors is important to obtain the perovskite phase and that the amount of this phase is dependent of the cobalt content and calcination temperature. In general, as increases the cobalt content increases the amount of secondary phases (SrCO₃, Co₂O₃ and SrFe₁₂O₁₉). Also, it was observed that the perovskite phase is better described when the R-3cH symmetry is adopted in the structure refinement. In the electrochemical studies, by stationary polarization and impedance spectroscopy, better results were observed for the system with y=1. Reactions between YSZ electrolyte and perovskites and compositional fluctuation can take place in the case of cobalt containing electrodes, resulting in an unsatisfactory performance. The increasing in the calcination temperature, required to the appropriate adherence between the cobalt containing electrodes and electrolyte, also resulted electrodes with low porosity with composition deviations.

Key-Word: SOFC, Perovskite, Mixed Conductor, Cathode, Pechini Method, Rietveld Method, Electrochemical Characterization, Impedance Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível.....	28
Figura 1.2.1 Diagrama esquemático de uma célula combustível de óxido sólido.....	34
Figura 1.3.1 Configurações com as quais as SOFC são usualmente confeccionadas: (a) planar; (b) monolítico; (c) tubular.....	38
Figura 2.1 Propostas de estruturas para cátodos de SOFC: (a) única fase porosa de um óxido condutor predominantemente eletrônico como o LSM; (b) combinação de duas fases porosas como o LSM/YSZ. (c) única fase porosa de material condutor misto como o LSCF.....	41
Figura 2.2 Possível mecanismo pelo qual o oxigênio é reduzido em um eletrodo poroso de condutor misto.....	43
Figura 2.3 Estrutura cristalina e transporte de oxigênio em uma perovskita do tipo $ABO_{3-\delta}$. (a) cela unitária consistindo de um octaedro de BO_6 em que, compartilha os vértices com a cela vizinha e cercada pelos cátions no sítio A. (b) Mecanismo de transporte de oxigênio no <i>bulk</i> , envolvendo saltos aleatórios de vacâncias de íons oxigênio na sub-rede de oxigênio.....	44
Figura 4.1.1 Fluxograma da preparação do pó das perovskitas de $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{(1-y)}O_3$ pelo método de precursor polimérico.....	49
Figura 4.1.2 Fluxograma de preparação da pasta de SDC.....	53
Figura 4.1.3 Processo de deposição por <i>screen-printing</i> : (a) esquema do sistema de deposição; (b) passagem do rodo contra os fios da malha e (c) pasta depositada.....	54
Figura 4.1.4 Estágios da técnica de <i>spin-coating</i> : (a) deposição da solução; (b) rotação do substrato para espalhamento da solução; e (c) evaporação do solvente e formação do filme.....	55
Figura 4.1.5 Esquema geral de uma cela unitária após a deposição da intercâmara de SDC, cátodo de LSFC, ânodo e eletrodo de referência em Pt.....	57
Figura 4.2.1 Desenho esquemático da montagem do sistema de medidas eletroquímicas.....	61
Figura 5.1.1 Análise termogravimétrica do pó precursor dos sistemas LSC e LSF tratados a 150°C por 4h.....	64

Figura 5.1.2 Análise derivativa da curva termogravimétrica dos pós precursores de LSC e LSF tratados a 150°C por 4h.....	65
Figura 5.1.3 Análise exploratória por calorimetria diferencial de varredura dos pós precursores de LSC e LSF tratados a 150°C por 4h.....	66
Figura 5.2.1 Difração de raios X dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF, cujos precursores foram tratados termicamente a 150°C por 4h e a 400°C por 4h.....	68
Figura 5.2.2 Difração de raios X dos pós precursores dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF, cujos precursores foram tratados termicamente a 150°C por 4h e a 700°C por 4h.....	69
Figure 5.2.3 Gráfico de Rietveld do pó do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ calcinado a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.....	70
Figure 5.2.4 Gráfico de Rietveld do pó do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinado a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.....	72
Figure 5.2.5 Gráfico de Rietveld do pó do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ calcinado a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.....	74
Figura 5.2.6 Gráfico de Rietveld para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ tratada termicamente a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.....	76
Figura 5.2.7 Difração de raios X dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF tratadas termicamente a 400° C e em seguida a 1050° C por 4h.....	77
Figura 5.2.8 Difração de raios X dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF tratadas termicamente a 700°C e em seguida a 1050° C por 4h.....	78
Figura 5.3.1 Micrografia do filme de SDC obtido por deposição de 2 camadas de SDC-42 sobre YSZ pela técnica de <i>screen-printing</i> : (a) seção transversal do filme (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).....	83
Figura 5.3.2 Micrografia do eletrólito de YSZ: (a) seção transversal (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).....	83
Figura 5.3.3 Micrografia do filme de SDC obtido por deposição de 2 camadas de SDC-42 sobre YSZ pela técnica de spin-coating: (a) seção transversal da camada (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).....	84

Figura 5.3.4 Micrografia do filme de SDC obtido com a deposição de 3 camadas de pasta precursora SDC-42 sobre YSZ pela técnica de <i>spin-coating</i> tratadas a 1150°C por 4h: (a) seção transversal da camada (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).....	85
Figura 5.3.5 (a) Espectro obtido por EDX da superfície do filme de SDC obtido por deposição de 3 camadas de SDC-42 sobre YSZ pela técnica de <i>spin-coating</i> tratadas a 1150°C por 4h; (b) MEV da região analisada por EDS (magnificação: 600X).....	86
Figura 5.3.6 Micrografia do filme de SDC obtido com a deposição de 3 camadas de pasta precursora SDC-25 sobre YSZ pela técnica de <i>spin-coating</i> tratadas a 1150°C por 4h: (a) seção transversal da camada (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).....	87
Figura 5.3.7 Seção transversal do eletrodo poroso de LSF (40 µm) depositado sobre YSZ por <i>screen-printing</i> e tratado a 1050°C: (a) magnificação de 1000x; (b) magnificação de 2500x.....	88
Figura 5.3.8 Seção transversal do eletrodo poroso de LSC (12µm) depositado sobre YSZ por <i>screen-printing</i> e tratado a 1050°C: (a) magnificação de 1000x; (b) magnificação de 2500x.....	89
Figura 5.3.9 Seção transversal do eletrodo poroso de LSF8C2 (12 µm) depositado sobre YSZ por <i>screen-printing</i> e tratado a 1050°C: (a) magnificação de 1000x; (b) magnificação de 2500x.....	89
Figura 5.3.10 Seção transversal do eletrodo poroso de LSF8C2-SDC-25 (12 µm) depositado sobre YSZ por <i>screen-printing</i> e tratado a 1050°C: (a) magnificação de 2500x; (b) magnificação de 5000x.....	90
Figura 5.4.1 Curva de polarização, sem correção de queda ôhmica, da RRO sobre o eletrodo de LSF, depositado sobre eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).....	92
Figura 5.4.2 Circuito equivalente utilizado no ajuste das curvas experimentais de impedância.....	94
Figura 5.4.3 Curva de polarização, obtida a 950°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF, LSF8C2 e LSC depositados sobre eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).....	94
Figura 5.4.4 Curva de polarização, obtida a 800°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF e LSF8C2, depositados sobre eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).....	96
Figura 5.4.5 Curva de polarização, obtida a 700°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF e LSF8C2, depositados sobre eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).....	97

Figura 5.4.6 Comparação entre curvas de polarização, obtidas a 950°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF8C2 utilizando precursor de intercadas SDC em diferente concentração: SDC-42 (2 camadas) e SDC-25 (3 camadas).....	98
Figura 5.4.7 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 operando a 950°C e a um potencial de -0,089V vs eletrodo de referência de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito equivalente da Figura 5.4.2.....	99
Figura 5.4.8 Espectro de impedância da RRO sobre LSF utilizando a intercama SDC-42, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	102
Figura 5.4.9 Espectro de impedância da RRO sobre LSF utilizando a intercama SDC-42, operando a 800°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	103
Figura 5.4.10 Espectro de impedância da RRO sobre LSF utilizando a intercama SDC-42, operando a 700°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	104
Figura 5.4.11 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercama SDC-42, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	105
Figura 5.4.12 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercama SDC-42, operando a 800°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	106
Figura 5.4.13 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercama SDC-42, operando a 700°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	106
Figura 5.4.14 Espectro de impedância da RRO sobre LSC utilizando a intercama SDC-42, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	107
Figura 5.4.15 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercama SDC-25, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.....	108
Figura A1 Difração de raios X por um cristal.....	120
Figura D1 (a) Circuito elétrico consistindo de um resistor R_1 em série com um capacitor C em paralelo com um resistor R_2 ; (b) diagrama de Nyquist para o circuito em mostrado em (a).....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.1 Características gerais dos diferentes tipos de Células a Combustível.....	30
Tabela 5.2.1 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária dos sistemas LSF e LSC obtidos a 700°C por 4h.....	70
Tabela 5.2.2 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária do sistema LSF8C2 obtido a 700°C por 4 horas.....	74
Tabela 5.2.3 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ obtida a 700°C por 4 horas.....	76
Tabela 5.2.4 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária dos sistemas LSF, LSC e LSF5C5 calcinados 1050°C por 4h.....	78
Tabela 5.2.5 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária do sistema LSF8C2 calcinado 1050°C por 4h.....	80
Tabela 5.2.6 Análise quantitativa de fases dos sistemas LSF, LSC, LSF5C5 e LSF8C2 calcinados inicialmente a 400 ou 700°C por 4h e posteriormente a 1050°C por 4h.....	81
Tabela 5.3.1 Análise da Composição Estequiométrica do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ por EDS.....	91
Tabela 5.4.1 Componente resistivo (R_s) do eletrodo de oxigênio de LSF, LSF8C2 e LSC, depositado sobre o eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (2 deposições de SDC-42), determinado por espectroscopia de impedância.....	100
Tabela 5.4.2 Comparação do componente resistivo (R_s) do sistema LSF8C2 depositado sobre intercamadas diferentes: SDC-42 e SDC-25, operando a 950°C sob regime de redução de oxigênio.....	101
Tabela E1 Impedância de elementos básicos de circuitos elétricos.....	133

LISTA DE SÍMBOLOS

$P_{O_2,ox}$	Pressão parcial de O ₂ no eletrodo de referência
$P_{O_2,red}$	Pressão parcial de O ₂ no cátodo
P_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio
δ	Deficiência de íons oxigênio
ϵ_c	Eficiência de Carnot
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
ABO_3	Estrutura da perovskita
AFC	Célula à combustível alcalina (<i>Alkaline fuel cell</i>)
CaC	Células à Combustível
CDG	Cério dopado com Gadolínio (<i>Gadolinium doped Cerium</i>)
CPE	Elemento de Constante de Fase (<i>Constant Phase Element</i>)
D	Massa seca
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
E	Potencial da célula
\mathcal{E}_c	Eficiência de Carnot
$\mathcal{E}_{eletroquímica}$	Eficiência eletroquímica de conversão
\mathcal{E}_{total}	Eficiência total
F	Constante de Faraday (F=96.487 C/mol)
LSC	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃

LSCF	Cobaltita de lantânio dopada com ferro e estrôncio
LSF	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$
LSF5C5	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$
LSF8C8	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	Célula à combustível de carbonato fundido (<i>Molten carbonate fuel cell</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Potencial de circuito aberto (<i>Open circuit potential</i>)
PACOS	Pilha à Combustível de Óxido Sólido
PAFC	Célula à combustível de ácido fosfórico (<i>Phosphoric acid fuel cell</i>)
PEMFC	Célula à combustível de membrana (polímero) de troca protônica (<i>Proton exchange mebrane fuel cell</i>)
R	Constante dos gases ideais ($R=8,314 \text{ kJ/K.mol}$)
RE	Eletrodo de referência (<i>Reference electrode</i>)
RRO	Reação de redução de oxigênio
S	Massa submersa
SDC	Cério dopado com Samário (<i>Samarium doped Cerium</i>)
SDC-25	Cério dopado com Samário preparado com 0,25 Molar
SDC-42	Cério dopado com Samário preparado com 0,42 Molar
SOFC	Célula combustível de óxido sólido (<i>Solid oxide fuel cell</i>)
T	Temperatura
TG	Termogravimetria
TEC	Coeficiente de expansão térmica
TPB	Zona Tripla (<i>Three Phase Boundary</i>)
W	Massa úmida

YSZ

Zircônio estabilizado por ítrio (*Yttrium stabilized zirconium*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Células a Combustível.....	26
1.2 Características Gerais das SOFC.....	34
1.3 Tipos de SOFC.....	37
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
3 OBJETIVO.....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Preparação das Amostras.....	47
4.1.1 Síntese do Polímero Precursor de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	47
4.1.2 Preparação do Eletrólito de YSZ.....	50
4.1.3 Preparação da Intercamada de SDC.....	52
4.1.3.1 <i>Screen-Printing</i>	53
4.1.3.2 <i>Spin-Coating</i>	54
4.1.4 Preparação dos eletrodos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	56
4.1.5 Preparação do anodo e eletrodo de referência em platina.....	57
4.2 Técnicas de Caracterização.....	58
4.2.1 Análise Térmica dos Pós.....	58
4.2.2 Difração de Raios X.....	58
4.2.3 Método de Rietveld.....	59
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
4.2.5 Teste Eletroquímico.....	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1 Análise Térmica dos Pós.....	63

5.2 Caracterização dos Pós por Difractometria de Raios X (DRX).....	67
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	82
5.3.1 Caracterização do Filme de SDC.....	82
5.3.2 Caracterização dos Eletrodos.....	87
5.4 Caracterização Eletroquímica.....	91
6 CONCLUSÕES.....	110
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	112
8 REFERÊNCIAS.....	113
ANEXO A - Difração de Raios X.....	118
ANEXO B - Método de Rietveld.....	122
ANEXO C - Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	125
ANEXO D - Espectroscopia de Impedância.....	129

1 INTRODUÇÃO

Motivados pelo esgotamento das fontes de energia, principalmente das jazidas de petróleo, muitos esforços têm sido feitos na busca de novas fontes para suprir o consumo de energia cada vez maior. Paralelamente, sistemas que transformem eficientemente tais fontes em uma forma útil de energia se fazem necessário. É desejável, assim, que os novos processos de geração de energia se estabeleçam de forma sustentável, isto é, sem o esgotamento dos recursos naturais e que a degradação do meio ambiente seja mínima e reversível. A utilização de combustíveis fósseis não atende a tais exigências já que eles não são renováveis e no seu beneficiamento, e utilização, geram contaminantes atmosféricos, como o dióxido de carbono, em quantidades que excede o equilíbrio estabelecido para sua assimilação (fixação) pelo ciclo do carbono [1], sendo o principal responsável pelo efeito estufa (superaquecimento global). Além desse gás geram NO_x , SO_x , que são precursores da chuva ácida, e muitos outros contaminantes. Fatores estratégicos e econômicos também devem ser considerados para o desenvolvimento de novos sistemas, já que a maioria das jazidas de combustíveis fósseis está concentrada em poucas regiões do planeta e seus preços, sujeitos a grandes flutuações, são conseqüências da grande dependência a este combustível. A busca de novas tecnologias seguras e confiáveis, que diminua tal dependência e que faça com que a geração de energia se proceda de forma mais eficiente com uso consciente dos recursos, seja renováveis ou esgotáveis, é de extrema importância [2].

As Células à Combustível (CaC), também denominadas de pilhas à combustível, se destacam pois são sistemas que convertem a energia química de combustíveis, que podem ser de fontes fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e

renováveis (biomassa), diretamente em energia elétrica sem passar pelo ciclo termodinâmico (ciclo de Carnot). Isso permite que esta conversão seja feita com maior eficiência assegurando que a emissão de poluentes seja menor em comparação com as tecnologias correntes de combustão [3,4]. Dentre os diferentes tipos de CaC, as de Óxido Sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) se destacam pela melhor eficiência devido à menor polarização e possibilidade de aproveitamento da energia residual [5,7]. Estas se devem às altas temperaturas de operação.

Não obstante, a maioria das pesquisas em SOFC hoje visa reduzir a temperatura de operação. Entre as vantagens da redução da temperatura operacional pode-se destacar o rápido início de operação do sistema, possibilidade de utilização de uma maior variedade de materiais para construir o dispositivo, aumento na durabilidade dos materiais além da redução no custo de fabricação. Para designar as pilhas que trabalham em temperaturas menores é comum encontrar na literatura o termo IT-SOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). O presente trabalho visa contribuir na tarefa de reduzir a temperatura de operação preparando cátodos e testando-os de modo a compreender os fatores que contribuem na polarização desse eletrodo, em temperaturas intermediárias. Detalhes da proposta constam adiante.

1.1 Células a Combustível

Células a Combustível são sistemas eletroquímicos que convertem energia química diretamente em energia elétrica. Esta tecnologia foi desenvolvida a partir da descoberta de Willian Robert Grove, em 1839, quando observou que a

combinação de hidrogênio e oxigênio resultava em água e corrente elétrica. O termo “célula a combustível” foi cunhado em 1889 por Ludwig Mond e Charles Langer que tentaram construir, sem sucesso, o primeiro dispositivo prático usando ar e gás industrial gerado de carvão. O primeiro experimento bem sucedido veio com o trabalho do engenheiro Francis Bacon, em 1932. Na década de 70, um impulso maior foi dado para seu desenvolvimento com o agravamento do problema energético mundial, a crise do petróleo, o qual mobilizou a comunidade internacional para buscar formas de diminuir a dependência a este combustível. Posteriormente, a preocupação com os níveis alarmantes de poluição ambiental trouxe à tona a importância da conversão eletroquímica de energia.

A estrutura básica de uma célula (Figura 1.1.1) consiste de um eletrólito em contato com um ânodo de um lado e o cátodo do outro lado ambos porosos. Em uma célula combustível típica, combustíveis gasosos (como o hidrogênio) são alimentados continuamente no ânodo (eletrodo negativo) e um oxidante (oxigênio do ar), no cátodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas acontecem nos eletrodos de forma a produzir uma corrente elétrica.

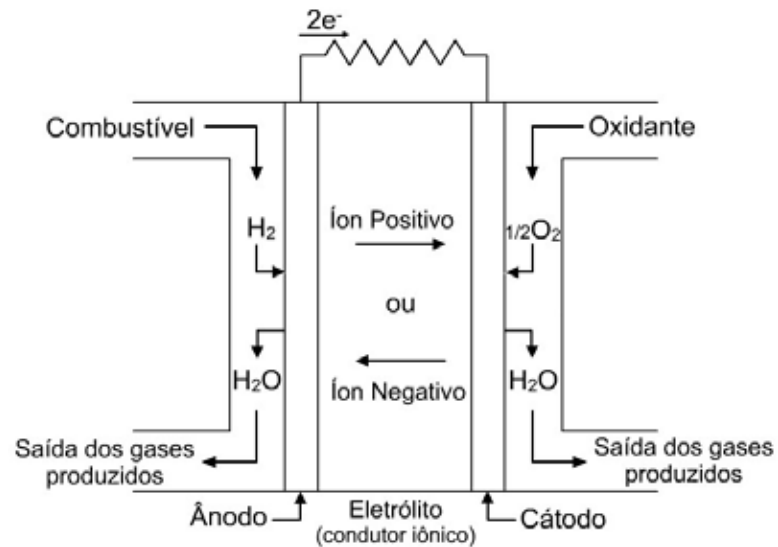


Figura 1.1.1 Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível.

Comparadas aos sistemas convencionais de geração de energia elas apresentam várias vantagens, sendo as principais:

- Elevada eficiência;
- Baixa emissão de substâncias químicas (poluentes);
- Modularidade (podem ser construídas em várias dimensões e configurações podendo operar em módulos dependendo da demanda sem perda na eficiência);
- Baixos níveis de ruído;
- Flexibilidade quanto ao uso de combustíveis;
- Instalação próxima às unidades consumidoras diminuindo perdas na transmissão da energia.

Têm o potencial e a vantagem de serem utilizadas numa grande variedade de aplicações entre as quais se destacam a fonte de energia para meios

de transporte, geração de energia estacionária e equipamentos portáteis [1]. No setor de transporte, as atenções estão voltadas principalmente para os automóveis e ônibus. Os principais atrativos dos veículos que utilizam essa tecnologia são que estes são silenciosos, pouco poluentes, não necessitam de sistemas de transmissão, proporcionam aceleração mais suave além de manutenção mais barata. A aplicação estacionária em grande e pequena escala é voltada basicamente ao mercado residencial e comercial, com a função de fornecimento de energia ininterrupta, *backup* de energia, entre outros propósitos. Neste tipo de aplicação as instalações geradoras são próximas aos locais consumidores evitando perdas de transmissão de energia. No campo de aplicações portáteis, as células a combustível podem tanto substituir as tradicionais pilhas e baterias usadas em equipamentos eletrônicos como também gerar energia em locais distantes dos centros distribuidores de energia.

Uma grande variedade de células à combustível estão em diferentes estágios de desenvolvimento. A classificação mais comum desta tecnologia é pelo tipo de eletrólito utilizado, sendo elas [3]:

- 1) Célula combustível de membrana (polímero) de troca protônica (PEMFC- *próton exchange mebrane fuel cell* ou Célula combustível de eletrólito polimérico (PEFC – *polymer eletrolyte membrane fuel cell*);
- 2) Célula combustível alcalina (AFC- *alkaline fuel cell*);
- 3) Célula combustível de ácido fosfórico (PAFC – *phosphoric acid fuel cell*);
- 4) Célula combustível de carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cell*);
- 5) Célula combustível de óxido sólido (SOFC – *solid oxide fuel cell*).

Essas células estão listadas em ordem aproximada de temperatura de operação, variando de 60°C para AFC a 1000°C para SOFC. A Tabela 1.1.1 resume as características gerais dos principais tipos citados anteriormente.

Tabela 1.1.1 Características gerais dos diferentes tipos de Células a Combustível.

Tipos	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana de troca protônica	Hidróxido de Potássio	Ácido Fosfórico em matriz fenólica	Carbonato Fundido em matriz de LiAlO ₂	Fluoritas (Cerâmicas)
Eletrodos	Carbono	Metais de Transição	Carbono	Níquel e Óxido de Níquel	Perovskitas e Cermet
Espécie Condutora	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
T_{operação} (°C)	40 – 80	65 - 220	205	650	600 -1000
Combustível	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, C _n H _m	H ₂ , CO, C _n -H _m
Eficiência	35 – 45%	45 – 60%	35 – 45%	45 – 60%	50 – 60%

As altas eficiências obtidas para esses sistemas são possíveis porque essa tecnologia não é limitada pelo Ciclo de Carnot. O trabalho elétrico máximo (teórico) obtido por uma célula a combustível é dado pela variação da energia livre de Gibbs da reação química utilizada (equação 1.1) [8]:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.1)$$

onde

n é o número de elétrons envolvido na reação

F é a constante de Faraday ($F=96.487$ C/mol)

E é o potencial eletroquímico da célula

Por outro lado, a energia total liberada em uma reação química é igual a variação de entalpia (ΔH). A relação entre ΔG e ΔH é dada pela equação 1.2:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

onde

T é a temperatura e

ΔS é a variação de entropia associada à reação

Com essas grandezas pode-se determinar a **eficiência eletroquímica de conversão** ($\mathcal{E}_{\text{eletroquímica}}$), ou seja, a fração de energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica:

$$\mathcal{E}_{\text{eletroquímica}} = \frac{\text{energia disponível para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.3)$$

Considerando-se que a energia é obtida oxidando-se hidrogênio no anodo (Equação 1.4) e reduzindo oxigênio no cátodo (Equação 1.5), onde a reação total é a de formação da água (Equação 1.6), a variação de entalpia é de -286 kJ/mol a 25°C da qual apenas -237 kJ/mol podem ser transformados em trabalho elétrico (ΔG) nessa temperatura. Substituindo esses valores na equação 1.3 obtém-se a **eficiência máxima teórica** de 83% [3,8,9].



No exemplo, o eletrólito deve ser um condutor de íons H^{+} e os eletrodos são desenvolvidos para promover cada qual suas reações a 25°C . A diferença entre a variação de entalpia (-286 kJ/mol) e energia livre (-237 kJ/mol) refere-se ao componente entrópico ($T\Delta S$) e está associado à irreversibilidade dos processos. Essa porção da energia é inevitavelmente perdida cuja magnitude aumenta com o aumento da temperatura o que indica que a eficiência esperada é menor para células à combustível que operam em temperaturas maiores. Por outro lado, a energia convertida em calor pode ser aproveitada por outros sistemas. Isso será tanto maior quanto maior a diferença entre a temperatura de operação da célula e do sistema que absorverá o calor. A eficiência de aproveitamento é dada pela equação de Carnot onde a porção do calor que pode ser revertida em energia útil é dada por:

$$E_{aproveitada} = \varepsilon_c \cdot T\Delta S = \left(\frac{T - T_c}{T} \right) T\Delta S \quad (1.7)$$

Na equação, o ε_c é a eficiência de Carnot, T é a temperatura de operação da célula à combustível e T_c é a temperatura de trabalho de outro sistema. A **eficiência total** (eletroquímica e Carnot) esperada pode então ser calculada pela equação:

$$\varepsilon_{total} = \frac{|\Delta G| + |E_{aproveitada}|}{|\Delta H|} = \frac{|\Delta G| + \varepsilon_c \cdot T |\Delta S|}{|\Delta H|} = \varepsilon_{eletroquímica} + \varepsilon_c T \frac{|\Delta S|}{|\Delta H|} = 1 - (1 - \varepsilon_c) \frac{T \Delta S}{\Delta H} \quad (1.8)$$

A equação demonstra que a eficiência teórica total de conversão de energia é maior quanto maior a temperatura de operação da célula se a energia perdida é aproveitada.

Contudo, na determinação da eficiência teórica considerou-se que o componente resistivo da célula à combustível, isto é, o eletrólito, eletrodos, interfaces etc, apresentavam resistência nula (polarização por queda ôhmica nula) bem como as velocidades das reações eletroquímicas (polarização por ativação dos eletrodos) eram infinitas. Resumindo, considerou-se que a resistência interna da célula era nula. Em qualquer condição operacional os componentes de polarização (polarização por queda ôhmica, por ativação de eletrodos e por concentração de espécie ativa) consomem parte da energia e reduz a eficiência como pode ser notado pelos valores apresentados na Tabela 1.1.

A polarização nas células que operam em altas temperaturas pode ser menor, pois se espera que processos como difusão, condução etc sejam mais rápidos. Além disso, a energia convertida em calor pela polarização pode ser reaproveitada em outros sistemas (cogeração) com maior eficiência em células de alta temperatura que nas de baixa temperatura de operação (Lei de Carnot). Essa vantagem faz das SOFC promissoras para geração estacionária de energia elétrica.

1.2 Características Gerais das SOFC

A Figura 1.2.1 ilustra o princípio básico de funcionamento de uma SOFC alimentada com hidrogênio.

Nesta célula, utiliza-se normalmente óxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado com 8% em mol de ítrio (Y_2O_3) como eletrólito (YSZ, *yttrium stabilized zirconium*). A substituição parcial do zircônio por ítrio, de valência menor, produz vacâncias de íons oxigênio ao redor do ítrio que ao ser ocupado pelo íon oxigênio adjacente tem-se a condução desta espécie.

Tipicamente, o ânodo é constituído de um “cermet”¹ de $Ni-ZrO_2$ e o cátodo mais utilizado é de perovskita de $LaMnO_3$ dopado com Sr [3,10,11]. O eletrólito, um condutor de íons oxigênio, está localizado entre os dois eletrodos porosos. O oxigênio (usualmente do ar) é alimentado no lado da cela onde se encontra o cátodo que é reduzido pelos elétrons provenientes do anodo, através de um circuito externo, formando íons oxigênio O^{2-} de acordo com a reação da equação 1.9.

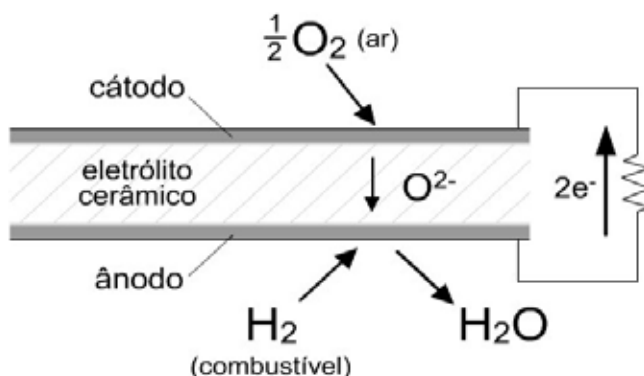


Figura 1.2.1 Diagrama esquemático de uma célula combustível de óxido sólido.

¹ Trata-se de um compósito formado por materiais **cerâmicos** e **metais**

Íons oxigênio assim formados migram pelo eletrólito em direção ao ânodo, onde sofrem reações com o(s) produto(s) da reação de oxidação (equação 1.10) de um combustível gasoso (H_2 ou um hidrocarboneto), liberando H_2O e elétrons (no caso de utilizar H_2) em que os elétrons são levados ao cátodo por um circuito externo. A reação total é representada pela equação 1.11.



O fluxo de elétrons, liberados no ânodo e consumidos no cátodo, entrega uma porção do trabalho da reação para o circuito externo. A porcentagem de trabalho convertido em trabalho elétrico depende (entre outros fatores) das perdas por polarização, citadas anteriormente. Para minimizar as perdas por polarização ôhmica, os eletrodos são constituídos de materiais com alta condutividade eletrônica e iônica, e o eletrólito, de um bom condutor iônico. Outro artifício utilizado é diminuir a espessura do eletrólito, tomando-se a precaução de não permitir a permeabilidade das substâncias eletroativas. As perdas decorrentes da limitação da velocidade das reações eletródicas podem ser reduzidas incorporando-se à estrutura dos eletrodos alguns catalisadores que aumentam a velocidade da etapa lenta da reação eletroquímica e, conseqüentemente, diminuem os sobrepotenciais de ativação [8,9]. Para minimizar a polarização por concentração, os eletrodos são construídos para ter elevada área interfacial e porosidade garantindo o acesso contínuo dos reagentes gasosos à região ativa do eletrodo chamada de região de fase tripla, zona

tripla ou contorno de três fases, que é a região de intersecção da fase gasosa, condutor eletrônico e iônico (TPB – *Three Phase Boundary*).

Assim, o desempenho desejado para um eletrodo é apresentar o mesmo potencial (de circuito aberto) para qualquer densidade de corrente. Entretanto devido às perdas por polarização esse potencial apresenta um desvio [8,9]. O potencial de circuito aberto (OCP- *open circuit potential*) é valor de potencial vs eletrodo de referência (RE – *reference electrode*) de ar quando a densidade de corrente é zero. O potencial de circuito aberto da reação catódica é dado pela expressão de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2, \text{red}}}{P_{O_2, \text{ox.}}} \right) \quad (1.12)$$

R é a constante dos gases ideais (R=8,314 kJ/K.mol)

F é a constante de Faraday (F=96.487 C/mol) e

T é a temperatura (K)

$P_{O_2, \text{red}}$ é a pressão parcial de O₂ na atmosfera do cátodo

$P_{O_2, \text{ox}}$ é a pressão parcial de O₂ na atmosfera da referência

Em condições operacionais devido às perdas por polarização parte da força eletromotriz gerada é gasta com tais polarizações. Em outras palavras, faz com que seja necessário impor um potencial mais negativo para obter uma corrente desejada. O componente resistivo (R_s) (soma das resistências do eletrólito, eletrodos e contatos elétricos) leva a uma diminuição da voltagem da célula e conseqüentemente a uma perda no desempenho do sistema. Assim, a voltagem útil de uma célula é diminuída de IR_s . A curva de polarização pode ser corrigida de tal

forma a obter uma curva livre desse componente resistivo. A curva obtida é chamada de curva de polarização com correção de queda ôhmica que seria a curva caso os componentes resistivos não existissem e proporciona informações sobre a influência dos dois outros fatores.

1.3 Tipos de SOFC

Existem basicamente três configurações com as quais as SOFC são usualmente confeccionadas: planar, monolítica e tubular, como mostra a figura 1.3.1 [3,5]. Os materiais componentes de cela nestas diferentes configurações são os mesmos ou muito similares. Na geometria planar (Figura 1.3.1a) os componentes de cela tem configuração como placas finas e planas. A interconexão, que é disposta com suportes em ambos os lados, forma canais de fluxo gás e serve como um separador bipolar de gás em contato com o ânodo e o cátodo de celas adjacentes. O eletrólito e interconexões densos são fabricados por *tape casting*, ou deposição por vapor químico enquanto os eletrodos porosos são aplicados por métodos de *slurry*, *screen-printing* ou *spraying plasma*. A cela planar oferece alta densidade de energia, mas requer selantes de gás de alta temperatura nas extremidades das placas para isolar o oxidante do combustível. Dificuldades na vedação do sistema é um importante obstáculo no desenvolvimento destas celas.

Na configuração monolítica (Figura 1.3.1b), os diferentes componentes de cela também são fabricados como finas camadas. A cela consiste em uma ordem como um “favo de mel” de canais adjacentes de combustível e oxidante. A cela é feita de dois tipos de estruturas laminadas: ânodo/eletrólito/cátodo e

ânodo/interconector/cátodo. A combinação ânodo/eletrólito/cátodo é empilhada alternadamente entre a lâmina anodo/interconector/cátodo. Embora esta geometria ofereça potencialmente uma densidade de energia maior que todas as outras SOFC, sua fabricação provou ser uma tarefa trabalhosa.

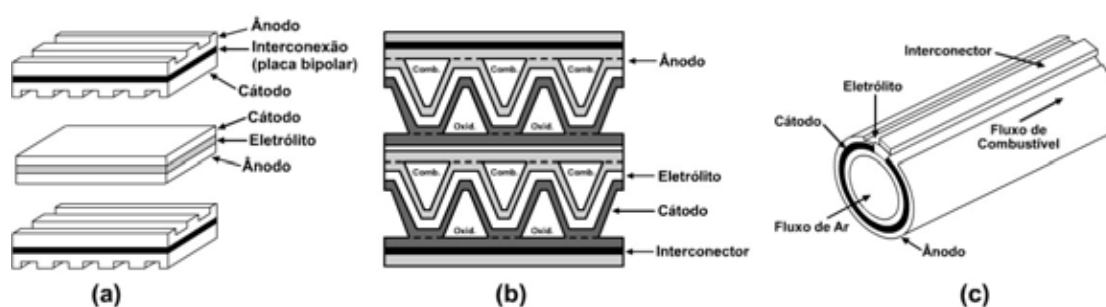


Figura 1.3.1 Configurações com as quais as SOFC são usualmente confeccionadas: (a) planar; (b) monolítico; (c) tubular.

Os maiores progressos alcançados com as SOFC são com as células de geometria tubular. Nesta configuração, os componentes de célula são depositados na forma de filmes finos sobre o cátodo que é conformado por extrusão na forma tubular. A grande vantagem deste tipo de célula é que se pode construir pilhas com comprimento relativamente grande (~150 cm) e dispensa selantes de altas temperaturas.

Independentemente da configuração escolhida para a confecção das SOFC, a maioria das pesquisas hoje visam reduzir a temperatura de operação, pois a alta temperatura de operação (~1000°C), necessária para se ter uma boa condutividade dos íons oxigênio (O^{2-}) no eletrólito, favorece tensões térmicas, fadiga e reação entre os componentes, provocando perdas das propriedades físico-

químicas que comprometem o desempenho da célula [12,13]. A redução da temperatura operacional proporcionará o rápido início de operação do sistema, possibilidade de utilização de uma maior variedade de materiais para construir o dispositivo, aumento na durabilidade dos materiais além da redução no custo de fabricação.

Entretanto, a diminuição da temperatura de operação diminui a densidade de corrente cuja causa está na redução da cinética dos processos envolvidos (condutividade elétrica dos componentes, interfaces, cinética dos processos eletroquímicos etc) sendo um dos fatores, o aumento no sobrepotencial do cátodo. Desenvolver novos materiais, que apresentem maior condutividade elétrica, atividade catalítica para reação de redução de oxigênio (RRO), com coeficiente de expansão térmica (TEC) compatível ao do eletrólito para evitar tensões mecânicas na interface, se faz necessário [10,12,14]. Além dessas propriedades, o material deve apresentar baixa reatividade química com os componentes adjacentes, manter boa aderência e uma microestrutura porosa estável durante a operação da célula. Considerando-se que o óxido de zircônio estabilizado por ítrio ($ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$) é ainda o material mais indicado para o eletrólito, um grupo de materiais que possui os requisitos supramencionados para cátodos é a perovskita do tipo ABO_3 , especialmente as que contêm lantânio e estrôncio no sítio A e ferro e/ou cobalto no sítio B, por conferir ao material alta condutividade mista (eletrônica e iônica) e alta atividade catalítica para a reação de redução o oxigênio [10,13-19].

Diante do exposto, o objetivo neste trabalho foi preparar cátodos a base de perovskitas, para serem aplicados em SOFC visando reduzir a temperatura de operação do sistema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um cátodo de SOFC consiste tipicamente em uma única fase porosa ou uma matriz composta de duas fases que deve obedecer alguns critérios gerais [11,14,20,21]:

- Apresentar alta condutividade elétrica mista (iônica e eletrônica) e ser estável em atmosferas com alta pressão de oxigênio;
- Apresentar alta atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio (RRO);
- Apresentar boa compatibilidade com os outros componentes da célula, sobretudo com aqueles que mantêm contato direto. Inclui compatibilidade quanto ao coeficiente de expansão térmica, reatividade, aderência etc;
- Apresentar microestrutura estável e porosa, sob condições de operação da célula;
- Ter baixo custo e facilidade de fabricação.

O material tradicionalmente utilizado como eletrodo poroso é a manganita de lantânio, LaMnO_3 , um condutor predominantemente eletrônico [22,23]. É uma perovskita do tipo ABO_3 onde os sítios A e B podem ser parcialmente substituídos por outros cátions para melhorar as propriedades de condução. Usualmente utiliza-se o Sr no sítio A (LSM) e Co, Fe, Ni, e Cr no sítio B [14,20,22-25]. Nos materiais à base de manganitas a redução do oxigênio é mais intensa nas regiões próximas à interface eletrodo/eletrólito devido a sua baixa condutividade iônica. A reação é promovida somente quando o gás reagente encontra ambas as fases: a condutora eletrônica e iônica (ilustrada como a região escurecida na Figura 2.1a), região

comumente chamada de zona tripla (TPB – *Three-Phase Boundary*) [23]. A condução eletrônica do LSM pode então ser combinada com um condutor iônico (tipicamente o mesmo material do eletrólito) em uma microestrutura composta porosa (Figura 2.1b). Assim, a área ativa estende-se às interfaces de contato entre as fases condutora eletrônica e iônica [23,27,28]. A composição e a granulação influenciam no desempenho, mas a inserção do material do eletrólito no cátodo minimiza a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do eletrodo e eletrólito e a aderência entre esses materiais [27,28].

Apesar da baixa reatividade com o eletrólito, baixo custo e facilidade de fabricação, a cerâmica LSM não preenche todos os requisitos principalmente quanto à atividade para RRO em temperaturas reduzidas, que é consequência da insuficiente condutividade iônica e eletrônica e compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica do catodo com o eletrólito [22].

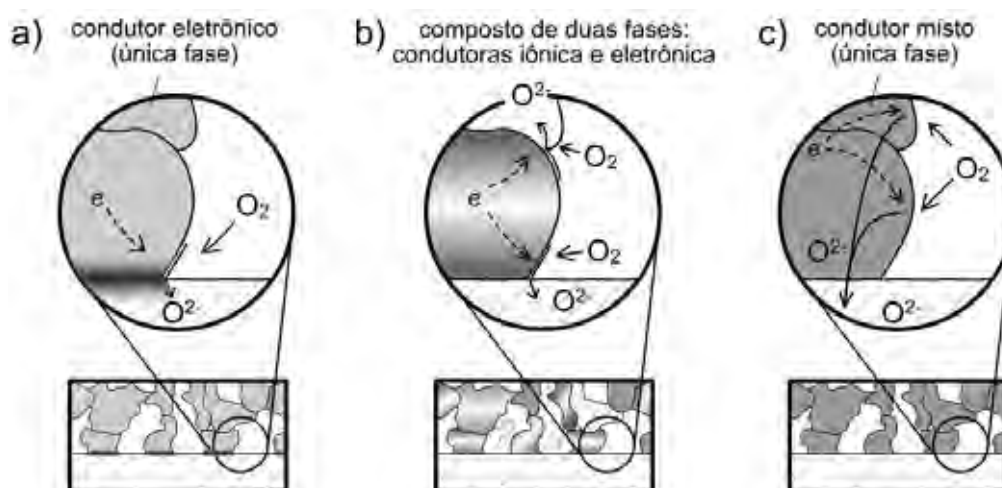


Figura 2.1 Propostas de estruturas para cátodos de SOFC: **(a)** única fase porosa de um óxido condutor predominantemente eletrônico como o LSM; **(b)** combinação de duas fases porosas como o LSM/YSZ. **(c)** única fase porosa de material condutor misto como o LSCF. Adaptado ref [23].

Um artifício utilizado na tentativa de melhorar o desempenho dos eletrodos tem sido substituir o LSM por um condutor misto (material com ambas as conduções: de íons oxigênio e elétrons). Isto pode ser obtido pela substituição do Mn no sítio B da estrutura perovskita por Co e/ou Fe (LSCF) (Figura 2.1c) [29-31] e, neste caso, o TPB se estende a toda a superfície do cátodo. Essas substituições, no entanto, podem acarretar problemas de compatibilidade química com o eletrólito, favorecendo a formação de fases secundárias de baixa condutividade ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3) na interface eletrodo/eletrólito [22,23] e uma maior diferença entre os coeficientes de expansão térmica do eletrodo e do eletrólito.

Alguns trabalhos têm demonstrado que inserção de uma fina camada de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) ou $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (CDG) entre LSFC e YSZ evita a formação de fases secundárias e, ainda, melhora o desempenho dos processos de transporte pela interface [19,32-35].

A grande vantagem de se utilizar um sistema do tipo LSFC frente às outras estratégias apresentadas anteriormente está no fato de que, com a introdução do transportador iônico no “*bulk*” do material catódico, o oxigênio pode ser reduzido a O^{2-} em uma ampla e significativa porção do eletrodo, aumentando assim a extensão da região ativa (TPB) e, como consequência, melhorar a cinética. A obtenção de eletrodos de alto desempenho baseado no condutor misto permitirá a operação das SOFC em temperaturas intermediárias ($\sim 800^\circ\text{C}$), interessante para minimizar as reações intercomponentes, aumentar o tempo de vida, possibilitar a utilização de outros materiais (como aço inoxidável) etc.

Os mecanismos de redução do oxigênio em um condutor misto podem ser separados em passos individuais, conforme ilustrado na Figura 2.2. Oxigênio gasoso difunde através da estrutura porosa do cátodo, sofre adsorção dissociativa formando

espécies O^{n-} , onde n representa o estado de carga parcial desconhecido ($0 \leq n \leq 2$) do oxigênio adsorvido. A espécie O^{n-} migra pela superfície em direção à zona tripla (onde é completamente reduzido) ou é incorporado diretamente no condutor misto como O^{2-} , que então difunde para interface eletrodo/eletrólito [23,28]. Descobrir quais desses passos são determinantes da velocidade de redução do oxigênio pode auxiliar no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias de fabricação de cátodos para SOFC.

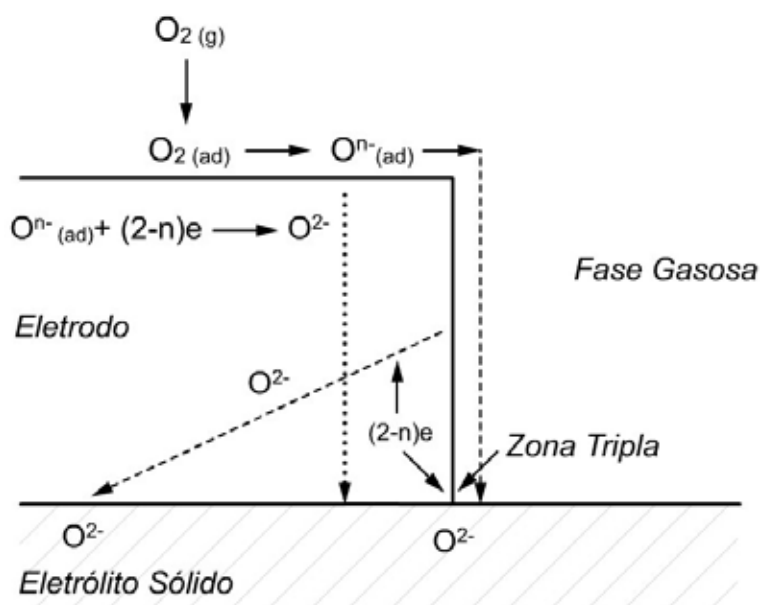


Figura 2.2 Possível mecanismo pelo qual o oxigênio é reduzido em um eletrodo poroso de condutor misto. Adaptado ref [23].

A Figura 2.3 ilustra a estrutura cristalina geral da perovskita $ABO_{3-\delta}$. O cátion localizado no sítio B é um metal de transição como Co ou Fe (ou uma mistura deles) e o cátion localizado no sítio A é uma mistura de terras-raras (como La) e

metais alcalinos terrosos (como Sr). A simetria octaedral ao redor do metal de transição freqüentemente promove formação de bandas tipo metal ou semiconductor que em altas temperaturas leva a uma alta condução eletrônica.

Esta estrutura também é bastante estável em relação a outras fases cristalinas e, assim, com uma escolha adequada dos cátions nos sítios A e B pode-se suportar um grande número de vacâncias de íons oxigênio (δ) em condições operacionais das SOFC, que facilita significativamente o transporte iônico no seu *bulk* [23,28].

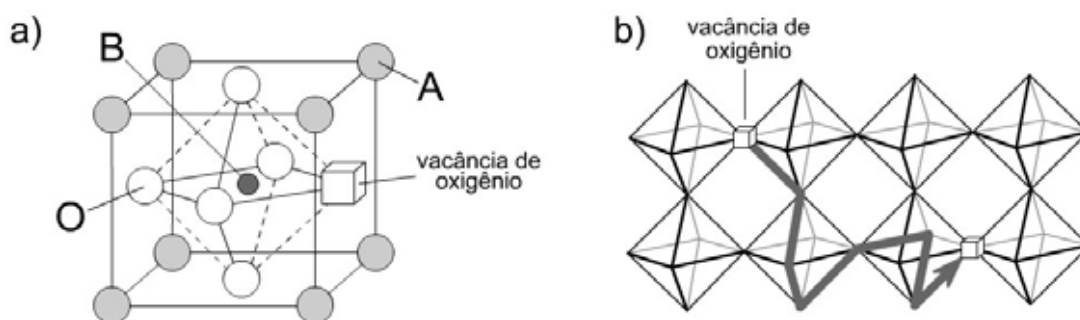


Figura 2.3 Estrutura cristalina e transporte de oxigênio em uma perovskita do tipo $ABO_{3-\delta}$. **(a)** cela unitária consistindo de um octaedro de BO_6 em que, compartilha os vértices com a cela vizinha e cercada pelos cátions no sítio A. **(b)** Mecanismo de transporte de oxigênio no *bulk*, envolvendo saltos aleatórios de vacâncias de íons oxigênio na sub-rede de oxigênio. Adaptado ref [23].

Composições somente com ferro, $La_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, têm propriedades semicondutoras em altas temperaturas, exibindo condutividade tipo-p em altas pressões parcial de oxigênio, P_{O_2} , (onde ferro tem valência intermediária entre Fe^{3+} e Fe^{4+}) e condutividade do tipo-n em baixas P_{O_2} (onde ferro tem valência intermediária entre Fe^{2+} e Fe^{3+}). Para soluções sólidas de $La_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ e

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, tendo uma mistura de ferro e cobalto no sítio B e que pode ser descrita como $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, a estrutura eletrônica é mais complexa, mas geralmente exibe um comportamento mais como semicondutor quando há um alto conteúdo de ferro ($y = 0,8$), enquanto que com alto conteúdo de Co ($y = 0,1$) comporta-se mais como um metal [23].

Vários trabalhos investigam diferentes proporções de lantânio/estrôncio no sítio A e ferro/cobalto no sítio B do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$. A quantidade de La pode variar desde 0,5 até 1,0 [10-19,35] sendo que melhores desempenhos foram observados para o sistema com $x=0,6$ [15-19]. A razão Fe/Co pode assumir uma gama maior de valores, podendo ter também composições somente com ferro e somente com cobalto [10,12-15,18]. Visto que muito se discute ainda a respeito da melhor razão dos metais no sítio B da perovskita, neste trabalho fixou-se a quantidade de lantânio e estrôncio no sítio A em 0,6 e 0,4, respectivamente, e variou-se a proporção de ferro e cobalto no sítio B objetivando avaliar sua influência nas propriedades físico-químicas do sistema.

3 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo preparar cátodos de condutores mistos (eletrônico e iônico) de perovskitas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para serem aplicados em SOFC. O material foi preparado pelo método de precursor polimérico, onde se verificou a influência do conteúdo de ferro ($0 \leq y \leq 1$) no desempenho eletródico. A caracterização física do precursor foi feita por termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura e a do material obtido após tratamento em diferentes temperaturas, por difratometria de raios X, fazendo-se o estudo de refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e análise composicional por energia dispersiva de raios X. Para a caracterização eletroquímica, fizeram-se medidas estacionárias de polarização e espectroscopia de impedância. O estudo foi conduzido de forma a entender a relação entre os resultados dos testes eletroquímicos e os da caracterização física.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das Amostras

4.1.1 Síntese do Polímero Precursor de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$

O método adotado no presente trabalho é o de precursores poliméricos (Pechini) [36-38]. Este método consiste da formação de quelatos entre um ácido orgânico (ácido cítrico) e cátions metálicos, e adição de um poliálcool (etilenoglicol) que, sob aquecimento e agitação, formam um poliéster através da condensação do álcool com os grupos ácidos do quelato. O polímero formado (gel) dispersa homogeneamente os cátions metálicos ao longo da cadeia e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. O gel polimérico forma uma espécie de espuma sólida em temperaturas relativamente baixas (entre 150 e 200 °C) devido à decomposição de alguns grupos ácidos que libera uma grande quantidade de gases, CO_2 e vapor de água, o que faz com que a resina se expanda antes de se solidificar. Em atmosfera oxidante, acima de 400 °C, a resina oxida (combustão) e se torna mecanicamente frágil permitindo a fragmentação do material que leva à pós com grande área superficial. A temperatura de obtenção da fase desejada depende dos cátions e estabilidade dos seus carbonatos.

Para a preparação dos materiais propostos quantidades estequiométricas dos seguintes nitratos: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99%) e/ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), foram dissolvidos previamente em solução diluída de ácido nítrico e adicionados a uma solução de

ácido cítrico (Mallinkrodt, P.A). Após a homogeneização, adicionou-se etileno glicol mantendo-se a solução sob agitação e em aquecimento a 70°C até a formação de um gel altamente viscoso. Este processo teve a duração de 3 a 5 dias. Após a obtenção do gel límpido, este foi seco a 150°C por 4 horas para promover a evaporação de solventes remanescentes, como água e outros, bem como a liberação de gases que formam da decomposição parcial do gel. Em seguida, foi transferido para um cadinho, de alumina, e calcinado a 400°C, 700°C ou 1050°C ao ar por 4h. Tais temperaturas foram estabelecidas com base nos resultados de análises térmicas (TG/DSC). O procedimento utilizado para a síntese das perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$) está representado na forma de fluxograma, na Figura 4.1.1. Foram sintetizadas quatro amostras com diferentes concentrações de ferro e cobalto assim denominadas: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (LSF5C5) e $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSF8C2). Tais composições foram escolhidas, à princípio, pois alguns trabalhos mostram melhores desempenhos para a composição de $y=0,8$ [39].

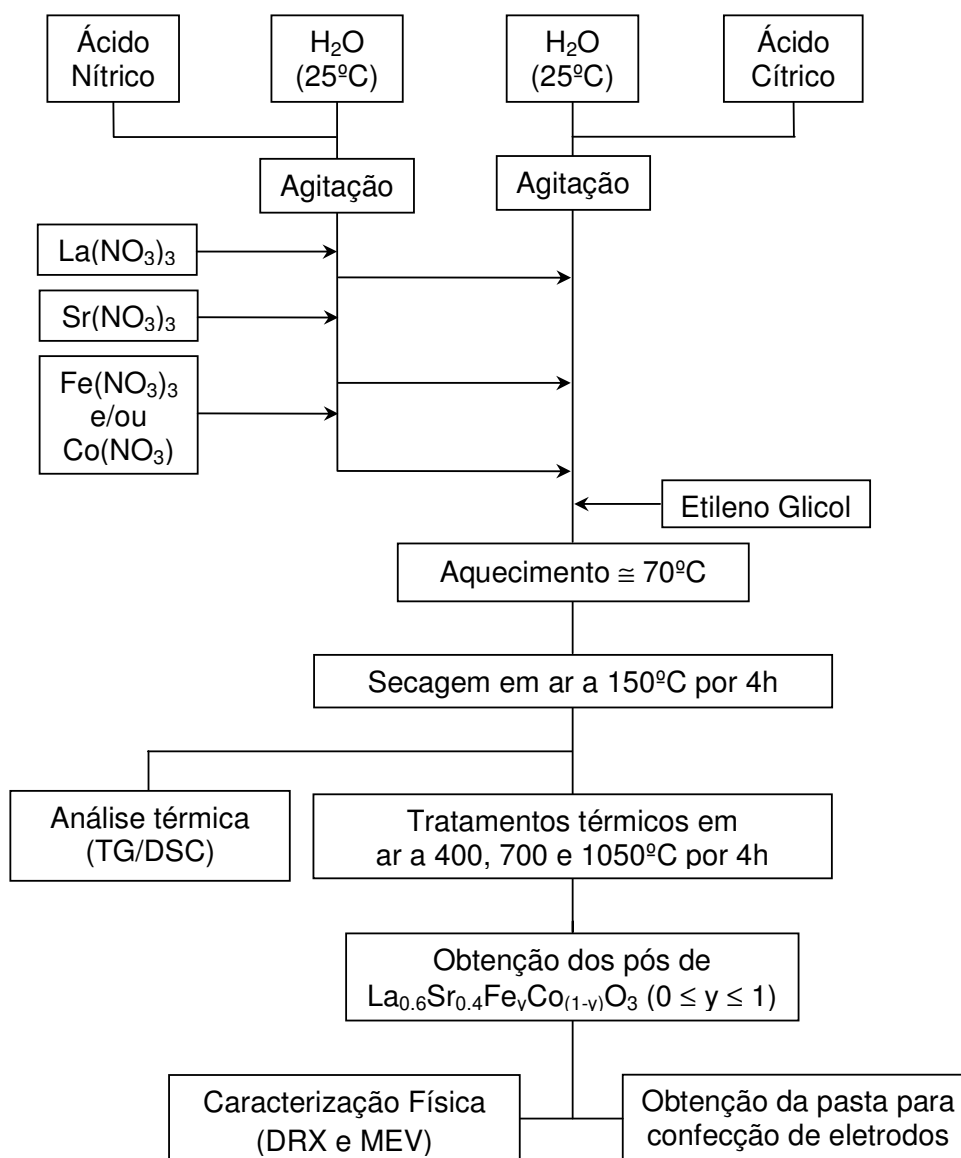


Figura 4.1.1 Fluxograma da preparação do pó das perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ pelo método de precursor polimérico.

4.1.2 Preparação do Eletrólito de YSZ

Neste trabalho utilizaram-se eletrólitos de duas diferentes procedências: o comercial e o preparado a partir do sal pelo método de co-precipitação, ambos constituídos de ZrO_2 estabilizado com 8% de Y_2O_3 (YSZ).

O eletrólito comercial foi o disco de YSZ (ZrO_2 .8mol% Y_2O_3) da Nisshin, de 13mm de diâmetro e 1mm de espessura. A superfície dos discos foi submetida a ataque químico imergindo-os em uma solução aquosa de HF a 10% num frasco de polietileno os quais foram mantidos em um banho-maria a 65-70°C por um período de cerca de 20 minutos. Em seguida os eletrólitos foram lavados com água destilada em um banho de ultra-som e secos a 60°C. Esse procedimento tem como objetivo aumentar a rugosidade da superfície do eletrólito propiciando uma melhor aderência com o eletrodo.

Para a confecção do eletrólito a partir do sal, preparou-se inicialmente o pó de zircônia contendo 8% em mol de ítria pelo método de coprecipitação [40]. Após sua obtenção foram confeccionadas pastilhas adicionando-se 0,6g deste pó em um pastilhador uniaxial (molde) sobre o qual foi aplicada uma pressão de 37 MPa ($P=F/A = (1000Kg \times 9,8m.s^{-2})/(2,6302 \times 10^{-4} m^2) = 37MPa$) por 20 segundos. As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico a 1500°C por 1 hora para a densificação aplicando as seguintes taxas para o aquecimento: de 25°C a 1200°C, 10°C/min e de 1200 °C a 1500°C, 5°C/min. Para o tratamento foi utilizado um forno Lidemberg/Blue com resistências de $MoSi_2$ (Super Kanthal). A espessura média dos eletrólitos obtidos foi de 0,832mm.

A medida de densidade dos discos (eletrólitos) foi realizada baseando-se no Princípio de Arquimedes. Inicialmente as amostras foram colocadas em um

recipiente com água destilada, fervidas e mantidas nessa condição por 1 hora. Esse procedimento foi realizado para eliminação do ar dos poros no interior dos discos. Em seguida, retiraram-se as amostras da água e com o auxílio de uma balança com aparato para medir massas submersas em líquidos mediu-se a massa dos discos submersos em água (S). A balança e aparato eram da marca Mettler Toledo modelo AG204. Posteriormente as pastilhas foram secas com o auxílio de um papel para remover qualquer excesso de água da superfície da amostra. Determinou-se então a massa dos discos úmidos (W). Em seguida as amostras foram secas em estufa a 100°C por 24h e mediu-se a massa seca (D). A densidade das amostras foi calculada por meio da equação 4.1 [41].

$$\rho = \frac{D}{V} \quad (4.1)$$

onde

$$V = W - S \quad (4.2)$$

Após a confecção dos eletrólitos estes foram imersos em uma solução aquosa de HF 10% os quais foram mantidos em um banho-maria a 65-70°C num frasco de polietileno por cerca de 5 minutos. Em seguida o ácido foi removido e o eletrólito lavado com água desionizada com o auxílio de um banho de ultra-som e seco a 60°C.

Tanto o eletrólito de YSZ comercial como o preparado a partir do pó foram revestidos com uma película fina de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) antes da deposição do eletrodo. O procedimento é necessário para evitar a reação entre o eletrodo e o eletrólito.

4.1.3 Preparação da Intercamada de SDC

Foram sintetizadas duas pastas de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) as quais foram preparadas pela dissolução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ para obter soluções de 0,25 M (SDC-25) e 0,42 M (SDC-42) (total em metais). Inicialmente utilizou-se a concentração de 0,42 M com base em resultados da literatura [42]. A concentração de 0,25 M foi adotada no intuito de tornar o recobrimento do eletrólito mais eficiente que aquele obtido pela deposição da pasta de SDC-42. Utilizando-se a pasta de SDC-25 a quantidade de emulsificante utilizada na síntese é menor bem como sua eliminação durante o processo de sinterização. Um volume na proporção de 1:20 de antiespumante (A-10 Assel Ind. e Com. Ltda) foi então adicionado à solução de nitratos. Após a homogeneização, o emulsificante Hi-metlose da Shin Etsu Chemical na proporção de 0,04 g/mL de solução foi adicionado para obter uma pasta viscosa, a qual foi colocada em um recipiente fechado e então armazenada em um refrigerador onde permaneceu a uma temperatura de aproximadamente 7°C pelo menos por 12 horas para garantir a total dissolução do emulsificante. Deixou-se descansar para equilibrar com a temperatura ambiente antes da utilização. A Figura 4.1.2 representa o fluxograma de preparação da pasta de SDC.

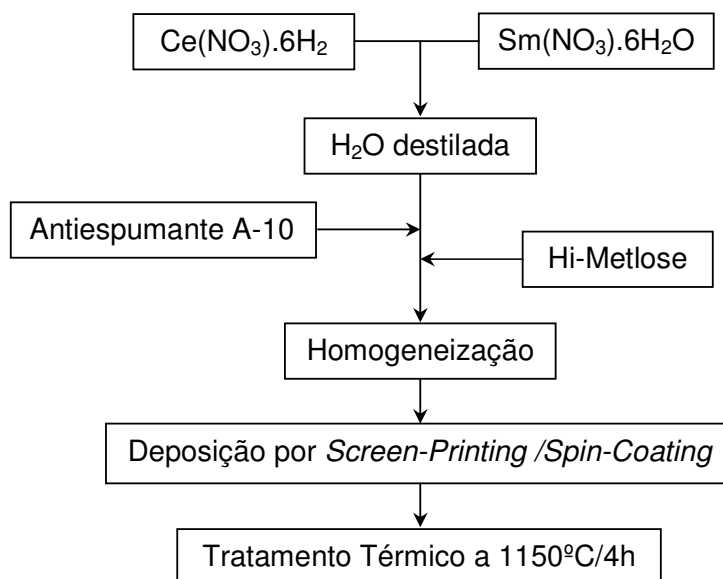


Figura 4.1.2 Fluxograma de preparação da pasta de SDC.

A camada de SDC foi depositada sobre uma das faces do eletrólito de YSZ utilizando-se duas técnicas: *screen printing* e *spin-coating*, sendo área do recobrimento de $0,35 \text{ cm}^2$.

4.1.3.1 *Screen-Printing*

A técnica de *screen-printing* (Figura 4.1.3) consiste de uma tela (malha) e um rodo. A função da tela é efetuar a dosagem da pasta para que ocorra igual distribuição desta sobre toda a área desejada. Esta filtragem se dá pela passagem da pasta através dos espaços que existe entre os fios do tecido sob ação da pressão exercida pelo rodo. A função do rodo é exercer a pressão necessária sobre a pasta contra os fios do tecido, promovendo um nivelamento da superfície (Figura 4.3c) e removendo o excesso da pasta. Após a secagem, o conjunto é submetido a

tratamento térmico. A espessura e a característica (porosidade, microestrutura, aderência etc) do filme obtido dependem da composição da pasta, viscosidade, temperatura de tratamento, malha da tela etc. Esta técnica é de baixo custo e pode ser utilizada em escala grande.



Figura 4.1.3 Processo de deposição por *screen-printing*: (a) esquema do sistema de deposição; (b) passagem do rodo contra os fios da malha e (c) pasta depositada.

Neste trabalho utilizou-se uma tela em nylon de 90 fios/cm (~228 mesh) que era revestida por uma fina película de resina exceto onde eram utilizados para, através dela, depositar a pasta de SDC (círculos de 0,67 cm de diâmetro). A resina era insolúvel e resistente às substâncias que compõe a pasta. A camada de pasta foi depositada em temperatura ambiente e em seguida submetida a um tratamento térmico a 700°C por 30 minutos.

4.1.3.2 *Spin-Coating*

Pelo método de *spin-coating* uma quantidade determinada de solução ou pasta, com viscosidade adequada, contendo elementos a serem depositados é colocada sobre um substrato. Este é submetido a uma rotação controlada de forma a

espalhar a solução ou pasta que cobrirá a superfície do substrato e formará um filme, conforme apresentado na Figura 4.1.4. Parâmetros como velocidade e o tempo de rotação devem ser ajustados para cada tipo de aplicação. Após o espalhamento, o conjunto é submetido a tratamento térmico. A espessura e a característica (porosidade, microestrutura, aderência etc) do filme obtido dependem da composição da pasta, viscosidade, temperatura de tratamento etc.

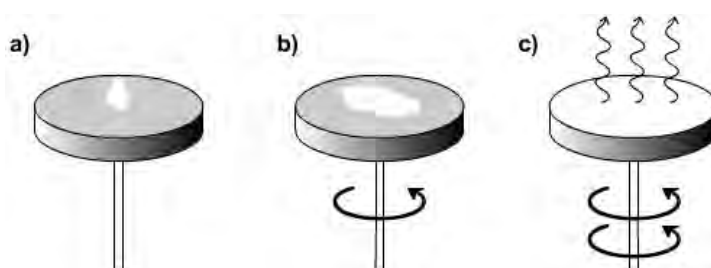


Figura 4.1.4 Estágios da técnica de *spin-coating*: (a) deposição da solução; (b) rotação do substrato para espalhamento da solução; e (c) evaporação do solvente e formação do filme.

Para o recobrimento via *spin-coating*, um “gabarito” de plástico aderente (Pimaco 2233) com diâmetro de abertura (orifício) de 0,67 cm foi colado em uma das faces do eletrólito. A deposição foi realizada inicialmente a temperatura ambiente espalhando-se uma pequena quantidade de pasta no eletrólito através deste orifício sem rotacioná-lo. Em seguida este foi submetido a uma rotação de 5000 RPM por 1 minuto num *Spinner* da marca Headway Research, modelo PWM 32, acoplado a uma bomba de vácuo Tecnal TE-058 a qual prendia o substrato (YSZ) à base giratória. Para garantir o recobrimento na região desejada foram depositadas duas camadas e entre cada deposição, as amostras foram levadas à estufa a temperatura de aproximadamente 80°C por 30 minutos. Ao final de duas camadas, retirou-se

cuidadosamente o “gabarito” e os discos foram calcinados a 700°C por 30 minutos. Após a terceira camada os discos eram submetidos a um tratamento térmico a 1150°C/4h.

4.1.4 Preparação dos eletrodos de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$

Após a obtenção dos materiais precursores, preparados conforme o procedimento descrito item 4.1.1 desta seção (tratados termicamente a 400°C por 4h), estes foram pulverizados com o auxílio de um moinho de bola de ágata e classificado em um peneirador vibratório da marca Produtest utilizando peneiras de 400 *mesh* (marca Granutest). Os que não atingiam essa granulação foram pulverizados novamente até passar pela peneira obtendo-se assim pós com granulação menor que 37 μm . O pó assim obtido foi misturado sob agitação com α -terpineol (Merck, 98%) a 1,7 g.mL^{-1} . A pasta produzida foi transferida para um frasco fechado e armazenada no refrigerador deixando-se descansar por pelo menos 12 horas para a utilização. Para a deposição da pasta utilizou-se a técnica de *screen-printing* utilizando os mesmos parâmetros de deposição da camada de SDC. A deposição foi feita a temperatura ambiente sobre a camada de SDC previamente depositada obtendo-se assim cátodos com área geométrica de 0,35 cm^2 . Em seguida, os discos foram calcinados a 1050°C por 1 hora (taxa de aquecimento e arrefecimento: 5°C/min). No caso dos eletrodos de LSF8C2 e LSC, calcinou-se a 1200°C por 5min e posteriormente 1050°C por 1 hora devido à insuficiente aderência. A morfologia dos eletrodos assim obtidos foi verificada por MEV e o seu desempenho eletroquímico, mediante levantamento de curva de polarização e

espectroscopia de impedância. Para a caracterização eletroquímica preparou-se um ânodo na outra face do eletrólito e na lateral, um eletrodo de referência, ambos em platina, seguindo-se o procedimento descrito no seguinte item (4.1.5).

4.1.5 Preparação do ânodo e eletrodo de referência em platina

A pasta de Pt foi preparada a partir da pasta concentrada (Tanaka Kikinoku International) acrescida de α -terpeniol a $4,5\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e misturados com um agitador magnético até a homogeneização. Esta pasta foi utilizada tanto para a confecção do ânodo como eletrodo de referência.

Para a deposição do ânodo foi utilizada a técnica de *spin-coating* utilizando os mesmos parâmetros de deposição empregados na deposição da camada de SDC. Após a deposição (área geométrica: $0,35\text{ cm}^2$) revestiu-se toda face lateral, ao longo da espessura do eletrólito, com a pasta o qual serviu de eletrodo de referência. Os eletrodos foram tratados termicamente ao mesmo tempo a 930°C por 1 hora. A configuração final da cela está representada na Figura 4.1.5.

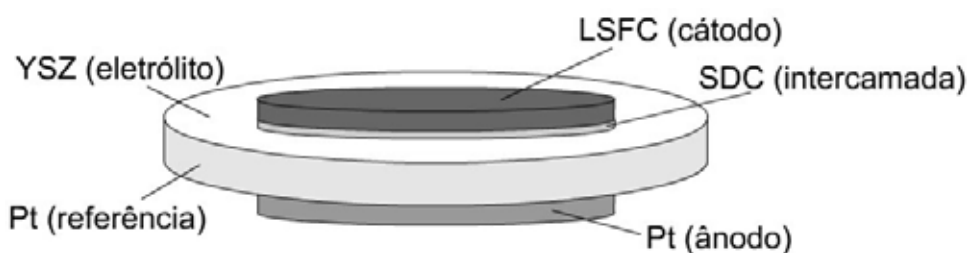


Figura 4.1.5 Esquema geral de uma cela unitária após a deposição da intercâmara de SDC, cátodo de LSFC, ânodo e eletrodo de referência em Pt.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Análise Térmica dos Pós

Na análise térmica para caracterização dos processos que ocorrem durante o tratamento térmico dos precursores da perovskita utilizou-se um equipamento da Netzsch STA, modelo 409C. As análises termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas simultaneamente sob fluxo de ar sintético a 40 mL/min no compartimento da amostra.

4.2.2 Difração de Raios X

As difratometrias de raios X (DRX) das amostras calcinadas a 400°C, 700°C e 1050°C foram realizadas pelo Método do Pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, utilizando radiação K_{α} do cobre (1,5405Å). O sistema é munido de um filtro de Ni para radiação K_{β} e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA sendo a fonte de radiação K_{α} do cobre gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40kV. As medidas foram feitas com uma velocidade de varredura de 1,2 graus/min no intervalo de 15 a 100° (2-theta) no modo de tempo fixo.

4.2.3 Método de Rietveld

Para refinamento estrutural pelo método de Rietveld [43], utilizou-se o programa DBWS-9807 [44] tendo como base de dados o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database - Database Version: December 2003*) e o PDF (*Powder Diffraction File - PDF2-2003* distribuído por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS*). O refinamento foi realizado em colaboração com o professor Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pesquisador PRODOC/CAPES do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Materiais da UNESP dotado no Departamento de Química – IB-UNESP/Botucatu.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na análise morfológica dos pós, intercamada de SDC e cátodos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica no Instituto de Biociências de Botucatu. Para a análise da composição química por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) foi utilizada um equipamento da marca LEO 440, modelo 7060 Oxford, do Instituto de Química da USP, Campus de São Carlos.

4.2.5 Teste Eletroquímico

A Figura 4.2.1 representa um esquema do sistema para realização das medidas eletroquímicas nas celas unitárias. Este sistema, construído no laboratório, é composto por um forno cilíndrico bipartido de parede dupla em aço de 20 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento com resistências Kanthal DS de 1,2 mm de diâmetro espiraladas e embutidas numa luva refratária marca Minerfund. Utilizaram-se tubos de alumina para conduzir os contatos elétricos bem como dos gases. O controle de temperatura foi feito por um controlador marca Flyever FE50RP com *relay* de estado sólido RSDA/25A/660VLDC da marca Eurotherm. O fluxo de H₂ foi controlado a 20 mL.min⁻¹ por um controlador de vazão de gás da Marca MKS para alimentar o anodo. O cátodo foi alimentado com ar sintético, controlando-se a vazão com o auxílio de válvulas de agulha (marca Parker) e um bolhômetro. O fluxo foi controlado para não exceder o 20 mL.min⁻¹. Para a vedação dos compartimentos, ânodo e cátodo, foram colocados em cada face do disco de YSZ anéis de vidro com um diâmetro igual ao dos tubos de alumina. Esse conjunto foi colocado entre dois tubos de alta alumina formando-se um “sanduíche”. Ao aquecer até a temperatura de operação da célula os anéis fundem selando os compartimentos. No interior destes tubos, existem tubos de diâmetro menor (tubos internos) por onde fluem os gases reagentes e são conduzidos para alimentá-los nas reações eletródicas. O eletrodo de referência em Pt ficou em contato com o ar, sendo todos os potenciais citados neste trabalho expressa em relação ao eletrodo de referência de ar. O contato elétrico da cela unitária com a interface de medidas (potenciostato/galvanostato Radiometer Copenhagen PGZ 301 Voltab) foi feito por

fios de Au e Pt no eletrodo de trabalho (cátodo) e contra-eletrodo (ânodo), respectivamente.

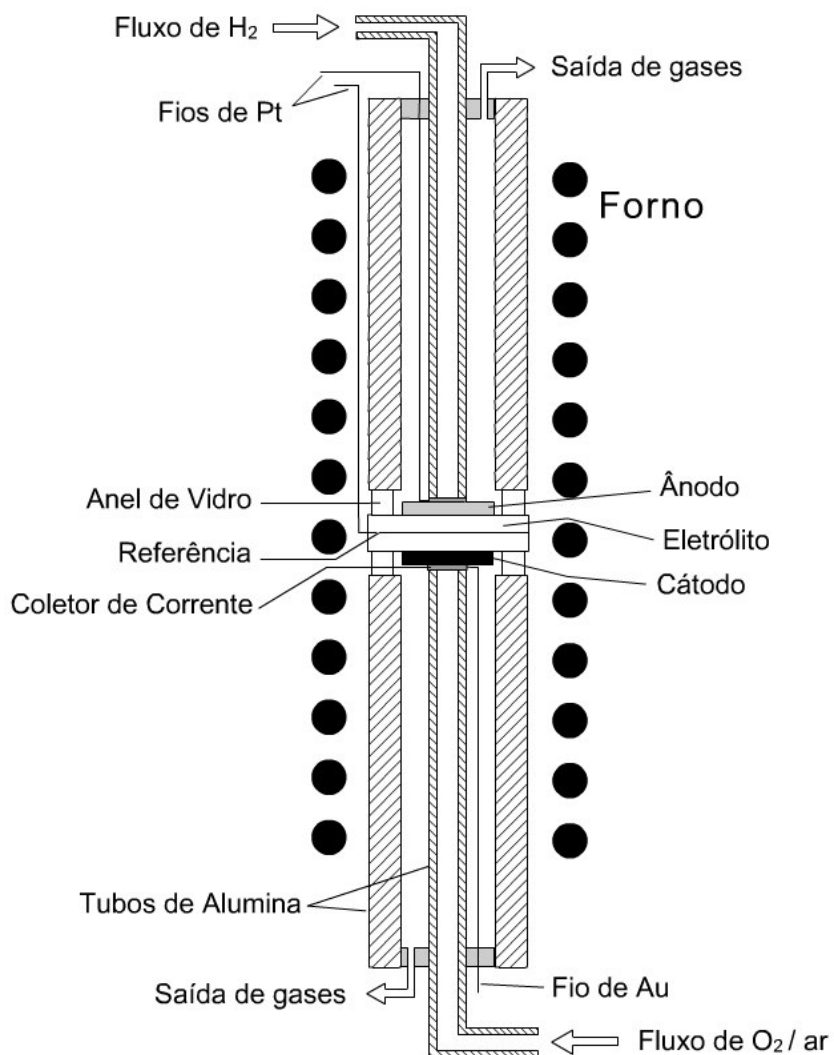


Figura 4.2.1 Desenho esquemático da montagem do sistema de medidas eletroquímicas.

A caracterização eletroquímica da RRO foi realizada mediante levantamento de curvas de polarização e impedância eletroquímica no intervalo de temperatura de 950°C a 700°C. As medidas de polarização foram feitas no intervalo

entre o potencial de circuito aberto (OCP) e -700 mV, em relação ao eletrodo de referência de ar, com um passo de 15 mV. Os dados de corrente a cada potencial foram registrados após um período de espera de 20 segundos para a estabilização. As medidas entre OCP e -700 mV foram repetidas até não observar mais variações na corrente. As medidas de impedância foram feitas no intervalo de frequência de 10^5 a 10^{-1} Hz nos potenciais utilizados nas medidas de polarização. Aplicou-se um sinal senoidal de amplitude de 10 mV sobre o potencial aplicado com um tempo de integração de 1 segundo. Adotou-se a estabilização por 120 segundos como critério de estabilidade. Os dados da espectroscopia de impedância foram utilizados tanto para fazer a correção de queda ôhmica dos dados de polarização bem como para investigar os parâmetros que contribuem para a resistência interna da célula (no que se refere ao cátodo). Na determinação das grandezas dos componentes resistivos de capacitivos utilizou-se o programa Zview versão 2.8d da Scribner que por ajuste (*fitting*) do espectro do circuito elétrico equivalente proposto com o espectro obtido experimentalmente fornece o conjunto de valores mais adequados. No ANEXO D tem-se uma breve explicação sobre a técnica de espectroscopia de impedância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Térmica dos Pós

Medidas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram feitas objetivando elucidar os processos físicos e químicos que ocorrem nas amostras no intervalo de temperaturas de 25-1200°C. As medidas foram realizadas para dois sistemas de amostras: LSC e LSF tratadas previamente a 150°C por 4h.

A Figura 5.1.1 apresenta o resultado de TG para tais sistemas. Nota-se que o comportamento térmico dos géis é semelhante apresentando uma perda de massa mais acentuada no intervalo de 200 a 400°C. A redução de massa é ainda significativa até uma temperatura de 700°C. A diferença é notada acima dessa temperatura. No sistema contendo cobalto a perda é verificada até 920°C. Somente em temperaturas superiores a 920°C não são mais observadas perdas significativas de massa. Em LSF a perda de massa finaliza-se praticamente em 760°C sendo que as perdas acima dessa temperatura são insignificantes. Resumindo, para obtenção de LSF e LSC, livre de componentes orgânicos, usando o método do precursor polimérico necessita-se de uma temperatura de pelo menos 760°C e 920°C, respectivamente.

A discussão mais precisa dos resultados de TG/DSC foi feita através da análise conjunta das Figuras de dTG e DSC em função da temperatura que estão mostradas a seguir. Detalhes sobre a obtenção das fases desejadas (perovskitas) encontram-se discutidas na parte de resultados de DRX.

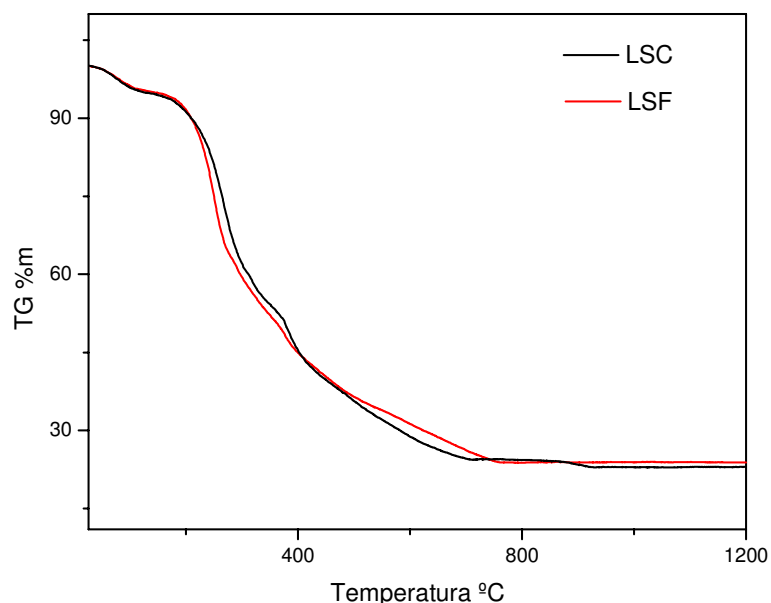


Figura 5.1.1 Análise termogravimétrica do pó precursor dos sistemas LSC e LSF tratados a 150°C por 4h.

Pelas curvas dTG (Figura 5.1.2) verifica-se que a perda de massa ocorre centrada em quatro temperaturas distintas para o sistema LSF e em cinco, para o sistema LSC. Para identificar os processos associados a cada perda, a análise foi feita em conjunto com as curvas de DSC, apresentadas na Figura 5.1.3.

Inicialmente, o gráfico mostra uma perda de massa que se inicia em uma temperatura de aproximadamente 50°C e finaliza em ~120°C. A perda é de aproximadamente 5% em massa para ambos os sistemas não apresentando diferença na quantidade e temperatura em que ocorre a perda. Deve-se provavelmente à eliminação ou evaporação de água adsorvida no material, pois o gráfico de DSC acusa que o processo é endotérmico.

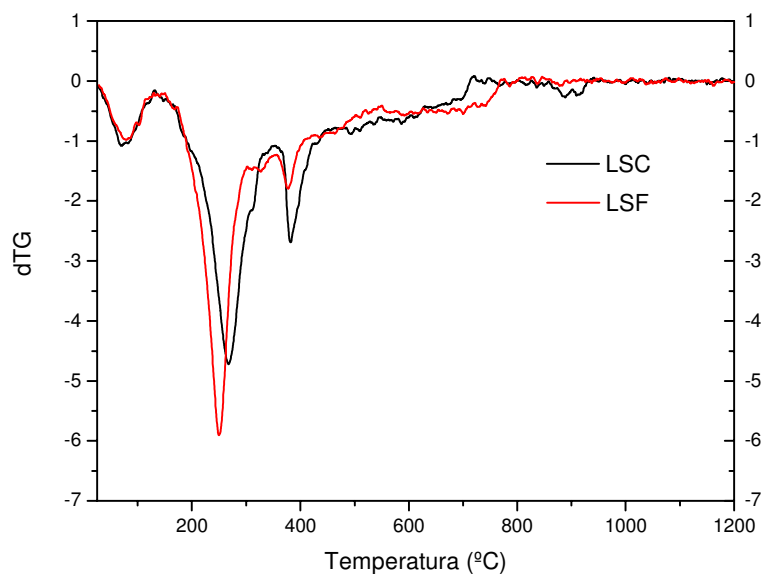


Figura 5.1.2 Análise derivativa da curva termogravimétrica dos pós precursores de LSC e LSF tratados a 150°C por 4h.

O segundo pico de perda ocorre ao redor de 250°C para o sistema LSF, observando-se uma acentuada perda de massa (cerca de 30%), e em 265°C para o sistema LSC (cerca de 25%), cujo pico é mais intenso para LSF. Trata-se de processos exotérmicos (Figura 5.1.3) e, provavelmente, estão relacionados com a combustão de componentes orgânicos facilmente oxidáveis. A diferença na temperatura e intensidade dos picos indica que a natureza dos componentes inorgânicos no gel polimérico pode promover maior habilidade para a combustão na amostra contendo ferro.

Na temperatura ao redor de 380°C, nota-se uma perda mais significativa de massa no sistema contendo cobalto. Esta transformação é exotérmica e pode estar associada à decomposição de resíduos orgânicos remanescentes e cristalização do material. Para o sistema contendo ferro este pico aparece com menor intensidade e em temperatura menor, de aproximadamente 375°C.

A quarta perda de massa ocorre no intervalo de 400°C a 700°C, sendo que no sistema LSF estende-se até 760°C. Trata-se de um processo exotérmico e pode estar associada à combustão de resíduos orgânicos, ainda remanescentes, e cristalização do material (formação de fases).

A quinta perda de massa (perceptível somente no sistema com cobalto) ocorre no intervalo 880-920°C, caracterizada por dois pequenos picos endotérmicos. Os referidos picos podem estar relacionados com a decomposição de carbonatos, provavelmente de SrCO_3 . As perdas de massa associadas aos processos de decomposição de carbonatos foram insignificantes para a amostra com ferro, mas o processo pode existir em alguma extensão devido à presença de picos endotérmicos a 900°C nos resultados de DSC. Detalhes serão discutidos em detalhes na seção 5.2 junto aos resultados de DRX. Em temperaturas superiores a 920°C não é observada mais perdas significativas de massas.

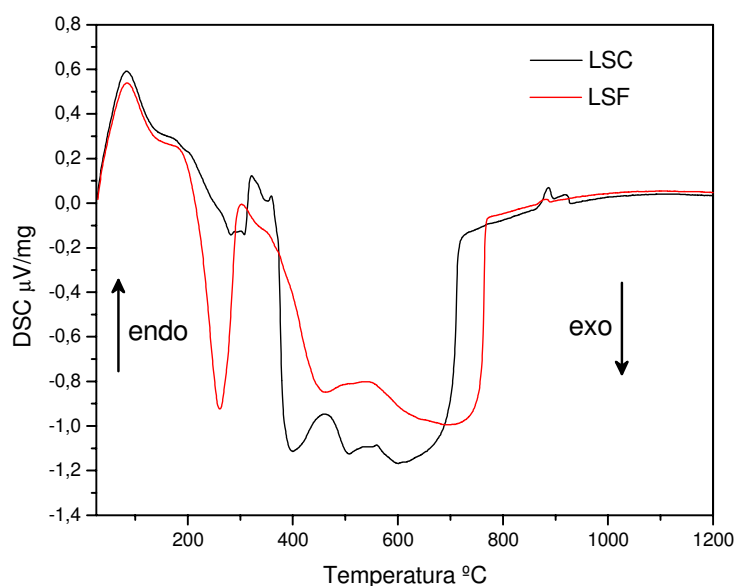


Figura 5.1.3 Análise exploratória por calorimetria diferencial de varredura dos pós precursores de LSC e LSF tratados a 150°C por 4h.

Com base nessa análise estabeleceram-se as temperaturas de 400°C, 700°C e uma maior que 920°C (1050°C) para tratamento térmico dos pós para a caracterização por DRX. A temperatura de 1050°C foi escolhida, pois é a temperatura ideal para se obter adequada aderência desse material com o eletrólito quando confeccionado na forma de eletrodo.

5.2 Caracterização dos Pós por Difractometria de Raios X (DRX)

Com o objetivo de determinar as condições adequadas para se obter amostras monofásicas, os precursores dos sistemas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (LSF5C5), $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (LSF8C2) e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSF) foram submetidos a tratamentos em diferentes temperaturas. Com base na análise dos dados de TG, dTG e DSC, observou-se uma grande perda de massa em 400°C e que isso se estende ainda de forma significativa até uma temperatura de 700°C. Para o sistema contendo cobalto as perdas cessam em 920°C. Assim estabeleceram-se as temperaturas de 400°C, 700°C e 1050°C para tratamento térmico dos pós para a caracterização por DRX.

A Figura 5.2.1 ilustra os difratogramas para a condição de calcinação de 400°C por 4 horas. Podemos observar que o tratamento térmico a 400°C não é suficiente para iniciar o processo de cristalização, com exceção do sistema LSF. Os difratogramas apresentam picos de baixa intensidade e largos caracterizando materiais de baixa cristalinidade. Essa tendência confirma os resultados das análises térmicas.

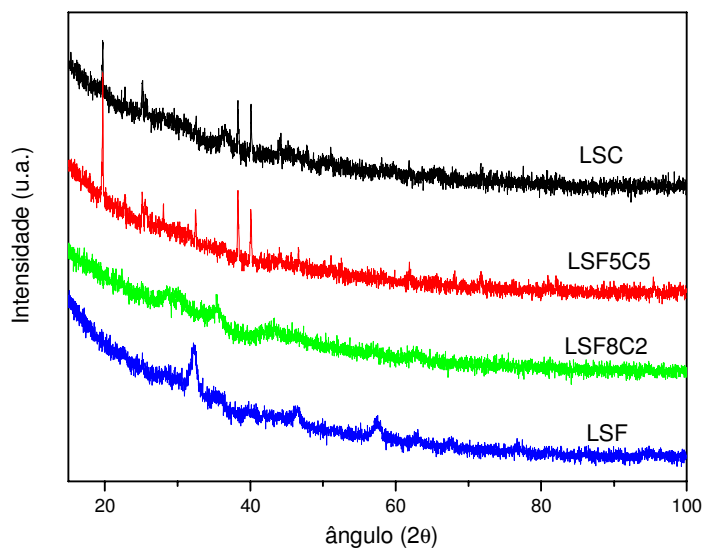


Figura 5.2.1 Difração de raios X dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF, cujos precursores tratados termicamente a 150°C por 4h e a 400°C por 4h.

Elevando-se a temperatura para 700°C por 4 horas (Figura 5.2.2) obteve-se um padrão de difração mais definido, com picos mais intensos para todos os sistemas estudados. Nota-se que a cristalinidade aumenta com a adição de ferro no sistema.

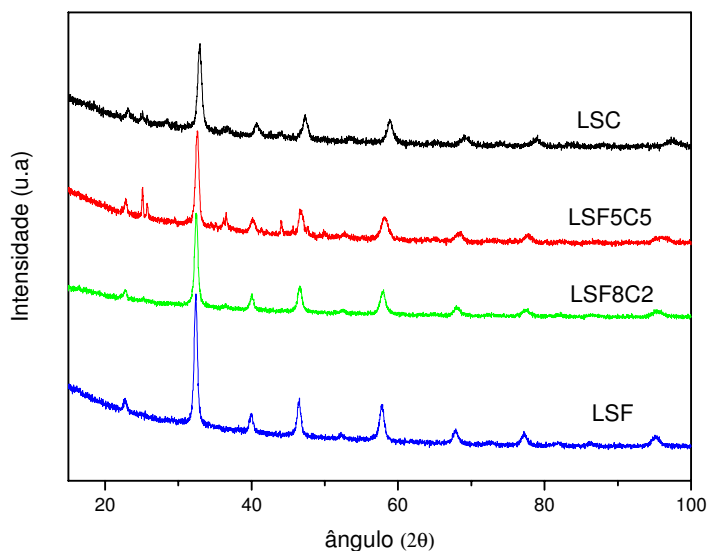


Figura 5.2.2 Difração de raios X dos pós precursores dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF, cujos precursores foram tratados termicamente a 150°C por 4h e a 700°C por 4h.

Para fazer uma análise mais detalhada essas estruturas foram refinadas utilizando-se o Método de Rietveld. O refinamento foi feito inicialmente com os dados das amostras de LSC e LSF considerando-se duas diferentes estruturas: R-3cH e R-3cR, de simetrias hexagonal e romboédrica, respectivamente. No ANEXO C tem-se uma breve explicação do significado dessa notação.

A Tabela 5.2.1 apresenta os resultados do refinamento estrutural (parâmetros de rede, quantidade das fases etc) com base nos sistemas mencionados. Discutir-se-á inicialmente os resultados do LSF, devido à simplicidade.

Para a composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, a metodologia de preparação adotada permitiu obter um pó monofásico com estrutura trigonal de simetria R-3cH. Não foram encontradas fases secundárias conforme podem ser notadas pelos resultados da análise mostrados na Figura 5.2.3. Entretanto, há possibilidade de resíduo orgânico ainda persistir uma vez que os parâmetros de rede apresentou distorção,

como pode ser verificado comparando-se o resultado da Tabela 5.2.1 com aquele da referência ICSD:78065. Picos endotérmicos nas curvas DSC observados acima de 700°C corroboram com esse resultado.

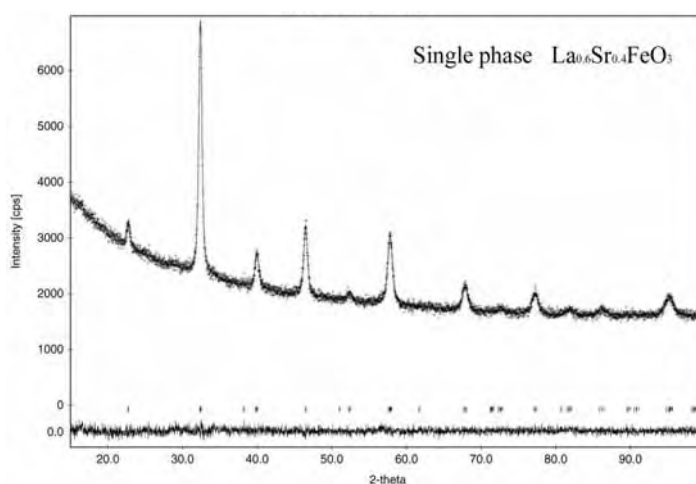


Figure 5.2.3 Gráfico de Rietveld do pó do sistema $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ calcinado a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

Tabela 5.2.1 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária dos sistemas LSF e LSC obtidos a 700°C por 4h

^a Amostra	^b Fase Perovskita						^c Estroncianita SrCO_3					^d La_2O_3	
	%P ^e	R_B^h	a (Å)	c (Å)	α^f (°)	V^g (Å ³)	%P ^e	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	%P	a (Å)
LSF-H	100	5,60	5,514	13,575	-	357,40	0	-	-	-	-	0	-
LSF-R	100	8,61	5,518	-	59,496	117,42	0	-	-	-	-	0	-
LSC-H	75,3	5,00	5,410	13,338	-	338,10	23,7	6,004	5,119	8,367	257,2	1,0	4,509
LSC-R	68,2	3,87	5,412	-	60,282	112,80	29,8	6,006	5,115	8,368	257,1	1,4	4,510

^a Nomenclatura: os termos H e R referem-se às estruturas R-3cH e R-3cR, respectivamente.

^b Fase 1: (R-3cH: PDF n°. 82-1961 & ICSD n°. 78065 e R-3cR: PDF n°. 89-1267 & ICSD n°. 86124).

^c Estrutura refinada da fase estroncianita possui simetria Pmcn (PDF n°. 5-418 & ICSD n°. 202793).

^d Estrutura refinada da fase La_2O_3 possui simetria Im-3m (PDF n°. 40-1284 & ICSD n°. 44692).

^e Porcentagem da fase.

^f Ângulo formado entre os parâmetros de rede b e c .

^g Volume da cela unitária.

^h Fator de Bragg.

Para a composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ foi identificada a presença de duas fases secundárias (Figura 5.2.4 e Tabela 5.2.1). Sabe-se que a calcinação de precursores orgânicos contendo metais alcalinos terrosos é problemático devido à formação de carbonatos e sua estabilidade térmica. A formação do SrCO_3 (estroncianita) se deve à oxidação do grupo carboxila ligado ao estrôncio sendo que a alta concentração de CO_2 , produzido no processo de combustão da resina polimérica, favorece sua formação. Estes carbonatos são estáveis e somente se decompõem em temperaturas elevadas (acima de 1000°C). Aliado ao fato da cobaltita de lantânio (LaCoO_3) existir mesmo na forma sem estrôncio, grande parte do estrôncio formam carbonatos (23,7mol% com simetria Pmcn para o sistema refinado utilizando a simetria R-3cH). A fase estroncianita apresenta-se bem estável e com boa pureza, pois os parâmetros de rede e o volume de cela são próximos ao da literatura ($V = 256,8\text{\AA}^3$). Entretanto, a presença de óxido de lantânio (1,00mol%) não era esperada uma vez que o conteúdo de lantânio já é menor que a quantidade estequiométrica de LaCoO_3 . A fase de óxido de lantânio apresentou também um parâmetro de rede muito próximo ao encontrado na literatura ($a = 4,510\text{\AA}$). Pode-se dizer que as duas fases secundárias identificadas são estáveis, pois os parâmetros de rede encontrados são próximos ao da literatura.

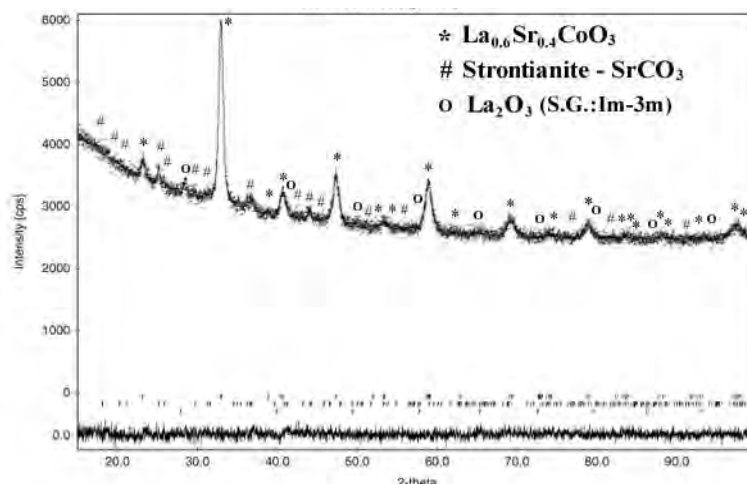


Figure 5.2.4 Gráfico de Rietveld do pó do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ calcinado a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

Fazendo-se uma análise geral dos dados disponíveis na literatura, a cobaltita de lantânio e estrôncio com fórmula geral $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ tem estrutura romboédrica R-3cR (simetria romboédrica) para $x \leq 0,3$ (PDF nº 46-704 e ICSD nº 56536) e assume uma estrutura romboédrica R-3cH (simetria hexagonal) quando valores de x são maiores que este valor (PDF nº 87-1081 e ICSD nº 86945). Como os parâmetros de rede refinados para esta amostra se mostram menores do que a literatura esperar-se-ia uma estrutura romboédrica R-3cH para a composição de cobaltita contendo 30 mol% ($x=0,3$) de estrôncio. Mas o índice de Bragg (R_B), que é um parâmetro que indica a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina com base na estrutura cristalina real que foi adotado como sendo daquele composto que gerou o padrão de difração, mostrou ser maior para a simetria R-3cH quando comparado com aquele utilizando-se a estrutura R-3cR (Tabela 5.2.1), conseqüência da distorção dos parâmetros de rede da cela unitária. O parâmetro c deveria ser menor do que $13,195\text{Å}$ e o parâmetro a mais próximo de $5,4406\text{Å}$ para a simetria R-

3cH. Sendo assim, a fase pode ser mais bem descrita pela simetria R-3cR, apesar de estar posicionada no limite morfotrópico das duas fases (R-3cH e R-3cR).

Assumindo-se a simetria R (LSC-R) para a amostra LSC, a quantidade de carbonato de estrôncio (estroncianita) separada é 29,8 mol%, ou seja, supõe-se que $\frac{1}{3}$ do conteúdo nominal de estrôncio tenha deixado a estrutura, restando em torno de $\frac{2}{3}$ dele na estrutura da perovskita. Aliado ao fato dos resultados do refinamento indicarem a presença de 1,4mol% de La_2O_3 após o cálculo estequiométrico para normalização do fator de ocupação do sítio A para 100%, a estequiometria da fase perovskita passa a ser $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{CoO}_3$. Esta composição está de acordo os parâmetros de rede para a composição situada no limite morfotrópico das duas fases, ou seja, entre as simetrias R-3cH e R-3cR.

Os resultados do refinamento estrutural do sistema LSF8C2 estão apresentados na Figura 5.2.5 e na Tabela 5.2.2. Considerou-se neste caso três diferentes estruturas: Romboédricas R-3cH e R-3cR e Ortorrômica (Pbnm). A estrutura Romboédrica (R-3cH) foi a que permitiu a melhor adequação estrutural (menor valor de R_B) permitindo obter um pó monofásico, não sendo encontradas fases secundárias como pode ser observado na Tabela 5.2.2.

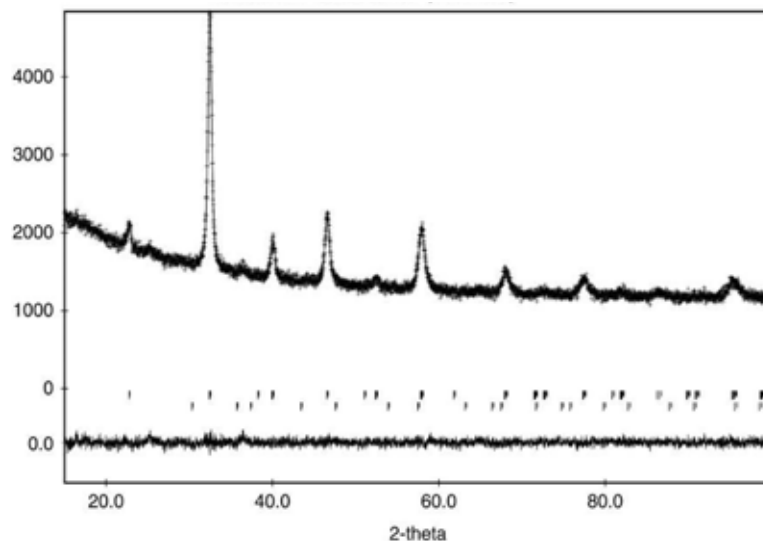


Figure 5.2.5 Gráfico de Rietveld do pó do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ calcinado a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

Tabela 5.2.2 Análise quantitativa de fases e parâmetros de célula unitária do sistema LSF8C2 obtido a 700°C por 4 horas.

^a Amostra	R_B	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	V (Å ³)
LSF8C2-R	2,94	5,4984			60,227	118,15
LSF8C2-H	2,26	5,5050		13,5206	-	354,84
LSF8C2-O	3,74	5,5165	5,5039	7,7888	-	236,49

^a Nomenclatura: A letra H refere-se à simetria $R-3cH$ encontrado para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (PDF n.º. 82-1961 & ICSD n.º. 78065). R refere-se à simetria $R-3cR$ encontrada para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ (ICSD n.º. 86123); O refere-se à simetria $Pbnm$ encontrada para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (PDF n.º. 89-1267 & ICSD n.º. 86124).

Para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, a comparação entre o difratograma experimental (linha pontilhada) e o gráfico de Rietveld (linha contínua) indica a presença de SrCO_3 como fase secundária (Figura 5.2.6) e a necessidade de temperaturas superiores à 700°C para obtenção de pós monofásicos. O perfil

residual (diferença entre os difratogramas calculado e observado), apresentado na parte inferior da Figura 5.2.6, mostra a boa qualidade de refinamento e que cerca de 30% de estrôncio segrega-se para formar a fase estroncianita, SrCO_3 .

Quanto à fase perovskita foram encontrados índices satisfatórios (Tabela 5.2.3) para ambas as estruturas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (R-3cH e R-3cR), com melhor resultado de fator de estrutura para R-3cR. Encontrou-se ainda que a deficiência de estrôncio em 3,3% quando se assume que a estrutura é R-3cH, enquanto que para estrutura R-3cR, o valor encontrado é 4,9%. O valor é menor que a quantidade determinada da fase estroncianita (30% em mol). Uma vez que as tentativas de refinamento incluindo a presença de ferro e cobalto no sítio A da estrutura perovskita resultaram em piora nos índices de refinamento de adequação ao modelo estrutural, a hipótese para justificar a diferença da deficiência de estrôncio na fase perovskita é a de que a fase estroncianita contenha alguma quantidade de ferro e cobalto na sua estrutura. Os parâmetros de rede encontrados no refinamento da estroncianita Pmcn são significativamente menores do que aqueles encontrados na literatura ($a = 5,107 \text{ \AA}$, $b = 8,414 \text{ \AA}$, $c = 6,029 \text{ \AA}$ e $V = 259,07 \text{ \AA}^3$), mostrando que esta hipótese pode ser válida. A escolha da fase Pmcn para o refinamento da estroncianita, dentre suas duas possíveis estruturas ortorrômbica dessa fase (Pnma e Pmcn), deve-se ao fato dos índices de refinamento e parâmetros de rede do Pmcn ter sido mais adequados para este modelo de estrutura.

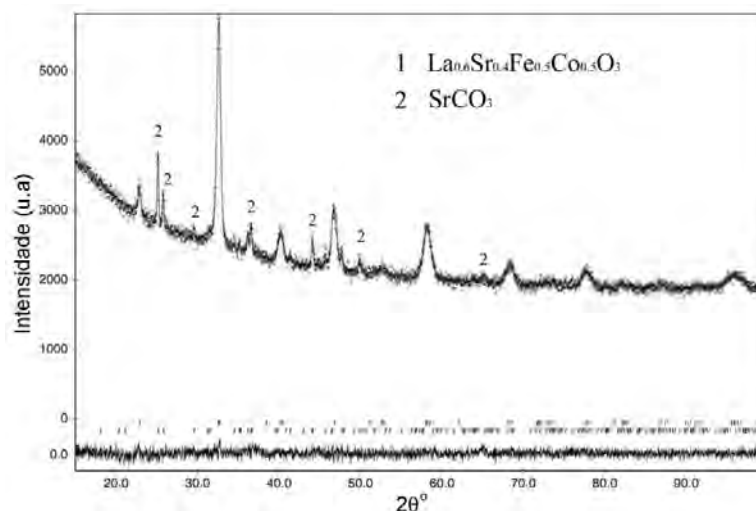


Figura 5.2.6 Gráfico de Rietveld para a amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ tratada termicamente a 700°C por 4 horas. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

Tabela 5.2.3 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ obtida a 700°C por 4 horas.

^a Amostra	^b Fase Perovskita						^c Estroncianita SrCO_3				
	%P	R_B	a (Å)	c (Å)	α (°)	V (Å ³)	%P	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LSF5C5-H	70,7	4,53	5,504	13,379	-	350,98	29,3	5,106	8,410	6,036	259,2
LSF5C5-R	70,6	4,51	5,504	-	59,607	116,84	29,4	5,104	8,407	6,034	258,9

^a Nomenclatura: os termos H e R referem-se às estruturas $R-3cH$ e $R-3cR$, respectivamente.

^b Fase 1: ($R-3cH$: PDF n.º. 82-1961 & ICSD n.º. 78065 e $R-3cR$: PDF n.º. 89-1267 & ICSD n.º. 86124).

^c Estrutura refinada da fase estroncianita possui simetria $Pm\bar{c}n$ (PDF n.º. 5-418 & ICSD n.º. 202793).

O aumento na temperatura final de calcinação para 1050°C leva ao aumento na quantidade de fase perovskita, apesar do aparecimento de novas fases secundárias. Foi investigada a influência das duas diferentes temperaturas de pré-calcinação (400 e 700°C) na estrutura obtida à 1050°C . Os dados da difratometria são apresentados nas Figuras 5.2.7 e 5.2.8 e os do refinamento pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela 5.2.4 para os sistemas LSF, LSC e LSF5C5 e

na Tabela 5.2.5 para o sistema LSF8C2. Analisando os resultados da Tabela 5.2.4, em ambas as condições, as estruturas refinadas apresentaram melhores resultados para a estrutura R-3cH, em concordância com a literatura. Isso mostra que o tratamento térmico a altas temperaturas foi suficiente para eliminar completamente os carbonatos (SrCO_3), porém favoreceu a formação de novas fases (3,1% de Co_3O_4 para LSC e LSF5C5) e (1,8% de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ para LSF).

O aparecimento da fase de Co_3O_4 nas amostras contendo cobalto (LSC e LSF5C5) pode estar associado à instabilidade da composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, uma vez que não há referência sobre a existência desta fase na literatura pelo menos nas bases de dados PDF e ICSD. A fase que mais se aproxima desta composição é encontrada na referência PDF nº 49-284, cuja composição é $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, o que pode justificar a segregação do cobalto na forma de óxido. A presença desta fase secundária foi reportada em alguns trabalhos [45,46].

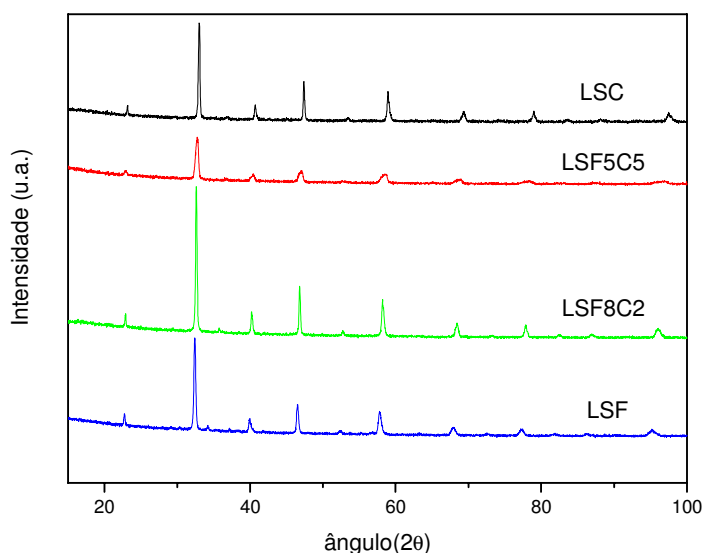


Figura 5.2.7 Difração de raios X dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF tratadas termicamente a 400°C e em seguida a 1050°C por 4h.

Tabela 5.2.4 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária dos sistemas LSF, LSC e LSF5C5 calcinados 1050 °C por 4h.

^a Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					^b Co ₃ O ₄ Cúbico		^c SrFe ₁₂ O ₁₉ Hexagonal			
	%P	R _B	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	%P	a (Å)	%P	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LSF 4	98,2	3,99	5,5113	13,578	356,6	-	-	1,8	5,8735	23,099	690,1
LSC 4	96,9	4,23	5,4157	13,311	338,1	3,1	8,077	-	-	-	-
LSF 7	98,0	4,60	5,5112	13,562	356,7	-	-	2,0	5,8755	23,084	690,2
LSC 7	95,6	6,08	5,4154	13,308	338,0	4,4	8,081	-	-	-	-
LSF5C5 4	96,6	3,96	5,4705	13,353	346,1	3,4	8,068	-	-	-	-
LSF5C5 7	98,2	5,98	5,4599	13,421	346,5	1,8	8,181	-	-	-	-

^a Os números 4 e 7 referem-se às temperaturas de pré-calcinação a 400 e 700 °C, respectivamente.

^b Estrutura refinada da fase Co₃O₄ possui simetria Fd3-m (PDF n.º. 76-1802 & ICSD n.º. 36256).

^c Estrutura refinada da fase SrFe₁₂O₁₉ possui simetria P63/mmc (PDF n.º. 84-1531 & ICSD n.º. 69023).

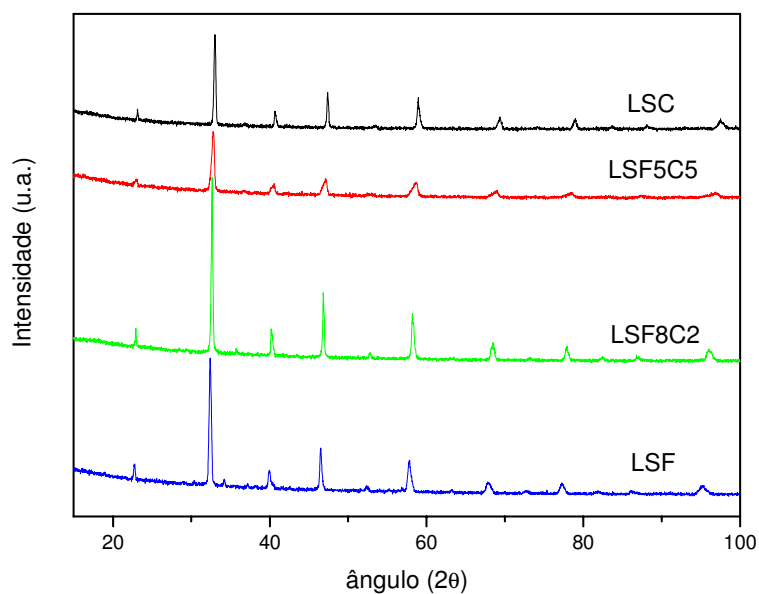


Figura 5.2.8 Difração de raios X dos sistemas LSC, LSF5C5, LSF8C2 e LSF tratadas termicamente a 700°C e em seguida a 1050° C por 4h.

Para a amostra contendo ferro o motivo para o aparecimento da fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ pode ser relacionado à ocorrência de flutuação composicional da perovskita na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, já que a estrutura R-3cH só é permitida para valores de estrôncio acima de 0,4. Valores menores que 0,4, como a composição de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ provocam a transformação de fase para estrutura ortorrômbica Pbnm (PDF n° 89-1269). O padrão de difração do sistema ortorrômbico Pbnm é muito semelhante ao da estrutura R-3cH de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, sendo que a principal diferença está no pico situado em 22.6° (2-teta), que é mais intenso para a estrutura Pbnm. A sua presença é assinalada pelo ligeiro aumento na intensidade do referido pico, como pode ser observado no difratograma LSF da Figura 5.2.8, porém a presença em pequena quantidade em coexistência com a fase R-3cH dificulta o refinamento. Quanto mais fase Pbnm é formada, mais fase R-3cH deve sofrer decomposição, devido à demanda por lantânio da fase Pbnm, o que resulta em segregação de ferro e estrôncio.

A amostra LSF8C2 foi refinada segundo os mesmos procedimentos deste sistema quando calcinado a 700°C . A estrutura Romboédrica R-3cH foi a que permitiu a melhor adequação estrutural como pode ser observado na Tabela 5.2.5. Com o aumento da energia fornecida para a cristalização da estrutura, menor o parâmetro de rede, independente do modelo utilizado para o refinamento. Isto pode estar relacionado principalmente a vacâncias de oxigênio, pois quanto maior a quantidade de vacâncias de oxigênio maior o volume de cela unitária. Assim, o aumento no fornecimento de energia diminui a concentração de vacância de oxigênio.

Tabela 5.2.5 Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela unitária do sistema LSF8C2 calcinado 1050°C por 4h.

^a Amostra	R _B	<u>a</u> (Å)	<u>b</u> (Å)	<u>c</u> (Å)	α (°)	V (Å ³)
LSF8C2 4-R	3,02	5,4766			60,179	116,62
LSF8C2 4-H	2,37	5,4802		13,4625	-	350,14
LSF8C2 4-O	4,03	5,4957	5,4710	7,7521	-	233,08
LSF8C2 7-R	3,14	5,4743			60,209	116,55
LSF8C2 7-H	2,55	5,4779		13,4642	-	349,90
LSF8C2 7-O	4,37	5,4957	5,4682	7,7515	-	232,94

^a Os números 4 e 7 referem-se às temperaturas de pré-calcinação a 400 e 700 °C, respectivamente. A letra H refere-se à simetria R-3cH encontrado para La_{0,6}Sr_{0,4}FeO₃ (PDF n.º. 82-1961 & ICSD n.º. 78065). R refere-se a simetria R-3cR encontrada para La_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{0,3}Co_{0,7}O₃ (ICSD n.º. 86123); O refere-se á simetria Pbnm encontrada para La_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{0,5}Co_{0,5}O₃ (PDF n.º. 89-1267 & ICSD n.º. 86124).

A expansão da rede associada com a formação de vacâncias de oxigênio pode ser atribuída a dois fatores: (1) forças de repulsão mútua que surgem entre os cátions quando íons de oxigênio são extraídos da rede; e (2) o aumento do tamanho do cátion devido á redução dos íons Fe e Co de alta para baixas valências, o que pode ocorrer em concorrência com a criação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade de carga. A redução térmica do Co³⁺ para Co²⁺ em óxidos de cobalto pode ocorrer a 900°C. A temperatura característica para a redução térmica do Fe³⁺ para o Fe²⁺ (de óxidos metálicos) em ar é de 1560°C, enquanto a redução do Fe⁴⁺ para o Fe³⁺ pode ocorrer em baixas temperaturas (<1000°C) [46].

Assim, observa-se que o aumento da quantidade de cobalto no sistema La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_xCo_{1-x}O_{3- δ} favorece, além da estrutura perovskita, a formação de fases secundárias onde a quantidade dessa depende da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras que foram tratadas a temperaturas menores ou iguais a 700° C, as fases secundárias foram identificadas em grande quantidade (~30% em

mol) e a fase principal (perovskita) é melhor descrita pela simetria R-3cR ao contrário das amostras com maior quantidade de ferro (R-3cH). A eliminação de grande quantidade destas fases com o aumento da temperatura de calcinação faz com que essas amostras mudem de simetria, passando de romboédrico (R-3cR) para hexagonal (R-3cH). Como a porcentagem de fases secundárias é maior para os sistemas com maior quantidade de cobalto, o desempenho eletroquímico de eletrodos desses sistemas pode sofrer influência. Os resultados do refinamento dos materiais pré-calcinados a 400°C ou 700°C seguida de tratamento a 1050°C encontram-se resumidos na Tabela 5.2.6 e mostra que, no geral, a pré-calcinação em menor temperatura permite obter materiais mais ricos em fase perovskita ao final da calcinação a 1050°C.

Tabela 5.2.6 Análise quantitativa de fases dos sistemas LSF, LSC, LSF5C5 e LSF8C2 calcinados inicialmente a 400 ou 700°C por 4h e posteriormente a 1050°C por 4h.

Amostra ^a	Perovskita Romboédrica R-3cH	Co ₃ O ₄ Hexagonal	SrFe ₁₂ O ₁₉ Hexagonal
	%P ^b	%P ^b	%P ^b
LSF 4	98,2	-	1,8
LSF 7	98,0	-	2,0
LSC 4	96,9	3,1	-
LSC 7	95,6	4,4	-
LSF5C5 4	96,6	3,4	-
LSF5C5 7	98,2	1,8	-
LSF8C2 4	100,0	-	-
LSF8C2 7	100,0	-	-

^a Os números 4 e 7 referem-se às temperaturas de pré-calcinação a 400 e 700°C, respectivamente.

^b Porcentagem da fase.

Com base nesses resultados, a composição estequiométrica por EDS desses materiais foi determinada já na forma de eletrodo. Os resultados constam na seção 5.3.2.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

5.3.1 Caracterização do Filme de SDC

Os testes iniciais de deposição da intercamada foram feitos com a pasta SDC-42 e consistiu da análise do recobrimento por MEV. A pasta foi depositada numa das faces do eletrólito de YSZ com o objetivo de evitar o contato direto principalmente do eletrodo de LSFC e LSC com o eletrólito e prevenir as possíveis reações na interface (formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3). A deposição foi feita utilizando-se duas técnicas: *screen-printing* e *spin-coating*.

A Figura 5.3.1 apresenta as micrografias do filme de SDC-42 obtido pela técnica de *screen-printing* e tratado a 700°C . Nota-se que uma fina camada de cerca de $1\mu\text{m}$ forma sobre YSZ (Figura 5.3.1 (a)). A Figura 5.3.1(b) refere-se à imagem da superfície dessa camada. As rachaduras são visíveis e através da comparação com a micrografia da Figura 5.3.2 conclui-se que parte da superfície do YSZ ainda está exposta.

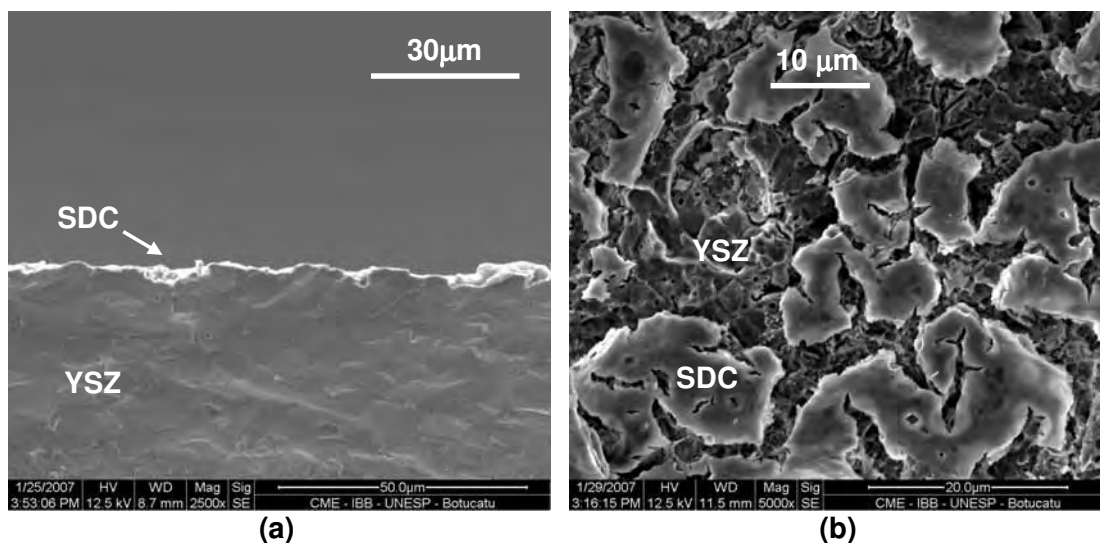


Figura 5.3.1 Micrografia do filme de SDC obtido por deposição de 2 camadas de SDC-42 sobre YSZ pela técnica de *screen-printing*: (a) seção transversal do filme (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).

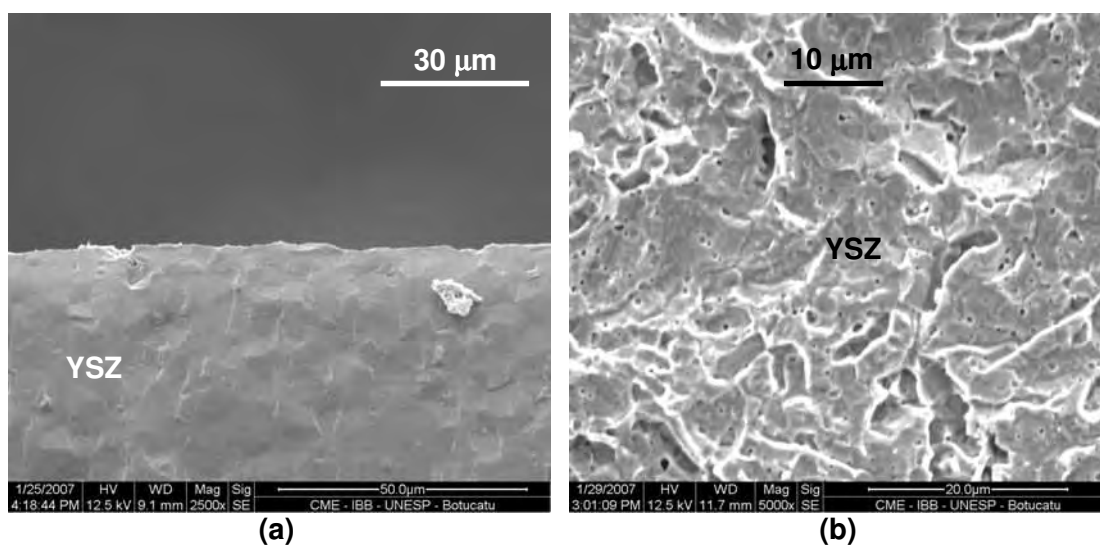


Figura 5.3.2 Micrografia do eletrólito de YSZ: (a) seção transversal (magnificação: 2500X); (b) superfície (magnificação: 5000X).

Na Figura 5.3.3 são apresentadas as micrografias do filme de SDC-42 depositados pela técnica de *spin-coating*. Observa-se que, as rachaduras são menores quando comparado com o filme obtido por *screen-printing*. Comparando-se

com as micrografias da Figura 5.3.1 e 5.3.2 conclui-se que o recobrimento por *spin-coating* tem espessura superior ($\sim 2\mu\text{m}$). Entretanto, da mesma forma que o filme obtido por *screen-printing*, é necessário aperfeiçoar a preparação do filme denso de SDC-42 para diminuir a possibilidade de contato do eletrodo com YSZ.

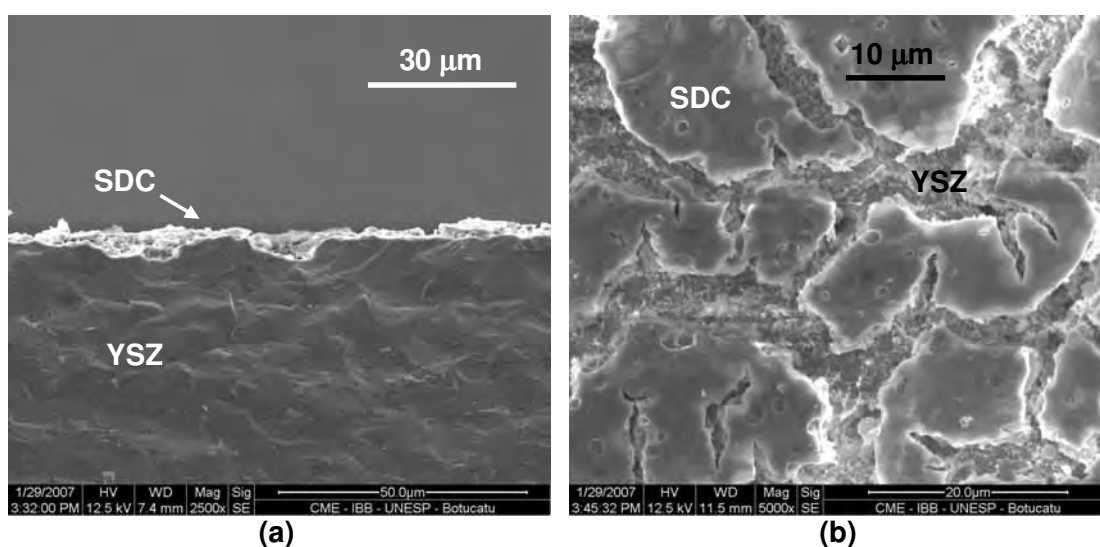


Figura 5.3.3 Micrografia do filme de SDC obtido por deposição de 2 camadas de SDC-42 sobre YSZ pela técnica de *spin-coating*: **(a)** seção transversal da camada (magnificação: 2500X); **(b)** superfície (magnificação: 5000X).

As técnicas utilizadas não proporcionam um recobrimento adequado do eletrólito. A retração parece ser a principal causa das rachaduras. Assim, adotou-se dois outros procedimentos para a preparação de novos filmes de SDC: num, aumentou-se o número de recobrimento; no outro, variou-se a concentração do SDC e emulsificante. Escolheu-se a técnica de *spin-coating* para os testes subseqüentes de aplicação da camada de SDC sobre os eletrólitos de YSZ.

A Figura 5.3.4 mostra o filme de SDC-42 obtido por deposição de mais uma camada de pasta precursora SDC-42 sobre as duas previamente depositadas e tratadas a 1150°C por 4h.

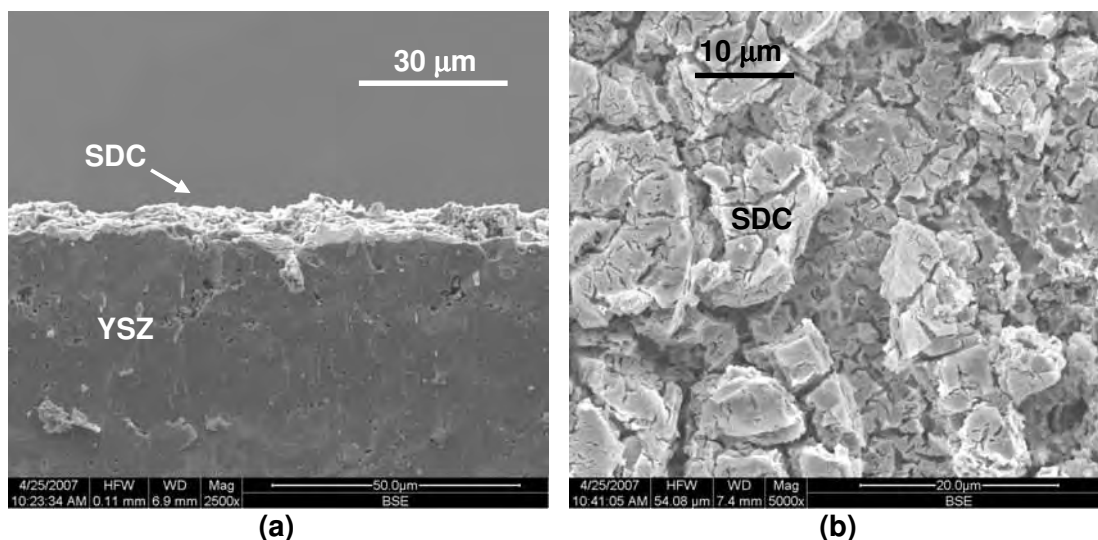


Figura 5.3.4 Micrografia do filme de SDC obtido com a deposição de 3 camadas de pasta precursora SDC-42 sobre YSZ pela técnica de *spin-coating* tratadas a 1150°C por 4h: **(a)** seção transversal da camada (magnificação: 2500X); **(b)** superfície (magnificação: 5000X).

Analisando a Figura 5.3.4 observa-se que a espessura da camada aumenta para cerca de 5 μm e que, apesar das rachaduras, o eletrólito não é mais aparente (comparar com a Figura 5.3.2). Para certificar-se da eficiência do recobrimento foi feita uma análise da composição da superfície por EDS. A Figura 5.3.5 mostra o espectro na qual foi identificada a presença de Zr e Y, que são os elementos que compõem o material do eletrólito. Isto pode ser um indício de que, mesmo após a deposição de três camadas, o recobrimento do eletrólito não tenha sido pleno. Considerou-se, no caso, que a penetração do feixe de elétrons no EDS varia de 1,5 a 3 μm, dependendo da energia de aceleração usada, que está na mesma ordem de grandeza que a espessura do filme.

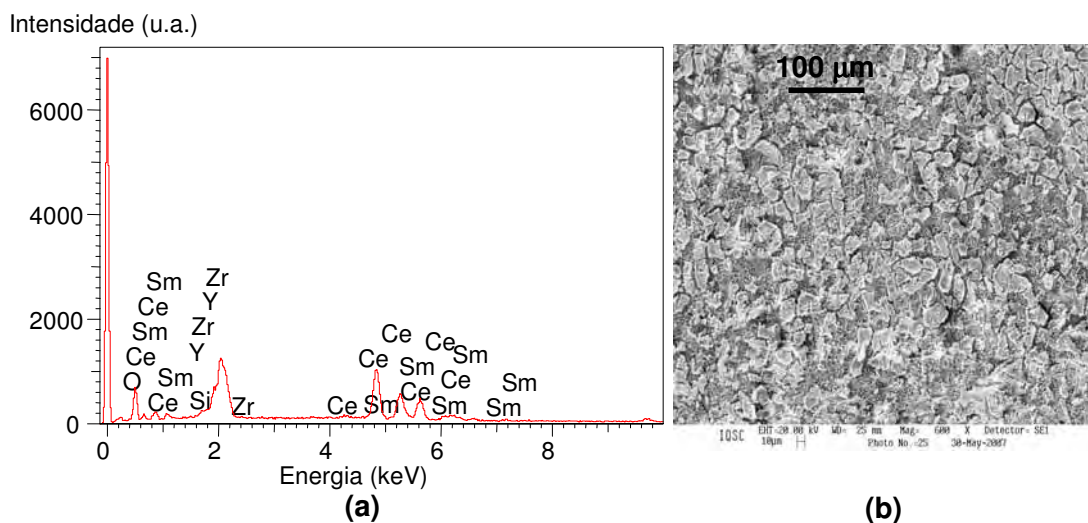


Figura 5.3.5 (a) Espectro obtido por EDX da superfície do filme de SDC obtido por deposição de 3 camadas de SDC-42 sobre YSZ pela técnica de *spin-coating* tratadas a 1150°C por 4h; **(b)** MEV da região analisada por EDS (magnificação: 600X).

Ainda com o intuito de melhorar o recobrimento do eletrólito foi sintetizada uma nova pasta de SDC (SDC-25) a qual foi depositada seguindo os mesmos procedimentos utilizados para a deposição da pasta SDC-42. A Figura 5.3.6 apresenta as micrografias do filme obtido. Analisando a Figura podemos observar que a camada depositada com a pasta SDC-25 apresentou-se mais compacta (menor quantidade de rachaduras) quando comparada às camadas depositadas com a pasta SDC-42 (Figuras 5.3.3 e 5.3.4). A espessura da camada foi ligeiramente menor (da ordem de 3μm). Embora o escopo do trabalho não seja a intercamada, sabe-se que a morfologia e a espessura da intercamada (filme) influenciam no desempenho eletroquímico. Assim, os testes eletroquímicos dos eletrodos foram realizados preparando os sobre filmes obtidos por deposição de ambas as pastas (SDC-42 e SDC-25).

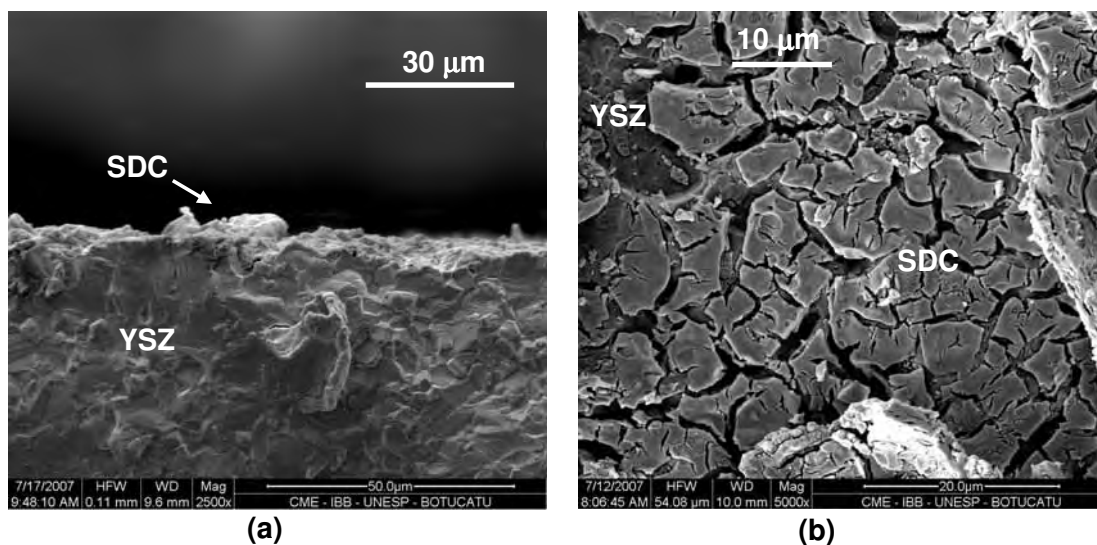


Figura 5.3.6 Micrografia do filme de SDC obtido com a deposição de 3 camadas de pasta precursora SDC-25 sobre YSZ pela técnica de *spin-coating* tratadas a 1150°C por 4h: **(a)** seção transversal da camada (magnificação: 2500X); **(b)** superfície (magnificação: 5000X).

5.3.2 Caracterização dos Eletrodos

A Figura 5.3.7 apresenta as micrografias do filme de LSF depositado, por *screen-printing*, sobre o eletrólito de YSZ contendo filme de SDC (2 camadas de SDC-42). A partir destas micrografias pode-se notar que o filme é poroso, necessário para promover a boa difusão dos gases no eletrodo. Sua espessura é da ordem de 40 µm, mostrando que a técnica promove boa aderência entre o eletrodo e o eletrólito. Através da densidade do LSF ($\rho=6,21\text{g/cm}^3$) estima-se que a porosidade do eletrodo é de 70%.

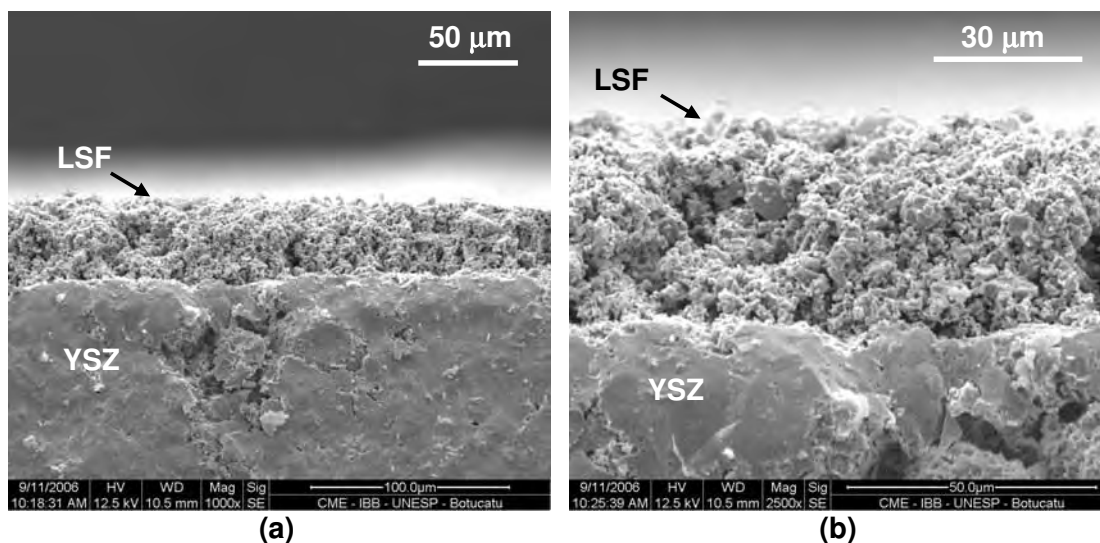


Figura 5.3.7 Seção transversal do eletrodo poroso de LSF (40 μm) depositado sobre YSZ por *screen-printing* e tratado a 1050°C: **(a)** magnificação de 1000x; **(b)** magnificação de 2500x.

As Figuras 5.3.8 e 5.3.9 apresentam respectivamente as micrografias dos eletrodos dos sistemas LSC e LSF8C2 depositado sobre YSZ contendo 2 camadas de SC-42. A partir das micrografias pode-se observar que os eletrodos apresentam-se mais densos e sinterizados em comparação ao sistema LSF. A espessura dos eletrodos é menor para ambos os sistemas, sendo estimada em aproximadamente 12 μm. A baixa porosidade (da ordem de 40% para ambos os sistemas) é um fator que pode influenciar o desempenho eletroquímico, como será discutido na seção 5.4.

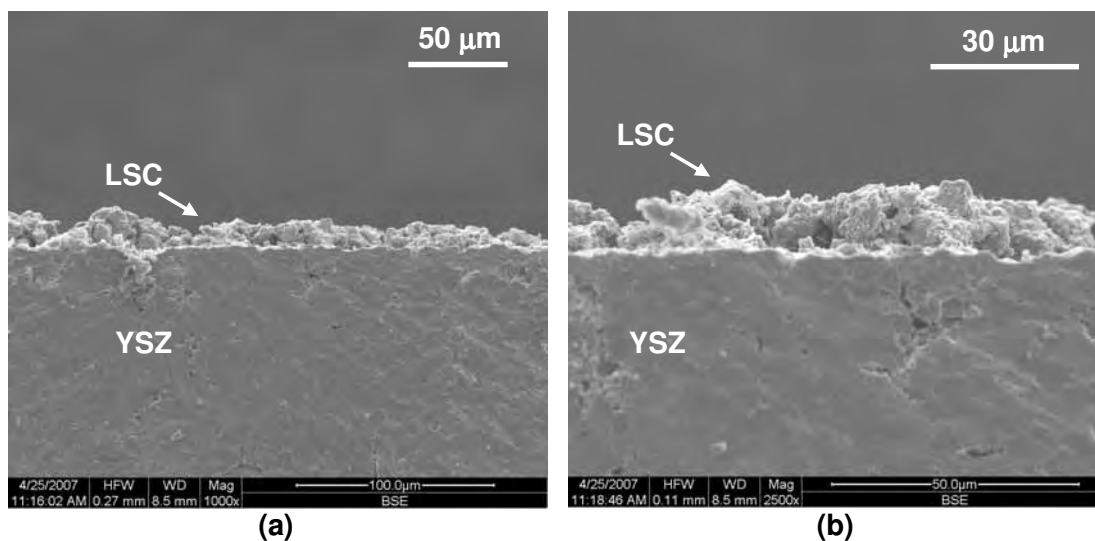


Figura 5.3.8 Seção transversal do eletrodo poroso de LSC (12 μm) depositado sobre YSZ por *screen-printing* e tratado a 1050°C: **(a)** magnificação de 1000x; **(b)** magnificação de 2500x.

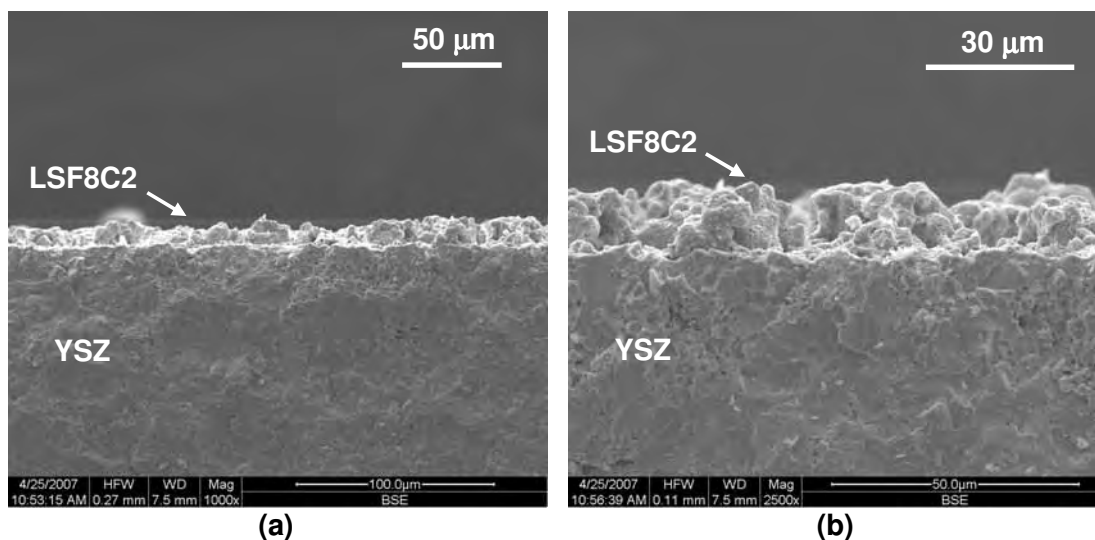


Figura 5.3.9 Seção transversal do eletrodo poroso de LSF8C2 (12 μm) depositado sobre YSZ por *screen-printing* e tratado a 1050°C: **(a)** magnificação de 1000x; **(b)** magnificação de 2500x.

Para o sistema LSF8C2 depositado sobre o eletrólito revestido com a intercamada de SDC-25 observa-se, por análise da Figura 5.3.10, que o eletrodo mostrou-se mais poroso devido à menor temperatura de calcinação do referido

eletrodo. O aumento observado na porosidade (estimada em ~60%) propicia um aumento da área superficial (região ativa) podendo-se esperar teoricamente um melhor desempenho para este eletrodo frente aos que apresentaram menor área superficial. A espessura do eletrodo foi estimada em 16 μm .

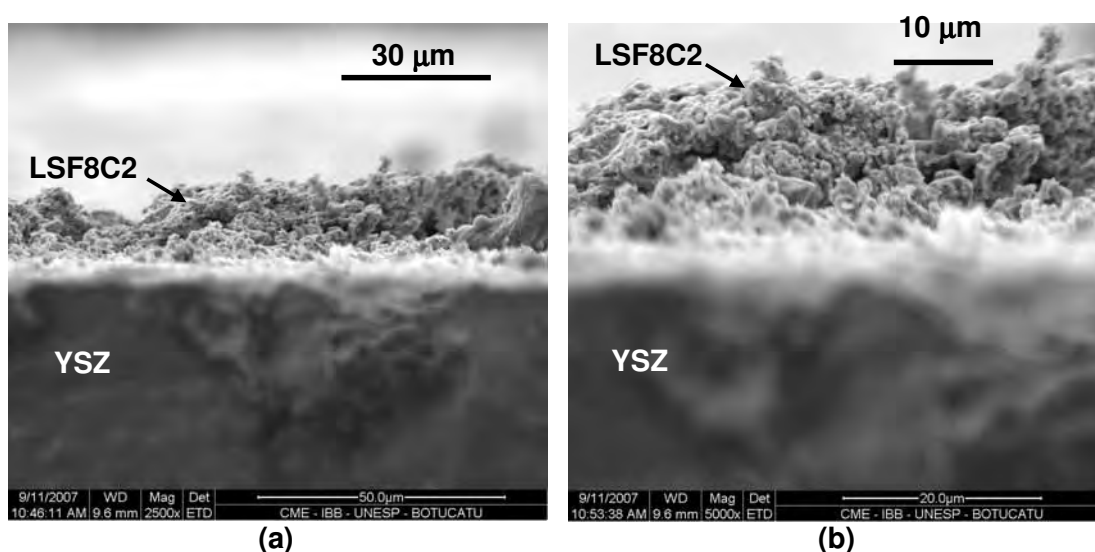


Figura 5.3.10 Seção transversal do eletrodo poroso de LSF8C2-SDC-25 (12 μm) depositado sobre YSZ por *screen-printing* e tratado a 1050 $^{\circ}\text{C}$: (a) magnificação de 2500x; (b) magnificação de 5000x.

Conforme foi comentado anteriormente, esses eletrodos foram submetidos à análise estequiométrica por EDS. Os resultados constam na Tabela 5.3.1 e é a média de 3 medidas sendo que em cada medida permaneceu por 1 min para a contagem de sinais. A magnificação utilizada foi de 600 vezes. A partir deles pode-se observar que o sistema LSF ($y=1$) exibe menor desvio na composição comparado aos demais. Um dos fatores que pode ter contribuído para o desvio é a volatilização do cobalto. O controle da atmosfera durante o tratamento térmico das

amostras contendo cobalto é importante, contudo será proposto em trabalhos futuros. Como a composição nominal escolhida no sítio A da perovskita (0,6 de La e 0,4 de Sr) é a que apresenta melhor desempenho [15,19,28,40,47-48], a deficiência em lantânio observada principalmente nos sistemas contendo cobalto pode influenciar nos resultados da caracterização eletroquímica, aliado ao fato desses sistemas apresentarem menor porosidade.

Tabela 5.3.1. Análise da Composição Estequiométrica do sistema $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ por EDS

Composição Nominal	Índice Estequiométrico			
	La	Sr	Fe	Co
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	0,544	0,392	1,064	-
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,438	0,432	0,894	0,236
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	0,538	0,373	0,584	0,505
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	0,492	0,626	-	0,882

5.4 Caracterização Eletroquímica

O desempenho eletródico frente à reação de redução do oxigênio (RRO) sobre LSF, LSF8C2 e LSC foi avaliado mediante levantamento de curvas de polarização e espectroscopia de impedância com o sistema $\text{H}_{2(g)}|\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{SDC-42}|\text{LSF}|\text{O}_{2(g)}$ ($P_{\text{O}_2}=0,21\text{atm}$). As medidas foram realizadas alimentando-se o cátodo somente com ar sintético.

A Figura 5.4.1 apresenta o desempenho eletródico de LSF, utilizando o eletrólito comercial, no intervalo de temperaturas de 700 a 950°C. As curvas não

estão corrigidas com a queda ôhmica. A cinética sobre LSF apresenta as seguintes características: (i) em baixa densidade de corrente, menor que $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ no caso de 950°C , a RRO está sob regime de transferência de carga e o potencial desvia pouco em relação ao potencial de circuito aberto (OCP). Neste intervalo, a cinética é determinada pela polarização necessária para a ativação da reação; (ii) na região onde a densidade de corrente é alta (maior que $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a RRO a 950°C) pequeno incremento na corrente é obtido as custas de um aumento substancial do sobrepotencial. Neste intervalo de potencial, a contribuição da polarização por concentração [insuficiência da(s) espécie(s) reagente(s) no eletrodo] predomina e (iii) uma região intermediária, em que a cinética é controlada tanto pela polarização devido à ativação como concentração. Observa-se que quando a temperatura é reduzida, a curva se desloca para regiões de densidade de corrente menor.

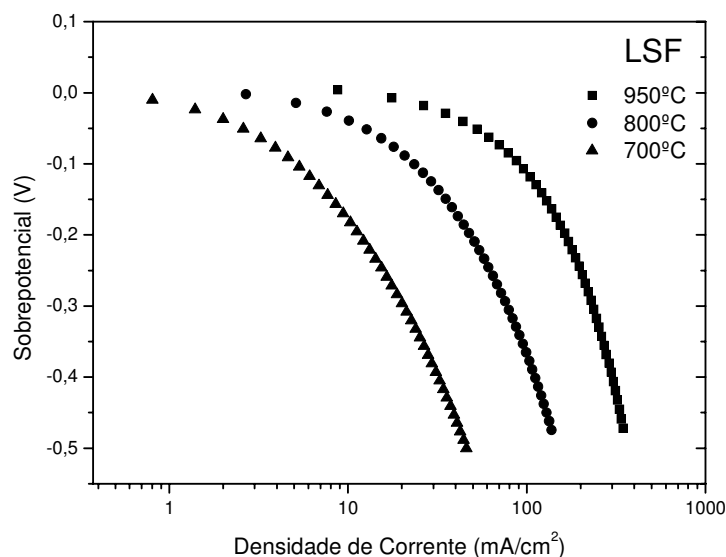


Figura 5.4.1 Curva de polarização, sem correção de queda ôhmica, da RRO sobre o eletrodo de LSF, depositado sobre eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).

Tanto a polarização em consequência da ativação como concentração depende essencialmente do eletrodo, ou seja, da sua atividade e propriedades estruturais [estrutura química, propriedades intrínsecas e extrínsecas (texturais) como área superficial, distribuição de poros etc]. Além dessas, existe a polarização por resistência, ou polarização ôhmica, que se deve às contribuições resistivas (condutividade elétrica) do eletrodo, eletrólito, interfaces e contatos elétricos.

Para avaliar a polarização do eletrodo é necessário determinar a contribuição da polarização ôhmica que é feita através dos valores de R_s (soma das resistências do eletrodo, eletrólito, interfaces e contatos elétricos). Estes por sua vez são determinados pelas medidas de impedância, realizadas sob mesmas condições da curva de polarização, ou seja, determinados para todos os valores de potenciais praticados na curva de polarização. Os valores de R_s foram determinados pelo ajuste (*fitting*) do espectro do circuito elétrico equivalente proposto (Figura 5.4.2), ao espectro obtido experimentalmente. Foram testados circuitos com diferentes combinações de elementos, mas o arranjo que apresentou menores erros percentuais de ajuste foi aquele apresentado na Figura 5.4.2. Os cálculos foram realizados 100 vezes para garantir uma maior precisão nos resultados utilizando como parâmetro de ajuste o módulo da impedância obtido experimentalmente. O erro percentual médio cometido na determinação dos valores de R_s foi menor que 2% para todos os sistemas estudados. O elemento CPE (*Constant Phase Element*) tem propriedades que se assemelham a um capacitor. No ANEXO D consta uma breve explicação dos principais elementos de circuito. Discutir-se-á inicialmente a curva de polarização livre da influência de queda ôhmica e, posteriormente, sobre outros resultados da espectroscopia de impedância.

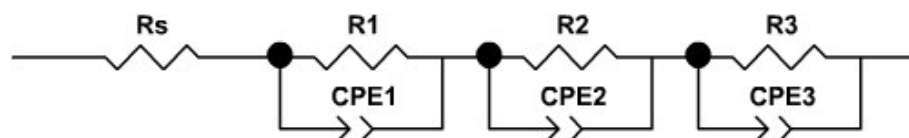


Figura 5.4.2 Circuito equivalente utilizado no ajuste das curvas experimentais de impedância.

A Figura 5.4.3 apresenta a relação potencial *versus* densidade de corrente da RRO a 950°C para os sistemas LSF, LSF8C2 e LSC após correção de queda ôhmica. Nota-se que o aumento do teor de ferro no sistema melhora o desempenho do cátodo. Entretanto, o intervalo em que a polarização devido à ativação determina a cinética da reação de redução do oxigênio é ainda pequeno, e a contribuição da polarização por concentração predomina em correntes tão baixas quanto 50 mA.cm⁻².

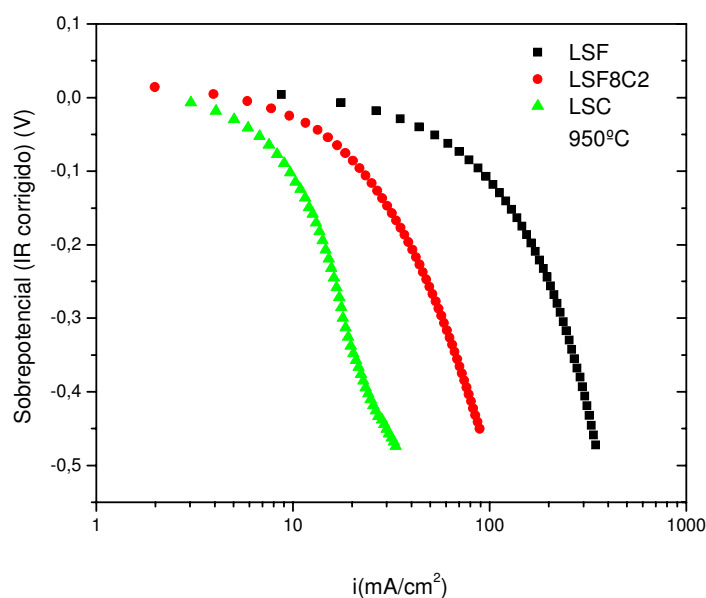


Figura 5.4.3 Curva de polarização, obtida a 950°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF, LSF8C2 e LSC depositados sobre eletrólito de YSZ contendo intercâmara de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).

Os melhores resultados apresentados pelos sistemas com maior quantidade de ferro podem ser explicados com base nos resultados de MEV e DRX. As micrografias (Figuras 5.3.7, 5.3.8 e 5.3.9) revelam que os eletrodos de LSF8C2 e LSC apresentam menor porosidade (mais densos) proporcionando menor espessura ($\sim 12\mu\text{m}$) que o LSF ($\sim 40\mu\text{m}$). Isso diminui a extensão da zona tripla, que é a região ativa do eletrodo onde o oxigênio pode ser reduzido a O^{2-} . Como consequência, um maior sobrepotencial (desvio em relação ao potencial de circuito aberto) com a corrente é observado. As rachaduras da intercamada de SDC-42 observados na micrografia da Figura 5.3.3 também devem ter contribuído na polarização, pois através delas o eletrodo pode reagir com o eletrólito e formar fases resistivas na interface. A princípio, a contribuição dessa resistência faz parte da polarização ôhmica e é subtraída na correção de queda ôhmica. Entretanto, as espécies que são transportadas através dessa interface podem também produzir a polarização do eletrodo, conforme reportada na literatura [19].

Quanto aos resultados de DRX, observa-se que os sistemas que contêm maior quantidade em ferro são os que apresentaram menor quantidade de fases secundárias. Assim, espera-se uma menor contribuição de polarização devido a essas fases. Por outro lado, a concentração dessas fases que é pequena mesmo para LSF8C2 e LSC, quando eram submetidos à temperatura de 1050°C pode ser maior uma vez que foi submetida à 1200°C por 5 min.

Outro fator que pode influenciar nos resultados é a composição estequiométrica da perovskita. Analisando os resultados de EDS (Tabela 5.3.1) verifica-se que o sistema LSF exibe menor desvio na composição quando comparado aos demais (LSF8C2 e LSC), sendo que os resultados de DRX também concordam com os do EDS. Sendo a composição nominal da perovskita no sítio A,

de 0,6 de La e 0,4 de Sr, a mais indicada para a confecção de cátodos de SOFC [15,19,28,40,47-48] os desvios na estequiometria observados principalmente nos sistemas contendo cobalto podem influenciar na polarização.

As Figuras 5.4.4 e 5.4.5 apresentam as curvas de polarização corrigida da RRO para os sistemas LSF, LSF8C2 operando em temperaturas de 800 e 700°C respectivamente. As mesmas observações feitas para a Figura anterior são aqui válidas.

O controle da estequiometria e da interface é importante, mas o principal problema está na sinterização. É necessário maximizar a área superficial e otimizar distribuição da porosidade do eletrodo para que a etapa de difusão de gases reagentes, e outras que promovam a polarização devido à concentração de espécies reagentes, e a área disponível para a ativação da reação não comprometam o desempenho do eletrodo.

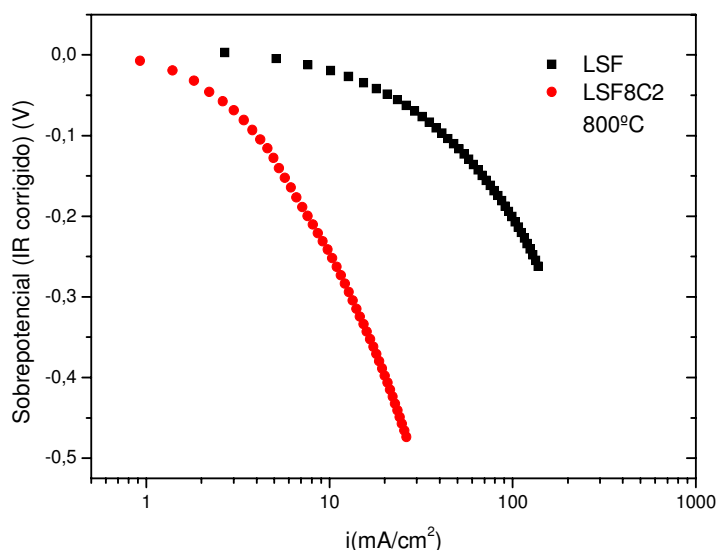


Figura 5.4.4 Curva de polarização, obtida a 800°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF e LSF8C2, depositados sobre eletrólito de YSZ contendo intercâmara de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).

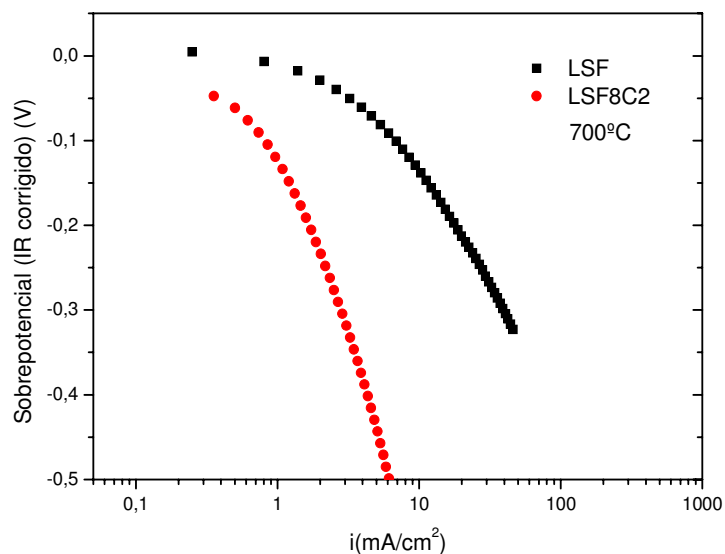


Figura 5.4.5 Curva de polarização, obtida a 700°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF e LSF8C2, depositados sobre eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (preparada com 2 camadas de SDC-42).

Testes com eletrodos preparados sobre o filme de SDC-42 obtido por deposição de três camadas da pasta precursora foram realizados, porém não foi possível extrair a curva de polarização devido à problemas de montagem do sistema de medidas eletroquímicas (alinhamento dos tubos de alumina que prendem a cela unitária).

Para avaliar a influência da intercamada e das possíveis reações na interface eletrodo/eletrólito, foi realizada uma nova medida utilizando a camada de SCD-25. A Figura 5.4.6 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização para o sistema LSF8C2 com as camadas SDC-42 e SDC-25 operando em 950°C.

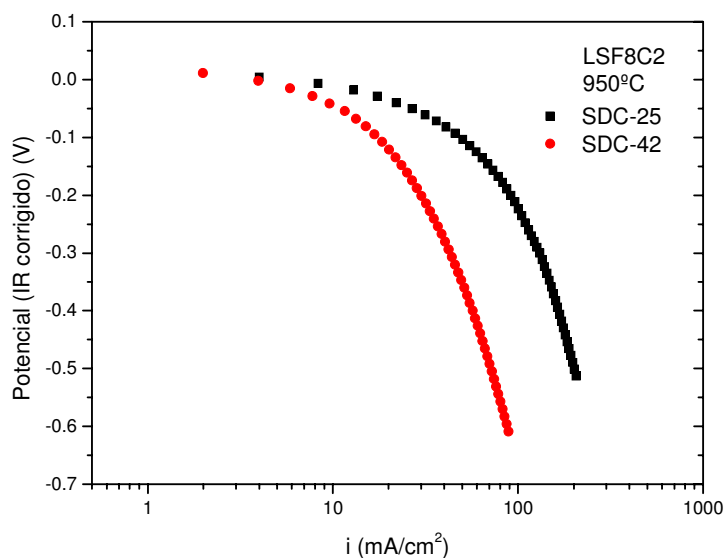


Figura 5.4.6 Comparação entre curvas de polarização, obtidas a 950°C, com correção de queda ôhmica da RRO para o sistema LSF8C2 utilizando precursor de intercadas SDC em diferente concentração: SDC-42 (2 camadas) e SDC-25 (3 camadas).

Nota-se que a utilização da intercama SDC-25 propiciou uma menor polarização do eletrodo (Figura 5.4.6). Provavelmente isso se deve ao aumento da área superficial (região ativa) e porosidade obtidos com a diminuição da temperatura de calcinação do eletrodo. Com a menor temperatura de calcinação houve também uma diminuição nas reações na interface eletrodo/eletrólito reduzindo assim a possibilidade da formação de fases resistivas. A diminuição nas reações pode ser explicada também pela menor quantidade de rachaduras apresentadas por esta intercama (comparar Figura 5.3.3 e Figura 5.3.6).

Em seguida apresentar-se-á os resultados da espectroscopia de impedância. A Figura 5.4.7 apresenta um exemplo de espectro de impedância (sistema LSF8C2) juntamente com espectro obtido do ajuste com o circuito apresentado na Figura 5.4.2. É possível identificar três semicírculos

descentralizados (achatados). Esses semicírculos podem ser atribuídos a diferentes processos que produzem a polarização dos eletrodos. Associa-se o semicírculo de altas frequências ($R_1//CPE_1$) ao transporte de espécies eletroativas no *bulk* do material eletródico. O segundo semicírculo ($R_2//CPE_2$), observado em frequências intermediárias, está relacionado à condução iônica intergrãos ou no contorno de grão [49] do material eletródico. O terceiro semicírculo (baixas frequências) está relacionado às reações no eletrodo [45,49]. A resistência em série R_s é a soma das resistências atribuídas ao eletrólito, eletrodos, interfaces e contatos elétricos já discutidos anteriormente. Apresenta-se inicialmente os valores (extraídos do espectro mostrado na Figura 5.4.8) de R_s obtidos para diferentes eletrodos à 950°C (Tabela 5.4.1).

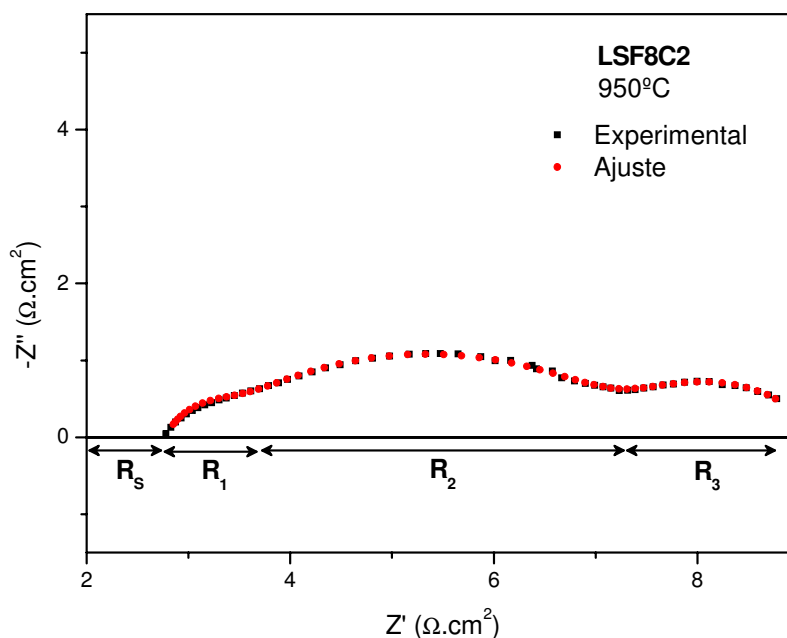


Figura 5.4.7 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 operando a 950°C e a um potencial de -0,089V vs eletrodo de referência de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito equivalente da Figura 5.4.2.

Tabela 5.4.1 Componente resistivo da RRO (R_s) do eletrodo de oxigênio de LSF, LSF8C2 e LSC, depositado sobre o eletrólito de YSZ contendo intercamada de SDC (2 deposições de SDC-42), determinado por espectroscopia de impedância.

Amostras	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)*		
	950°C	800°C	700°C
LSF	1,16 - 1,27	2,56 - 3,01	6,30 - 6,67
LSF8C2	2,70 - 2,79	6,93 - 7,53	13,3 - 14,49
LSC	2,99 - 4,53	-	-

* Os valores de resistência apresentados são os valores máximos e mínimos obtidos pelo *fitting* do espectro de impedância obtidos no intervalo de potencial de 0mV a -700mV.

Cabe comentar que quando cátodos com diferentes teores de ferro são testados, o eletrólito, ânodo, interface (entre eletrólito e intercamada de SDC) e contatos são os mesmos. Assim, o aumento no valor de R_s se deve ao cátodo e interfaces envolvendo o cátodo (cátodo/intercamada, cátodo/eletrólito e cátodo/coletor de corrente de ouro). Analisando os dados da Tabela 5.4.1 (Figuras 5.4.8, 5.4.11 e 5.4.14) pode-se dizer que o aumento na quantidade de ferro no sistema diminuiu drasticamente a resistência desse eletrodo. Por outro lado, no caso das LSF8C2 e LSC, é possível que as reações com o eletrólito estejam acontecendo já que a camada de SDC-42 apresenta rachaduras. Essas reações acarretam na formação de fases resistivas como SrZrO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e Co_3O_4 [33]. Como pode ser observado na Tabela 5.4.1, os valores de R_s variam com o potencial por duas razões: na primeira, a condutividade do eletrodo pode variar com a pressão parcial de oxigênio, que por sua vez varia com a corrente; na outra, ânodo e cátodo podem não estar simétricos nas faces do eletrólito e a diminuição no potencial aplicado pode gerar distorções nas linhas do campo elétrico de modo que a resposta potencial *versus* corrente sofre variações.

Com relação aos valores de R_s do sistema LSF8C2, foi obtido também sobre a intercamada SDC-25 (Tabela 5.4.2). Tais valores são comparáveis aos

obtidos com aquela utilizando a intercamada SDC-42, sendo ligeiramente menor provavelmente devido à menor espessura e menor temperatura de calcinação do eletrodo que diminui as reações entre eletrodo e eletrólito além de produzir menor quantidade de fases secundárias e flutuações composicionais da fase perovskita.

Tabela 5.4.2 Comparação do componente resistivo (R_s) do sistema LSF8C2 depositado sobre intercamadas diferentes: SDC-42 e SDC-25, operando a 950°C sob regime de redução de oxigênio.

Amostra	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)* (950°C)	
	SDC-42	SDC-25
LSF8C2	2,70 – 2,79	2,33 – 2,58

* Os valores de resistência apresentados são os valores máximos e mínimos obtidos pelo *fitting* do espectro de impedância obtidos no intervalo de potencial de 0mV a -700mV.

As Figuras 5.4.8, 5.4.9 e 5.4.10 apresentam os resultados de espectroscopia de impedância em função do potencial para o sistema LSF em temperaturas de 950°C, 800°C e 700°C. Na Figura 5.4.8 observa-se que os três semicírculos têm tamanhos semelhantes indicando que os fenômenos correspondentes à cada um contribuem de forma comparável para a polarização do eletrodo. O semicírculo que correspondente ao componente $R_3//CPE_3$ (baixas frequências) é aquele que sofre maior influência do potencial, seguida de $R_2//CPE_2$. Com relação ao $R_3//CPE_3$, no intervalo de potencial de zero até -59mV observa-se uma diminuição do valor de R_3 , o que significa que a etapa da reação em que envolve a transferência de carga pode ser a etapa determinante de velocidade e que a resistência associada a esse processo diminui com a redução do potencial. Para valores de potencial menores ($E < -149\text{mV}$) ocorre um efeito contrário, ou seja, há um aumento no valor de R_3 . Isso provavelmente se deve ao esgotamento de

oxigênio na superfície do eletrodo, polarizando-o. Em potenciais menores que -270mV, essa etapa passa a ser determinante na velocidade da reação eletródica devido à redução de outras contribuições (R_1 e R_2) com o potencial. A polarização por concentração em potenciais abaixo de -149mV pode ser verificada também pela curva de polarização. Com relação ao $R_2//CPE_2$, ela diminui com a redução do potencial. Significa que a condução iônica intergrão ou a resistência no contorno de grão sofre uma melhora com a diminuição do potencial. Há pouca influência da velocidade de transporte de espécies ativas no *bulk* com o potencial ($R_1//CPE_1$).

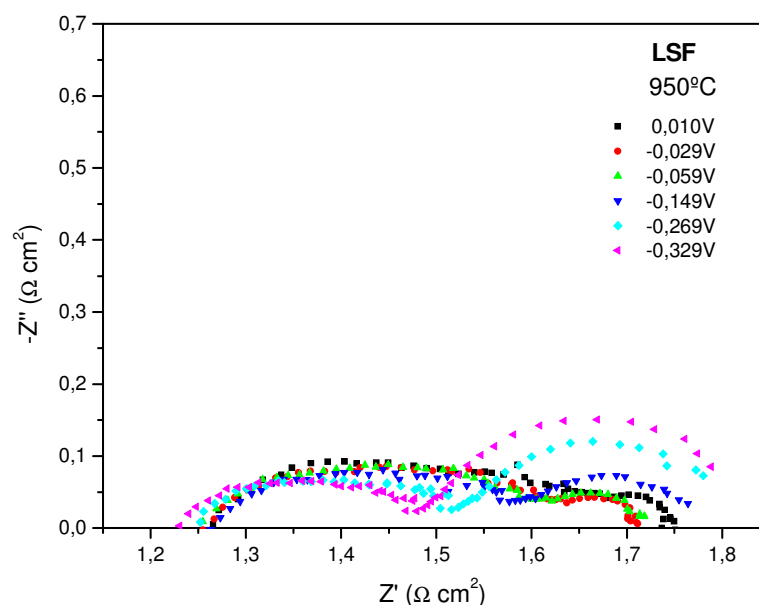


Figura 5.4.8 Espectro de impedância da RRO sobre LSF utilizando a intercamada SDC-42, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

Nas Figuras 5.4.9 e 5.4.10, que se trata de espectros obtidos com LSF em temperaturas de 800°C e 700°C, observa-se que o semicírculo de maior contribuição

na impedância total é o de frequências intermediárias (R_2) sendo também o componente mais sensível à variação do potencial. Diferentemente da amostra operando a 950°C, a condução iônica intergrão ou a resistência no contorno de grão no eletrodo determina a velocidade da RRO a 800°C e 700°C. Os mecanismos de RRO não são suficientes para explicar o aumento de R_2 com a redução do potencial observado em baixos sobrepotenciais ($-0,20V < E < 0V$). Abaixo de $-0,20V$, o R_2 diminui com a redução do potencial pelas mesmas razões que a 950°C. Aparentemente o R_1 varia pouco e o R_3 apresenta a mesma dependência que em 950°C com o potencial. Entretanto a sua contribuição na impedância total é menor que R_2 , sendo este a determinante.

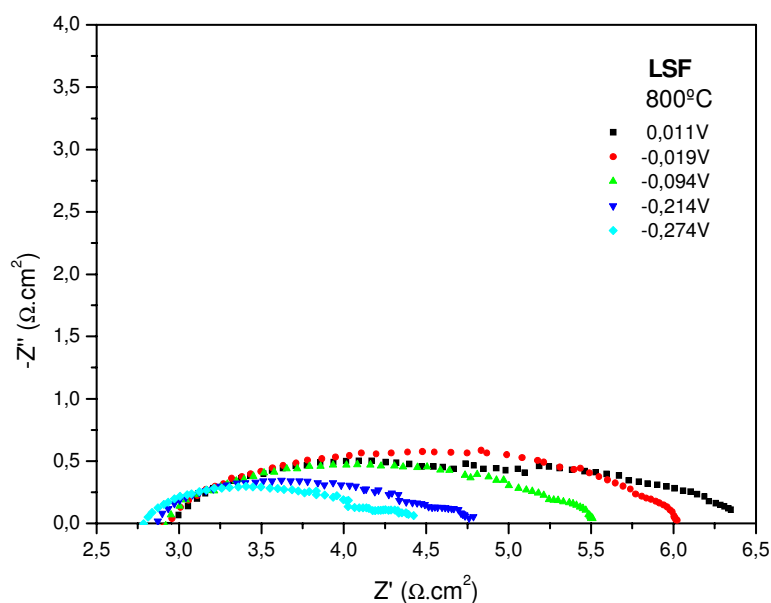


Figura 5.4.9 Espectro de impedância da RRO sobre LSF utilizando a intercâmara SDC-42, operando a 800°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

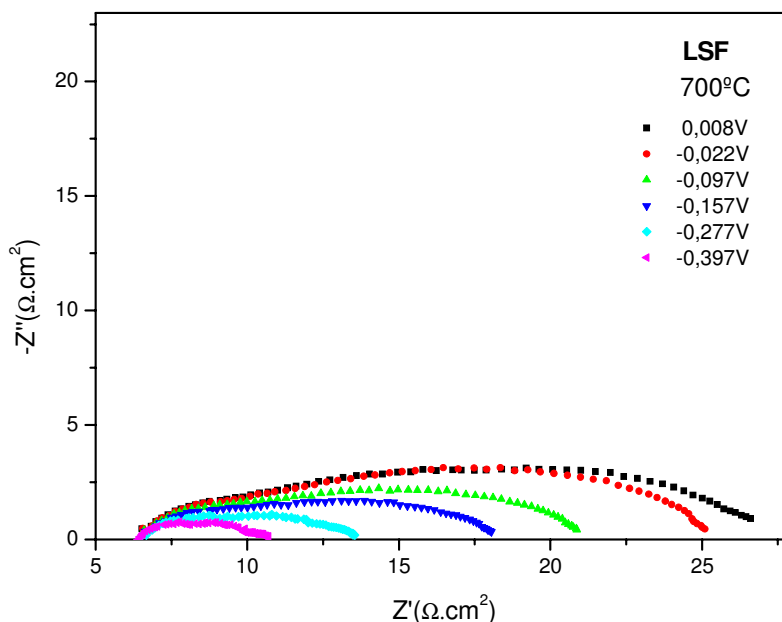


Figura 5.4.10 Espectro de impedância da RRO sobre LSF utilizando a intercâmara SDC-42, operando a 700°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

As Figuras 5.4.11, 5.4.12 e 5.4.13 são os resultados de espectroscopia de impedância em função do potencial aplicado para o sistema LSF8C2 nas temperaturas de 950°C, 800°C e 700°C. Tais medidas mostram que o semicírculo dominante no espectro é aquele localizado em frequências intermediárias (R_2) sendo que a 950°C R_3 e R_2 são comparáveis. Entretanto, R_2 aumenta com a redução do potencial até -0,089V (a 950°C). A partir desse potencial R_2 diminuiu com a redução de potencial. O comportamento repetiu para espectros obtidos a 800°C e 700°C bem como para espectros obtidos a 950°C para a amostra de LSC (Figura 5.4.14). A quantidade de resultados não é ainda suficiente para explicar o aumento inicial do R_2 com o potencial a não ser pela possibilidade de transição $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ que pode influenciar no transporte de carga intergrão ou no contorno de grão da perovskita com cobalto. A diminuição R_2 no intervalo de potencial mais negativo pode estar

associada à diminuição da resistência da interface grão-grão ou contorno de grão facilitada pela redução de potencial.

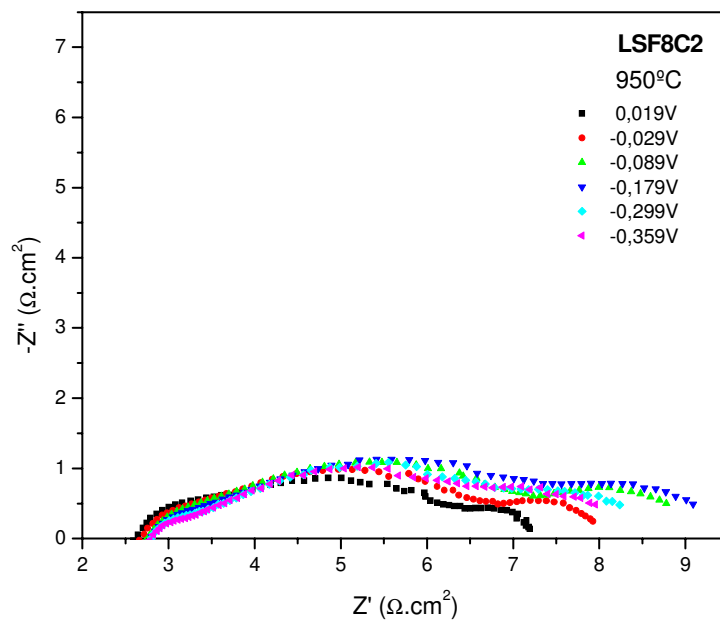


Figura 5.4.11 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercamada SDC-42, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

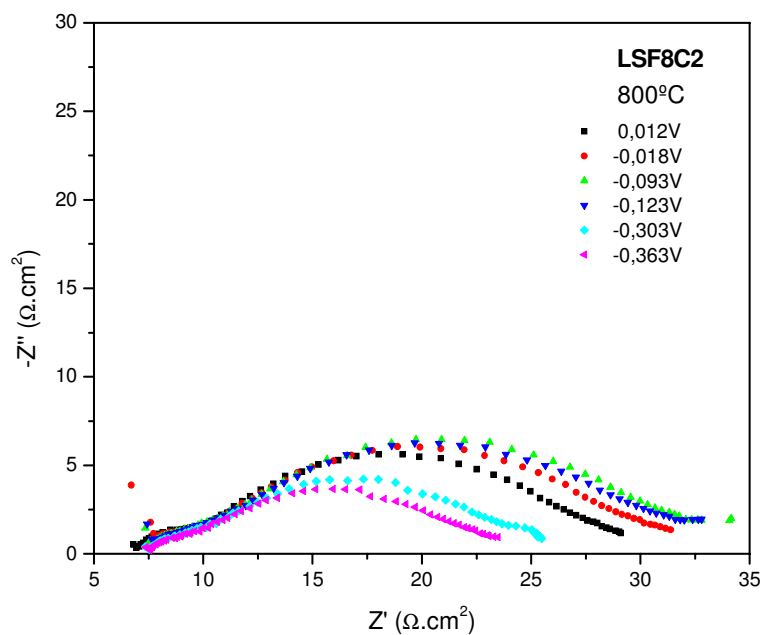


Figura 5.4.12 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercâmara SDC-42, operando a 800°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

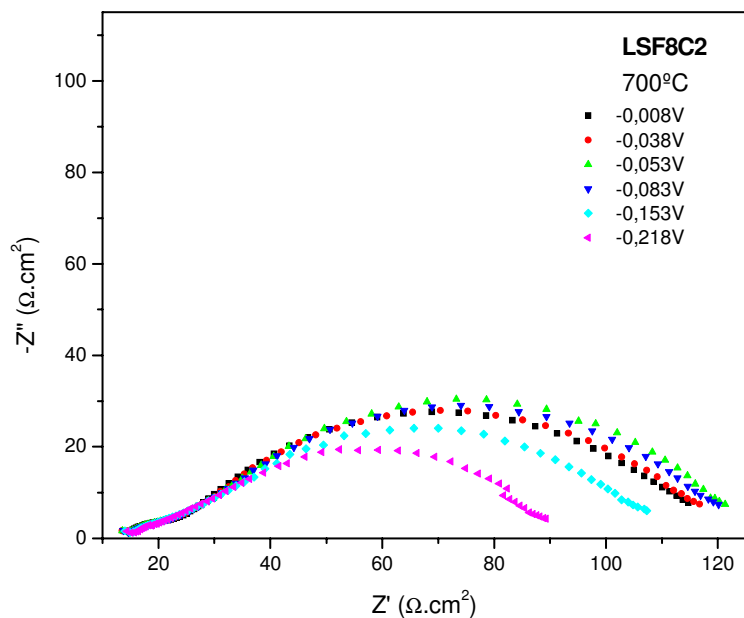


Figura 5.4.13 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercâmara SDC-42, operando a 700°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

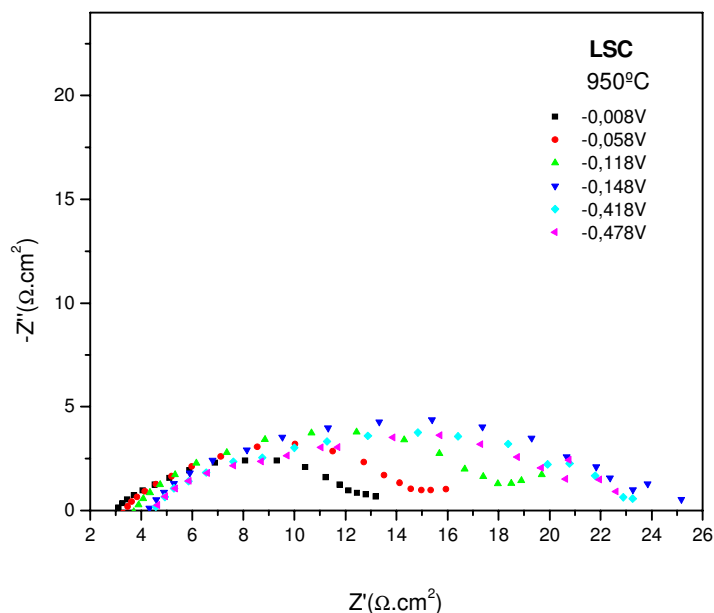


Figura 5.4.14 Espectro de impedância da RRO sobre LSC utilizando a intercamada SDC-42, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

A Figura 5.4.15 apresenta o espectro de impedância para o sistema LSF8C2 utilizando a intercamada de SDC-25 operando em 950°C. Analisando-se a Figura nota-se que: os valores de $R_1//CPE_1$, $R_2//CPE_2$ e $R_3//CPE_3$ são substancialmente menores que os obtidos com o mesmo eletrodo, depositado sobre a intercamada de SDC-42; os semicírculos são menos descentralizados (achatados) que os obtidos pelo eletrodo com intercamada de SDC-42. Isso indica que a redução da temperatura de calcinação do eletrodo promoveu maior área superficial e porosidade que foram determinantes para melhorar o desempenho do eletrodo. Tais propriedades também diminuem a inhomogeneidade de propriedades (condutividade etc) do eletrodo resultando em espectros menos achatados. Quanto à dependência com o potencial, sua diminuição provoca um aumento no tamanho do semicírculo que correspondente ao sub-circuito $R_3//CPE_3$ (baixas frequências) e ao mesmo tempo uma diminuição nos semicírculos correspondentes aos sub-circuitos $R_1//CPE_1$

e $R_2//CPE_2$. Conforme já foi comentado, para R_3 , isso se deve ao esgotamento de oxigênio na superfície do eletrodo. A soma R_1+R_2 diminui com a redução do potencial sendo que a diminuição do R_2 aparentemente é mais significativa, ou seja, a condução iônica no eletrodo ou a resistência no contorno de grão sofre uma melhora significativa com a diminuição do potencial.

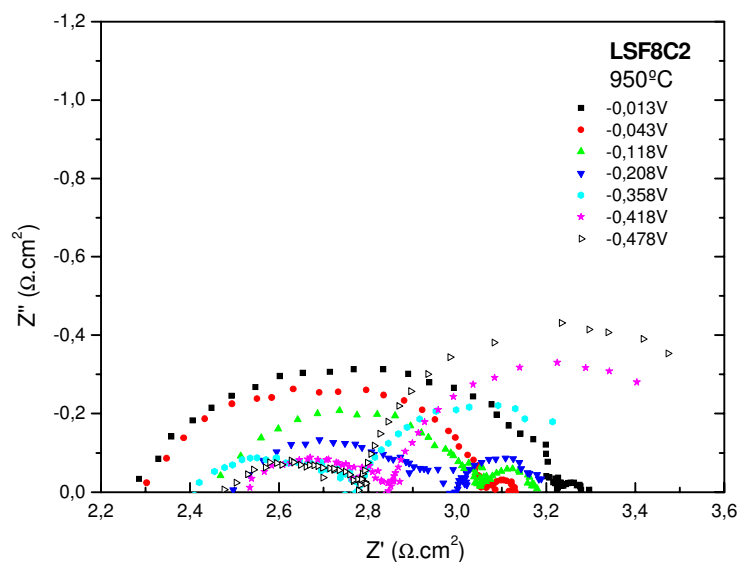


Figura 5.4.15 Espectro de impedância da RRO sobre LSF8C2 utilizando a intercâmara SDC-25, operando a 950°C em função do potencial vs RE de ar. Os dados do ajuste foram obtidos baseando-se no circuito da Figura 5.4.2.

Tentativas de medidas de polarização dos sistemas LSF, LSF8C2 e LSF depositados sobre eletrólitos confeccionados no IPEN foram realizadas. Entretanto, devido à instabilidade das medidas não foi possível obter resultados confiáveis. Apesar do valor encontrado para a densidade do YSZ_{IPEN} ($\rho=6,04 \text{ g.cm}^{-2}$) estar próximo à da literatura [50] a difusão dos componentes do eletrodo para o interior do eletrólito foi visível mesmo a olho nu, inviabilizando os resultados.

Assim pode-se concluir que o controle da microestrutura dos eletrodos (composição, área superficial, distribuição dos poros) é essencial já que mostrou ser um fator determinante na atividade do eletrodo proporcionando boa difusão de gases e melhorando a condução no *bulk* e no contorno de grão. De forma geral os resultados indicam a possibilidade e direção para se obter eletrodos de alta performance, pois o aumento da porosidade do eletrodo fez com que a resistência de polarização ($R_1+R_2+R_3$) diminuísse de aproximadamente $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Assim, se uma célula à combustível operasse com uma densidade de corrente de $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, espera-se que a polarização devida ao cátodo diminua de -600 mV para -200 mV utilizando o sistema LSF8C2/SDC-25. Além disso, há ainda a possibilidade de diminuir a polarização relativa à resistência ôhmica otimizando a interface sendo que para isso é necessário conciliar a boa aderência da intercamada e do eletrodo com o eletrólito sem ocasionar reações nas interfaces.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

O método dos precursores poliméricos é adequado para a síntese de perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$. A quantidade dessa fase depende da temperatura de calcinação.

O refinamento estrutural e a análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld mostram que a partir de 700°C amostras monofásicas (R-3cH: hexagonal) são obtidas principalmente com aquelas contendo maior quantidade de ferro (LSF e LSF8C2). Com o aumento da quantidade de cobalto no sistema (LSF5C5 e LSC) a fase principal de perovskita apresenta simetria R-3cR (romboédrica) sendo identificadas pequenas quantidades de fase secundária (estroncianita).

A temperatura de calcinação de 1050°C leva à transformação de fases nos pós de R-3cH para R-3cR e ao aumento na quantidade de fase perovskita resultando em completa eliminação dos carbonatos. Formação de pequenas quantidades de fases secundárias, de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ para LSF e Co_2O_3 para as composições LSF5C5 e LSC, foi identificada.

A análise de MEV mostra que a técnica de *spin-coating* é mais eficiente na deposição da intercamada de SDC que a de *screen-printing*, e que o melhor recobrimento do eletrólito é obtido com a camada de SDC-25.

Os eletrodos obtidos por *screen-printing* apresentam espessura uniforme, com menor porosidade para os sistemas LSF8C2 e LSC em relação ao LSF e LSF8C2-SDC-25.

Melhor desempenho eletródico para a reação de redução de oxigênio foi observado com cátodos ricos em ferro, fato este atribuído à maior porosidade e área superficial.

Os fatores que contribuem na polarização do eletrodo são: transporte de espécies eletroativas no *bulk*, condução iônica intergrãos ou no contorno de grão e reações no eletrodo; as resistências do eletrodo e da intercamada contribuem na resistência ôhmica (R_s). Esses fatores dependem da composição sendo que são maiores para eletrodos com maior quantidade de cobalto. Deste modo, o eletrodo do sistema LSF é indicado para a confecção de cátodos de células à combustível de óxido sólido.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados mostraram que controlando-se não só a composição do material mas também o tamanho de partículas e porosidade pode-se reduzir substancialmente a polarização do eletrodo. Para isso a temperatura é um fator importante, mas a aderência a limita. Assim, é necessário realizar estudos mais aprofundados a cerca da intercamada de SDC como as condições de preparação da pasta, viscosidade, técnica de deposição, taxa de aquecimento/arrefecimento e temperatura de tratamento térmico que podem auxiliar no processamento adequado da intercamada. O estudo do processamento do eletrodo é igualmente importante.

Otimizar as condições para obter amostras monofásicas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ é igualmente importante bem como avaliar a influência de outras proporções de ferro e cobalto no sistema $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ buscando uma caracterização mais completa do material.

As medidas de polarização, espectroscopia de impedância e condutividade em atmosferas com diferentes pressões parciais de oxigênio (PO_2) é também importante para elucidar os mecanismos que influenciam a reação de redução de oxigênio (RRO), pois com isso pode-se reduzir a polarização necessária para a ativação da reação. A dispersão de fases ativas (Pt, Ag e Pd) sobre o eletrodo analisando sua influência na cinética da RRO é uma dessas tentativas

Paralelamente, realizar novas tentativas de confecção de células e medidas eletroquímicas com o eletrólito produzido no IPEN é uma tentativa válida para obter uma célula com matéria prima brasileira.

8 REFERÊNCIAS

- [1] GOMES, E. H. **Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. 1ed. Curitiba: Brasil H₂ Fuel Cell Energy, 2005.
- [2] Chum, H.; **Programa Brasileiro de Células a Combustível**. (2002). Disponível em: <http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_energ/documentos/ct-energ01prog_cel_combustivel.pdf> Acesso em: 02 mai. 2006.
- [3] EG&G Technical Services, Inc.; **Fuel Cell Handbook**. 7ed. Morgantown (2004)
- [4] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981-6000, ago. 2003.
- [5] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- [6] BADWAL, S. P. S.; FOGER K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, **Ceramics International**, v.22, p. 257-265, 1996.
- [7] SONG, C.; Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, **Catalysis Today**, v. 77 p. 17-49, 2002.
- [8] TICIANELLI, E. D.; GONZALES, E. R.; **Eletroquímica Princípios e Aplicações**, 2 ed. São Paulo: EDUSP, 2005.
- [9] SAEKI, M. J. **Desenvolvimento de Eletrodos Tipo Reforma - Interna para Células à Combustível de Eletrólito Sólido Operando em Médias Temperaturas**. Tese (Doutorado em Físico-Química), USP- São Carlos, São Paulo, 1993.
- [10] MAI, A.; HAANAPPEL, V.A.C.; UHLENBRUCK, S.; TIETZ, F.; STOVER, D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition. **Solid State Ionics**, v.176, p.1341 - 1350, 2005.
- [11] KEEGAN, C.W.; COOPER, J.S.; Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, **Journal of Powder Sources**, v.140, p. 280-296, 2005.
- [12] MURATA, K.; FUKUI, T.; ABEB, H.; NAITO, M.; NOGI, K.; Morphology control of La(Sr)Fe(Co)O_{3- δ} cathodes for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 257 - 261, 2005.
- [13] INAGAKI, T.; MIURA, K.; YOSHIDA, H.; MARIC, R.; OHARA, S.; ZHANG, X.; MUKAI K.; FUKUI T.; High-performance electrodes for reduced temperature solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte II. LaSr/CoO cathode, **Journal of Power Sources**, v.86, p. 347- 351, 2000.

- [14] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R.; *Materiais Cerâmicos para Células a Combustível*, **Cerâmica**, v. 50, p. 275 -290, 2004.
- [15] ZHANG, J.; JIA, Y.; GAO, H.; HEA, T.; Liu, J.; Composite cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3\text{-Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}\text{-Ag}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v.395, p. 322–325, 2005.
- [16] SIMNER, S. P.; ANDERSON, M. D.; PEDERSON, L. R.; STEVENSON J. W.; Performance Variability of La(Sr)FeO₃ SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors **Journal of The Electrochemical Society**, v.152 (9) p. A1851-A1859, 2005.
- [17] FIGUEIREDO, F.M.; MARQUES, F.M.B.; FRADE, J.R.; Electrochemical permeability of LaSrCoO materials. **Solid State Ionics**, v. 111, p. 273–281, 1998.
- [18] TANIGUCHI, I.; VAN LANDSCHOOT, R. C.; SCHOONMAN, J.; Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ thin films by electrostatic spray deposition, **Solid State Ionics**, v.156, p. 1- 13, 2003.
- [19] UCHIDA, H.; ARISAKA, S.; WATANABE, M.; High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells - La(Sr)CoO₃ cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte, **Electrochemical And Solid State Letters**, v.2 n.9, p. 428-430, 1999.
- [20] AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F.M.S; MEDEIROS, M.E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações, **Química Nova**, v. 30, p. 189-197, 2007.
- [21] MAGUIRE, E.; GHARBAGE, B.; MARQUES F. M. B.; LABRINCHA, J. A.; Cathode materials for intermediate temperature SOFCs, **Solid State Ionics**, v.127, p. 329–335, 2000.
- [22] JIANG, S.P.; Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, v.124, p. 390–40, 2003.
- [23] ADLER, S. B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4791 - 4843, 2004.
- [24] HAANAPPEL, V. A. C.; MAI, A.; MERTENS, J.; Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM- or LSCF-type cathodes, **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2033-2037, 2006.
- [25] KAKINUMA, K.; MACHIDA, S.; HORIUCHI K.; HASUNUMA, S.; YAMAMURA H.; ATAKE, T.; Cathodic characteristics of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-\delta}$ (M=Co, Ni) for use in a solid oxide fuel cell with a $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})\text{InO}_{2.75}$ electrolyte, **Solid State Ionics**, v.177, p. 2159-2164, 2006.
- [26] PETITJEAN, M.; CABOCHE, G.; SIEBERT, E.; DESSEMOND, L.; DUFOUR L.C.; $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3\pm\delta}$ oxides for ITSOFC cathode materials? Electrical and

ionic transport properties, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2651-2654, 2005.

[27] XU, X.; XIA, C.; XIAO, G.; PENG, D.; Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes, **Solid State Ionics**, v. 176, p. 1513-1520, 2005.

[28] CO, A. C. **Oxygen Reduction Kinetics and Mechanism in High Temperatures Solid Oxide Fuel Cells**, Tese, University of Calgary, Alberta - Canadá, 2005.

[29] ADLER, S. B. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 143, No. 11, p.3554-3564, 1996.

[30] ADLER, S. B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, **Solid State Ionics**, Vol. 135, p. 603-612, 2000.

[31] ADLER, S. B. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes, **Solid State Ionics**, Vol. 111, p. 125-134, 1998.

[32] SIMNER S.P.; SHELTON J.P.; ANDERSON M.D.; STEVENSON J.W.; Interaction between $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ SOFC cathode and YSZ electrolyte, **Solid State Ionics**, v. 161 p. 11-18, 2003.

[33] SHIONO M.; KOBAYASHI K.; NGUYEN T. L.; HOSODA K.; KATO T.; OTA K.; DOKIYA M.; Effect of CeO_2 interlayer on ZrO_2 electrolyte/ $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ cathode for low-temperature SOFCs, **Solid State Ionics**, v. 170, p. 1-7, 2004.

[34] TSOGA A.; GUPTA A.; NAOUMIDIS A.; NIKOLOPOULOS P.; Gadolinia-Doped Ceria And Ytria Stabilized Zirconia Interfaces: Regarding Their Application For SOFC Technology, **Acta Mater.**, v. 48, p. 4709-4714, 2000.

[35] MAI A. HAANAPPEL V.A.C.; TIETZ F.; STÖVER D.; Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part II. Influence of the CGO interlayer, **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2103-2107, 2006.

[36] POPA, M.; KAKIHANA, M.; Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route, **Solid State Ionics**, v.151, p. 251-257, 2002.

[37] TAI, L. W.; LESSING, P. A.; Modified Resin Intermediate Processing Of Perovskite Powders .1. Optimization of Polymeric Precursors, **Journal Of Materials Research**, v.7 (2), p. 502-510, 1992.

[38] TAI, L. W.; LESSING, P. A.; Modified Resin - Intermediate Processing Of Perovskite Powders .1. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders, **Journal of Materials Research**, v.7 (2), p. 511-519, 1992.

[39] MINESHIGE, A.; IZUTSU, J.; NAKAMURA, M.; NIGAKI, K.; ABE, J.; KOBUNE, M.; FUJII, S.; YAZAWA T.; Introduction of A-site deficiency into

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ and its effect on structure and conductivity, **Solid State Ionics**, v.176, p.1145– 1149, 2005.

[40] LAZAR, D. R.R; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; BRESSIANI, A. H. A., PASCHOAL, J. O. A.; The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v.22. p. 2813-2820, 2002.

[41] Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density for Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, **American Society for Testing and Materials**, C 20-00, 2000.

[42] SUZUKI, S.; SAEKI, M. J.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; Development of the anode to lower the operating temperature of SOFC - Polarization of ceria based anode containing highly dispersed Ni. **69th meeting of Electrochemical Society of Japan**, April 3, (3K01) p. 293, 2002.

[43] RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 10, p. 65-71, 1969.

[44] YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411- an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **J. Appl. Cryst.**, v. 28, p. 366-367, 1995.

[45] FLORIO, D. Z.; Muccillo, R.; Esposito, V.; Bartolomeo, E. D.; Traversa, E.; Preparation and Electrochemical Characterization of Perovskite/YSZ Ceramic Films, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, p. A88-A92, 2005.

[46] TAI, L.W.; NASRALLAH, M.M.; ANDERSON, H.U.; SPARLIN, D.M.; SEHLIN, S.R.; Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, **Solid State Ionics**, v. 76, p. 259-271, 1995.

[47] TAI, L.W.; NASRALLAH, M.M.; ANDERSON, H.U.; SPARLIN, D.M.; SEHLIN, S.R.; Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, **Solid State Ionics**, v. 76, p. 273-283, 1995.

[48] KOSTOGLLOUDIS, G.C. ; FTIKOS, CH.; Properties of A-site-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides, **Solid State Ionics**, v. 126, p. 143-151, 1999.

[49] VLADIKOVA, D. conductivity Studies of solid oxide materials for electrical applications, **European Internet Centre for impedance Spectroscopy**, v1, p. L3-1 - L34, (2003).

[50] LAZAR, D. R.R, **Avaliação da Influência de Elementos Terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas em cerâmicas de zircônia-ítria**, Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear-Materiais) IPEN, São Paulo, 2002.

[51] PUREUR, P. **Estado Sólido**, Porto Alegre: UFRGS, 2001.

- [52] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**, Ceará: UFC, 2000. Disponível em: <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf> Acesso em 5 dez. 2006.
- [53] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R., **Elements of X-Ray Diffraction**, 3 ed. New Jersey, 2001.
- [54] SANTOS, C. P. **Aplicações do Método de Rietveld**, Araraquara. Disponível em: http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf > Acesso em 09 fev. 2006.
- [55] FANCIO, E. **Aplicação Do Método De Rietveld Para Análise Quantitativa De Fases Dos Polimorfos Da Zircônia Por Difração De Raios X**, Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. Dissertação (mestrado em Tecnologia Nuclear-Aplicações), São Pulo, 1999.
- [56] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**, Santa Catarina. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm > Acesso em: 13 dez. 2006
- [57] MACDONALD J. R.; **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**, Chapel Hill: A Wiley-Interscience Publication, 1976.
- [58] GABRIELLI, C. **Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis**, Place Jussieu, 1984.
- [59] SCRIBNER ASSOCIATES, Inc. **Zplot for Windows: Electrochemical Impedance Software Operating Manual**, v.2.8, Southern Pines, 2005.
- [60] RESEARCH SOLUTIONS & RESOURCES. The Constant Phase Element (CPE). Disponível em <http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm> > Acesso em 5 dez. 2006.

ANEXO A - Difração de Raios X

As distâncias interatômicas da maioria dos cristais são da ordem de 10^{-10} m (1Å). Assim, quando uma radiação com comprimento de onda desta ordem de grandeza incide sobre o cristal, um fenômeno de difração é produzido, pois nestas condições o cristal comporta-se como uma rede de difração tridimensional. Analisando-se a radiação difratada pode-se obter informações sobre sua estrutura. A radiação mais usada na cristalografia é a radiação eletromagnética denominada Raios X, de comprimento de onda de 1 nm a 0,1 nm. William Bragg e Max Von Laue foram os pioneiros na utilização desta radiação para a investigação da estrutura microscópica de cristais [51,52]. Isso foi no início do século XX. Hoje, a difração de raios X (DRX) tem sido utilizada rotineiramente como uma técnica imprescindível para caracterização de materiais, podendo-se obter através de seus dados uma variedade de informações, tais como análise quantitativa de fases, estrutura cristalina, grau de cristalinidade, entre outras, contribuindo para melhor entender a relação entre a estrutura e as propriedades dos materiais [51].

Raios X são produzidos quando uma partícula eletricamente carregada (usualmente elétrons) com alta energia cinética é rapidamente desacelerada. Quando esse elétron atinge o alvo, um elétron da camada K do átomo alvo é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja um buraco nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa a ocupar a camada K, liberando energia na forma de um fóton de raio X. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Quando os raios X provenientes do alvo são analisados, observa-se que eles são uma combinação de diferentes comprimentos de onda onde cada linha

refere-se à transição entre os níveis de energia formando o espectro característico do metal alvo [53]. A radiação $K\alpha$ corresponde a uma transição eletrônica da camada L para a camada K. Quando o elétron faz a transição da camada M para a camada K a radiação emitida é denominada $K\beta$. O conjunto de radiação é filtrado ou monocromado para que somente raios com determinado comprimento de onda incida sobre a amostra.

Na difração dessa radiação por um cristal supõe-se que este seja formado por planos atômicos paralelos entre si que estão separados por uma distância d constante. Então, para que haja o processo de difração pelo cristal é necessário que:

- 1) um plano reflita specularmente, mesmo que parcialmente, a radiação incidente;
- 2) os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente e destrutivamente, sendo que a interferência construtiva pode ser detectada.

Assim, a posição ou padrão dos feixes difratados por um cristal depende apenas das dimensões e formas da unidade repetitiva deste e do comprimento de onda do feixe incidente de raios X. Por outro lado, a intensidade dos feixes difratados depende do tipo de átomos presentes no cristal. Portanto, não há dois cristais tenham exatamente o mesmo modelo de difração a não ser alguns compostos orgânicos de estrutura semelhante.

Na Figura A1 observa-se que a diferença entre o caminho óptico de dois raios que incidiram sobre planos sucessivos é de $2d \sin \theta$. Para que haja uma interferência construtiva é necessário que esta diferença na trajetória seja igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda da radiação utilizada (equação A1). Essa relação é conhecida como Lei de Bragg [51,52].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A1})$$

onde

d = espaçamento entre os planos que causam a interferência construtiva

λ = comprimento de onda do raios X

n = número inteiro

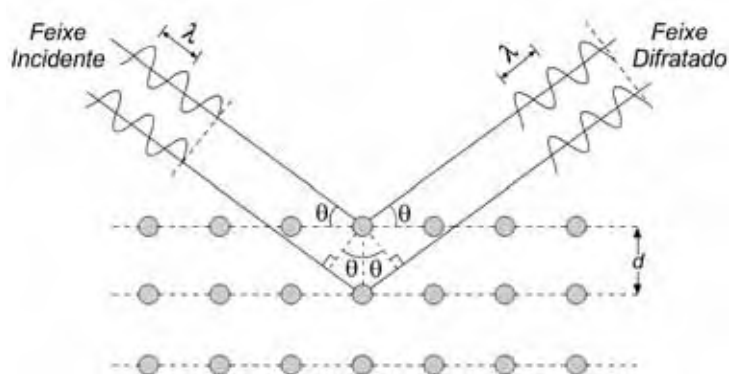


Figura A1 Difração de raios X por um cristal.

Para um feixe monocromado, haverá apenas um número limitado de ângulos possíveis para os quais ocorrerá difração. Assim, se colocar um detector de tela atrás do monocristal posicionado a um ângulo θ em relação ao feixe monocromado, eles produzirão um padrão de difração na tela caracterizado por manchas (pontos) concêntricas cada um representando planos separados a uma distância d . A mancha de difração produzida por radiação que sofreu reflexão especular por planos sucessivos aparece com maior intensidade.

No método do pó, ou de Debye-Scherrer, a amostra é reduzida a um pó muito fino, mas de tal forma que os grãos ainda são grandes se comparados com as

dimensões atômicas ou de uma cela unitária. Como cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente com relação à direção do feixe incidente, os eixos cristalinos dos grãos individuais são orientados ao acaso. Alguns cristais podem estar orientados de forma que seus planos (100), por exemplo, difratem (reflitam) o feixe incidente. Outros cristais podem estar orientados de forma que planos (110) difratem e assim por diante. Assim, todos os cristais possuem planos de rede que estão dispostos de alguma forma para difratar o feixe incidente. O padrão de difração ou diagrama produzido pelo pó é aquele que se obteria combinando-se todas as difrações possíveis para todas as orientações possíveis de um monocristal. Contudo a intensidade da radiação difratada pela reflexão especular por planos sucessivos é maior. Assim, se posicionar o detector sob o mesmo ângulo que o feixe incidente, em relação à superfície da amostra de pó empacotada, a contribuição dos cristais que tiverem o plano 100, por exemplo, orientado de forma que satisfaça a Lei de Bragg será predominante. Fazendo-se uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios X e do detector concomitantemente em que θ é o ângulo do feixe incidente ou detector em relação à superfície da amostra de pó, obtém-se o padrão de difração que fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

ANEXO B - Método de Rietveld

O método de Rietveld consiste de um tratamento matemático em que através da comparação dos dados experimentais de difração de raios X, ou nêutrons, pelo método do pó com os dados calculados promove uma análise refinada das estruturas cristalinas do material analisado [54].

Para a aplicação deste método é necessário um padrão de difração obtido num processo de varredura de ângulo passo a passo (*step scan*), com incremento $\Delta 2\theta$ constante. De posse desses dados, é necessário ter informações sobre a estrutura cristalina que se supõe ser do composto que gerou o padrão de difração.

O método de Rietveld, por sua vez, simulará um difratograma com base na estrutura proposta (suposta) e comparará com o difratograma observado. Os parâmetros que descrevem a estrutura cristalina devem ser refinados para minimizar a diferença entre os dois difratogramas (refinamento da estrutura cristalina). Normalmente é feito pela introdução direta de dados cristalográficos como a simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede e o ajuste é feito pela minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas a cada passo angular do padrão de difração [54]. O conjunto de parâmetros que resultar numa menor diferença permite propor a estrutura cristalina ou um conjunto de estruturas que proporciona aquele padrão de difração.

Para julgar a qualidade do refinamento são analisados três fatores: R_{wp} , S e R_B . R_{wp} é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem

sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se R_{wp} está aumentando, então algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada dos parâmetros sendo refinados. O índice S pe a razão entre R_{wp} e R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . S é chamado de “*goodnes of fit*” e deve estar próximo a 1.0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. O índice de Bragg (R_B) é um parâmetro que indica a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina com base na estrutura cristalina real que foi adotado como sendo daquele composto que gerou o padrão de difração. Quanto menor o índice de Bragg mais confiável é os resultado.

As redes cristalinas são um arranjo regular e periódico de pontos no espaço. Cada arranjo de pontos determina um grupo de átomos de mesma composição, distribuição e orientação em um cristal perfeito. Existem sete sistemas cristalinos que descrevem a forma com que os átomos se arranjam regularmente num cristal. São eles: cúbico, tetragonal, ortorrômico, monoclinico, triclínico, hexagonal e trigonal. Entretanto, os átomos podem se arranjar também em alguns outros pontos da rede da célula unitária primitiva. Constituem-se assim cinco arranjos básicos para cada sistema que na notação de Hermann-Mauguin seriam:

- **P**: que se refere à própria célula primitiva, com os pontos da rede localizados nos vértices da célula;
- **C**: base centrada, com os pontos centrados nas faces C ou nas extremidades do cristal;
- **F**: face centrada, com os pontos da rede situados em todas as faces;

- **I:** corpo centrado, com os pontos da rede situados no centro do volume da célula unitária;
- **R:** célula romboédrica, também primitiva, sendo que os cristais romboédricos podem ser definidos por uma célula romboédrica (R) ou por uma célula primitiva hexagonal (H).

Na descrição de um sistema existem números e letras que seguem a letra inicial para representar as operações de simetria (de reflexões, rotações e inversões) que podem ser feitas no cristal em que a simetria é ainda observada [55].

ANEXO C - Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica versátil e usada rotineiramente para a análise morfológica (microestrutural) de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de interpretação relativamente simples. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o Microscópio Óptico e o Microscópio Eletrônico de Transmissão. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, enquanto que o óptico é de 0,5 μm . Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. O MEV consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de focalização eletromagnético do feixe), unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem. O canhão de elétrons é formado basicamente por três componentes: um filamento de tungstênio, que serve como cátodo, o cilindro de Wehnelt e o ânodo. Durante a operação o filamento é mantido num potencial negativo por uma fonte de alta tensão e os elétrons são emitidos pelo filamento aquecido (emissão termoiônica) em todas as direções. Envolvendo o filamento há o cilindro de Wehnelt ou grade catódica. Essa grade funciona como um eletrodo adicional que focaliza e controla a quantidade de elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão. Abaixo desse conjunto encontra-se outro componente, o ânodo. Os elétrons emitidos são repelidos pela polarização negativa da grade

catódica e são acelerados para dentro da coluna do MEV através da diferença de potencial aplicado entre o filamento e ânodo. O resultado é a produção de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro focalizado num ponto chamado de entrecruzamento (*crossover*), próximo ao orifício do ânodo.

Esse feixe eletrônico é então focalizado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons que incide numa área pequena para coletar as informações dessa região da amostra. As lentes consistem de cilindros de ferro contendo um orifício central, o eixo óptico eletrônico do microscópio. Envolvendo esse eixo existem as bobinas de cobre através da qual circula uma corrente para gerar um campo magnético homogêneo no centro do cilindro. Na parte central da lente existe uma fenda que elimina os elétrons do feixe que se encontram fora do eixo ótico. O grau de deflexão dos elétrons dependerá da energia dos elétrons e intensidade do campo magnético os quais são variados para varrer a superfície da amostra.

Ao atingir a superfície da amostra os elétrons interagirão com os átomos da amostra. As interações nas quais ocorre somente a mudança na trajetória do elétron, sem a variação da energia cinética, são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência da energia do elétron primário para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas. As interações elásticas e inelásticas resultam em elétrons retroespalhados que podem ser utilizados para formar a imagem. Ocorre também a ionização dos átomos com quem os elétrons primários interagiram, com a produção de elétrons ejetados pelos átomos em todo o volume de interação. Os elétrons produzidos que deixam o material com energia relativamente baixa são chamados de elétrons secundários.

O sinal que fornece a imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários devido à maior penetração na amostra. O detector é formado por um cintilador, tubo de luz e a fotomultiplicadora. É isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade na qual é aplicado um potencial positivo para que os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50 eV, sejam atraídos por esta grade e defletida em direção ao detector. Este sistema permite coletar com muita eficiência os elétrons secundários que são acelerados em direção ao cintilador pela aplicação de um potencial positivo alto no filme de alumínio depositado no cintilador. Os fótons assim produzidos são conduzidos a uma fotomultiplicadora, através de um guia de luz, onde são transformados num sinal elétrico. Através da correlação entre a deflexão com o sinal no detector, forma-se a imagem da amostra.

Os elétrons retroespalhados são de alta energia que resultaram da colisão elástica e inelástica com os átomos mais superficiais da amostra. Assim, as informações de profundidade são mais pobres quando comparadas com as dos elétrons secundários. Os elétrons restroespalhados que atingem o detector não se referem somente aos elétrons que resultaram da interação dos elétrons primários com átomos localizados na região incidida. São provenientes da interação com um volume maior de região da amostra. Assim, a resolução da imagem gerada é pior do que a resolução da imagem correspondente dos elétrons secundários. Para detectar os elétrons retroespalhados utiliza-se detectores de estado sólido que consistem de uma junção P-N que fica entre a lente final e a amostra na posição em que os elétrons retroespalhados têm maior densidade. Ao penetrarem no detector, esses elétrons geram pares elétron-buraco gerando um fluxo de corrente, que é amplificado e tratado de forma adequada para produzir a imagem [43]. Da mesma

forma que com os elétrons secundários, a correlação entre a deflexão e o sinal no detector produz a imagem da amostra.

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Ao bombardear os átomos da amostra com um feixe de elétrons de alta energia, dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios X: um componente característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o *background*. O primeiro componente resulta da interação dos elétrons primários com elétrons das camadas internas dos átomos que são ejetados na forma de fotoelétron fazendo com que haja buracos nessas camadas. Para ocupar esses espaços, elétrons camadas mais externas passam a ocupá-los e nas transições liberam energia na forma de fótons de raio X. A energia desses fótons corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Os raios X provenientes da amostra são combinações de espectros emitidos pelos vários átomos que constituem a amostra e a intensidade é proporcional à quantidade de átomos na amostra. Através da identificação dos raios X emitidos comparando-se com os espectros de cada átomo é possível determinar a composição química da amostra em regiões com até 1 μm de diâmetro. Essa técnica é conhecida como espectroscopia de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) e não é destrutiva, podendo-se determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra [56].

ANEXO D - Espectroscopia de Impedância

Resistência elétrica é a habilidade de um elemento de circuito resistir ao fluxo de corrente elétrica. A Lei de Ohm (equação D1) define resistência em termos da relação entre voltagem, E , e a corrente, I , como:

$$R = \frac{E}{I} \quad (D1)$$

Em muitos materiais, a resistência não depende da voltagem nem da corrente, mesmo que a voltagem aplicada seja do tipo alternado. Entre esses materiais, está a maior parte dos metais. Em circuitos elétricos, esses materiais são chamados de resistores ôhmicos ou resistores ideais. Um resistor ideal possui algumas propriedades importantes:

- Segue a Lei de Ohm em todo o intervalo de corrente e de voltagem;
- O valor de resistência é independente da frequência quando da voltagem alternada;
- Sinais de voltagem alternada aplicada a um resistor e a corrente obtida estão em fase.

O mundo real, porém, contém elementos de circuito que exibem comportamento muito mais complexo. Estes elementos nos forçam a abandonar o conceito simples de resistência e em seu lugar utiliza-se o termo “impedância” que é um parâmetro mais geral de circuito. Como a resistência, impedância é uma medida da habilidade de um circuito resistir ao fluxo de corrente elétrica. Todos os

elementos de circuito, incluindo resistores, capacitores e indutores, que impedem o fluxo de corrente podem ser tratados em termos de impedância [57,58].

A corrente de uma voltagem alternada aplicada a um circuito que contém elementos que não somente de resistor não está em fase com a voltagem e a impedância depende da frequência do sinal de voltagem. O conjunto de medidas de impedância em função da frequência permite determinar a constituição do circuito bem como o valor dos elementos.

Espectroscopia de Impedância (EI) é uma técnica bastante empregada para a caracterização elétrica de cerâmicas [57]. A medida é realizada aplicando-se um potencial alternado de baixa amplitude (2 a 10 mV) entre dois pólos constituído no material e a corrente que passa através dela é medida [29]. A magnitude da corrente resultante e a variação no ângulo de fase ϕ (ângulo dos vetores impedância) são medidas em função da frequência. Esta pode variar entre 10^{-2} e 10^6 Hz, dependendo do material. Encontra-se abaixo os detalhes da técnica.

Aplicando-se um sinal senoidal alternado de voltagem a um resistor, a voltagem em função do tempo $E(t)$ e a corrente medida $I(t)$ podem ser representadas pelas equações D2 e D3, onde $E_{m\acute{a}x}$ e $I_{m\acute{a}x}$ são as amplitudes máximas de potencial e corrente, ω é a frequência angular ($=2\pi f$) em rad/s e f , a frequência em Hz do sinal senoidal.

$$E(t) = E_{m\acute{a}x} \text{sen}(\omega t) \quad (\text{D2})$$

$$I(t) = I_{m\acute{a}x} \text{sen}(\omega t) \quad (\text{D3})$$

No caso de um capacitor ou um indutor, o sinal de voltagem aplicado em um desses elementos resulta em uma resposta de corrente fora de fase (equação D4) representada pelo ângulo de fase ϕ .

$$I(t) = I_{máz} \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (\text{D4})$$

Uma expressão análoga à Lei de Ohm (equação D5) nos permite calcular a impedância do sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_{máz} \text{sen}(\omega t)}{I_{máz} \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (\text{D5})$$

A impedância é expressa então em termos de uma magnitude, Z_0 , e um ângulo de fase, ϕ . Impedância em função da frequência angular $Z(\omega)$ pode ser representada em termos de Coordenadas Polares (equação D6) ou em Coordenadas Cartesianas (D7):

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (\text{D6})$$

$$Z(\omega) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (\text{D7})$$

onde $\text{Re} Z$ (Z'') representa a parte real e $\text{Im} Z$ (Z') representa a parte imaginária da impedância. As relações entre essas quantidades são [58]:

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad (\text{D8})$$

$$\phi = \text{arc tan } \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z} \quad (\text{D9})$$

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cos \phi \quad (\text{D10})$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \text{sen } \phi \quad (\text{D11})$$

No estudo de impedância a parte real de $Z(\omega)$ é usualmente graficada no eixo x e a parte imaginária no eixo y. Este gráfico é conhecido como Diagrama de Nyquist. Neste gráfico (Figura D1) o eixo y é negativo e cada ponto no gráfico de Nyquist é a impedância a uma dada freqüência (dados obtidos em baixa freqüência estão à direita do gráfico e freqüências mais altas estão à esquerda). Na Figura D1 são mostrados um circuito elétrico (Figura D1a) e o diagrama de impedância do circuito (Figura D1b) [29,58].

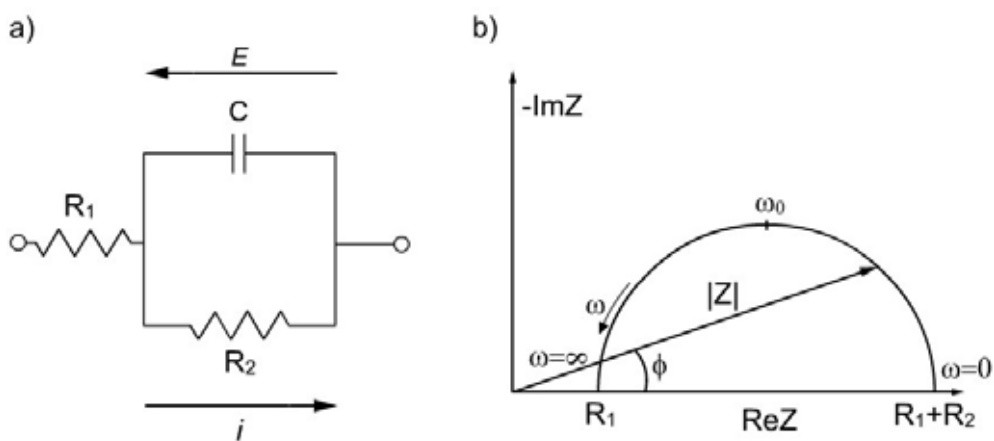


Figura D1 (a) Circuito elétrico consistindo de um resistor R_1 em série com um capacitor C em paralelo com um resistor R_2 ; (b) diagrama de Nyquist para o circuito em mostrado em (a).

O material estudado pode ser modelado como uma combinação de diferentes elementos de circuito conectados. A Tabela D1 ilustra a impedância para alguns elementos de circuitos.

Tabela E1 Impedância de elementos básicos de circuitos elétricos.

Elemento de Circuito	Impedância	Ângulo de fase ϕ
Resistor	$Z = R$ $\text{Re} = R$ e $\text{Im} = 0$	0
Capacitor	$Z = \frac{1}{j\omega C}$ $\text{Re} = 0$ e $\text{Im} = \frac{1}{\omega C}$	-90
Indutor	$Z = j\omega L$ $\text{Re} = 0$ e $\text{Im} = \omega L$	+90

Sistemas reais nem sempre se comportam de forma ideal. Para compensar esse comportamento alguns elementos de circuito foram especialmente desenvolvidos para auxiliar a descrição de alguns materiais ou processos eletroquímicos. Entre esses elementos destaca-se o elemento de constante de fase (CPE – *Constant Phase Element*) que em alguns casos pode substituir um capacitor. CPE é definido por dois valores, T e P conforme a equação D12[58].

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (\text{D12})$$

Quando P for igual a 1 a equação é idêntica à do capacitor, onde T=C. Quando P estiver perto de 1, o CPE se assemelha a um capacitor, mas o ângulo de fase é constante e um pouco menor que 90° para qualquer frequência [59,60].