

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Emanuel Benedito de Melo

**“REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE PEROVSKITAS
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)”**

**Botucatu
2010**

Emanuel Benedito de Melo

**“REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE PEROVSKITAS
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP/Instituto de Biociências de Botucatu, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

Botucatu
2010

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

Melo, Emanuel Benedito.

**"REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO SOBRE PEROVSKITAS $La_{1-x}Sr_x$
 $Fe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$, PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO
(SOFC)"/ Emanuel Benedito de Melo, 2010.**

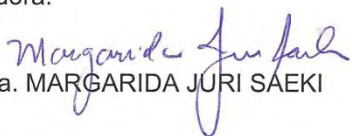
175f.

Orientadora: Margarida Juri Saeki

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

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE EMANUEL BENEDITO DE MELO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de agosto do ano de 2010, às 15:00 horas, no(a) Departamento de Química e Bioquímica - IB - UNESP - Botucatu, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, Profa. Dra. ROSANA ZACARIAS DOMINGUES do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de Minas Gerais, Prof. Dr. EUSTAQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO do(a) Departamento de Química / Universidade Federal do Espírito Santo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de EMANUEL BENEDITO DE MELO, intitulado "REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGENIO SOBRE PEROVSKITAS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APPROVADO . 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. ROSANA ZACARIAS DOMINGUES



Prof. Dr. EUSTAQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO

PREFÁCIO

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório do Grupo de Eletroquímica e Química de Superfície (GEQS), no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP, Campus Botucatu, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki.

Teve como objetivo desenvolver materiais de condutividade mista para serem aplicados como catodos em Células a Combustível de Eletrólito Sólido (SOFC), que permitam a diminuição da temperatura de operação destas células.

Neste trabalho, contou-se com a colaboração do Prof. Dr. Estácio Vinícius de Castro e Renzo Corrêa Silva da Universidade Federal do Espírito Santo que nos auxiliou tanto no planejamento dos experimentos (Planejamento Fatorial) quanto à composição do material catódico como também na análise dos resultados usando um método estatístico (análise das componentes principais, PCA). Contou também com a colaboração do colega Murillo Longo Martins e Prof. Valter Ussui do CCTM-IPEN que auxiliaram no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld dos resultados de difratometria de raios X.

Este projeto foi desenvolvido com o apoio financeiro da FINEP e MCT através do projeto: Rede Cooperativa das Pilhas a Combustível de Óxido Sólido, um projeto tipo rede envolvendo 09 instituições públicas de ensino superior e de pesquisa.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki, pela excepcional acolhida e dedicação na orientação deste trabalho.

Ao conterrâneo, Neilo Marcos Trindade, por apresentar-me a Prof^a. Dr^a. Margarida.

À coordenação do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, professores e colegas do POSMAT.

Aos professores da Fundação Regional Educacional de Avaré, onde me graduei.

Aos colegas e alunos da Escola Estadual Epitácio Pessoa, onde leciono.

Ao Prof. Dr. Eustáquio Vinícius de Castro, e mestrando Renzo Corrêa Silva pelo auxílio no Planejamento Fatorial e análise de dados por PCA.

Ao colega Murillo Longo Martins e ao Prof. Valter Ussui (IPEN) pelo auxílio no Refinamento Estrutural Rietveld

Aos colegas pós-graduandos do laboratório ao qual estiveram mais próximos: Sidney Domingues, Tiago José Pereira e Rafael Innocenti Vieira da Silva e Jomilson Moraes. A todos os demais do Departamento de Química e Bioquímica pela amizade.

A todos os meus familiares que sempre me incentivaram nos estudos.

À FINEP e à Rede Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).

Melo, E. B. “**Reação de Redução de Oxigênio sobre Perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ em Células a Combustível de Eletrólito Sólido (SOFC)**”. 2010. 175f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu 2010.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi preparar, pelo método dos precursores poliméricos, condutores mistos (eletrônicos e iônicos) do tipo perovskita, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para serem utilizados como catodos em SOFC. Estes materiais foram desenvolvidos para diminuir a polarização do eletrodo de redução de oxigênio em temperaturas mais baixas e possibilitar a operação das SOFCs em temperaturas moderadas. Inicialmente, estabeleceram-se as composições de Sr e Fe (x e y) utilizando o planejamento fatorial de forma que pudesse estudar a influência combinatória das concentrações de La/Sr e Fe/Co na estrutura da perovskita e no desempenho eletrodico para RRO. Os materiais foram sintetizados na forma de pó pelo método dos precursores poliméricos, seguido de tratamento térmico a 400 °C , 700 °C e 1050 °C. Tais temperaturas foram estabelecidas baseadas nos resultados de análises térmicas (TG/DTA) do gel precursor. A caracterização física dos materiais obtidos foi feita mediante difratometria de raios X (DRX) com refinamento estrutural (Método de Rietveld), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise composicional por energia dispersiva de raios X (EDX). Posteriormente, os cátodos foram preparados sobre o eletrólito de zircônia estabilizada por ítria (YSZ) a partir do pó obtido a 400°C e o desempenho eletroquímico para a reação de redução de oxigênio (RRO) foi avaliado mediante levantamento das curvas de polarização

e espectroscopia de impedância. Os resultados das análises térmicas mostraram que a eliminação total da matéria orgânica dos precursores ocorre somente acima de 920°C. Os resultados da difratometria mostraram que a quantidade da fase perovskita depende do conteúdo de cobalto, sendo que a quantidade das fases secundárias (SrCO_3 , Co_3O_4 e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) aumenta a medida que se aumenta o conteúdo em cobalto. O tamanho de cristalito diminui com o aumento da concentração de Sr e Fe, entretanto, esta tendência inverte quando o Sr está à $x=0,6$, quando o tamanho aumenta com a quantidade crescente de Fe. Na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$, o tamanho é maior que a da média das amostras com outras composições (cerca de 1,7 vezes). O ângulo da ligação O-A-O (sendo $A=\text{La}^{3+}$ ou Sr^{2+}) bem como os comprimentos de ligação A-O e B-O (sendo $B=\text{Co}^{3+}$ ou Fe^{3+}) aumentam à medida que a amostra é enriquecida em Fe e/ou La, aumentando também o volume de cela. Os melhores resultados eletroquímicos para a RRO foram observados para materiais que contem Sr a $x=0,6$ e Fe a $0,4 \leq y \leq 0,6$ ou Sr a $x=0,2$ e Fe a $0,4 \leq y \leq 1$. Considerando que vários fatores podem influenciar no desempenho eletrodico da perovskita para RRO, os resultados foram analisados usando PCA (análise das componentes principais). Este método estatístico permitiu verificar a correlação entre as variáveis composicionais, estruturais e o desempenho eletroquímico.

MELO, E. B. "Oxygen Reduction Reaction on the Perovskite type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ in Fuel Cell Solid Electrolyte (SOFC). 2010. 175p. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Botucatu 2010.

Abstract

This work aims to prepare the perovskite type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, a mixed electronic ionic conductor, by the polymeric precursor method to be used as cathodes in SOFC. This material was developed to lower the electrode polarization for oxygen reduction reaction (ORR) and the operating temperature of SOFC. Initially, the compositions of Sr (x) and Fe (y) were established by using the Factorial Planning (chemiometry) in order to study the combinatorial influence of La/Sr and Fe/Co concentration in the perovskite structure and ultimately in the performance as electrodes for ORR. The materials were synthesized by polymeric precursor method as powder, followed by heat treatment at 400 °C, 700 °C and 1050 °C. These temperatures were established after the thermal analysis (TG/DTA) of precursor gels. The physical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld method for structure refinement, scanning electron microscopy (SEM) and semi-quantitative compositional analysis by energy dispersive X-ray (EDX). The cathodes were prepared on the electrolyte of yttria stabilized zirconia (YSZ) using the powder calcined at 400°C as the starting material. The electrochemical performance for ORR was assessed by stationary polarization and impedance spectroscopy. The thermal analysis showed that the total elimination of organic matter occurs just around 920°C. The X-ray diffraction pattern showed that the amount of secondary phases (SrCO_3 , Co_3O_4 and

SrFe₁₂O₁₉) increase as the content of cobalt increases. The crystallite size decreases with increasing Sr and Fe concentration, however, this trend reverses when the Sr achieves $x = 0.6$ as the size increases with increasing amount of Fe. At the composition of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.6}O_{3- δ} , the crystalline size is exceptionally larger than the average (about 1.7 times). The O-A-O angle (A = La³⁺ or Sr²⁺) and A-O and B-O bond distance (where B = Co³⁺ or Fe³⁺) increases as the sample is enriched in Fe and/or La. In the same time the unit cell volume increases. The best electrochemical results for the ORR were observed at Fe content of $0.4 \leq y \leq 0.6$ for $x=0.6$ and at $0.4 \leq y \leq 1$ for $x=0.2$. Whereas several factors can influence the performance of perovskite electrode, the results were analyzed using principal component analysis (PCA). This statistical method allowed to determine the correlation between the compositional, structural parameters and electrochemical performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Experimento desenvolvido por Grove para o estudo da eletrólise	25
Figura 1.2	Funcionamento de uma célula a combustível	27
Figura 1.3	Esquema de uma SOFC.	34
Figura 1.4	Configurações com as quais as SOFC são usualmente confeccionadas: (a) planar; (b) monolítico; (c) tubular	38
Figura 2.1	Classificação dos cátodos de SOFC: (a) cátodos de única fase; (b) cátodos de duas fases ou compósito, (c) cátodos condutores mistos. (HAANAPPEL et al, 2006)	44
Figura 2.2	Possível mecanismo pelo qual o oxigênio é reduzido em um eletrodo poroso de condutor misto. Adaptado do Haanappel et al (2006)	50
Figura 2.3	Estrutura cristalina e transporte de oxigênio em uma perovskita do tipo $ABO_{3-\delta}$ (a) cela unitária constituindo de um octaedro de BO_6 em que compartilha os vértices com a cela vizinha que é os cátions do sítio A. Os cátions do sítio A formam um tetraedro com os oxigênios adjacentes . (b) Mecanismo de transporte de oxigênio no <i>bulk</i> , envolvendo saltos aleatórios de vacâncias de íons oxigênio na sub-rede de oxigênio Adaptado do Adler (2004).	51
Figura 4.1.	Fluxograma da preparação do pó das perovskitas de LSLC	58
Figura 4.2	Fluxograma de preparação da pasta SDC.	61
Figura 4.3	Processo de deposição de filmes por <i>Slurry Coating</i> a) esquema superficial frontal do adesivo e do eletrólito YSZ; b) colagem centralizada do adesivo no eletrólito; c) vista do corte transversal do YSZ com adesivo; d) deposição do SDC com rodo; e) vista do corte transversal do YSZ com o depósito de SDC; f) vista do corte transversal do YSZ com o depósito de SDC sem o adesivo; g) imagem frontal do YSZ com o depósito de SDC.	62
Figura 4.4	Processo de deposição por <i>screen printing</i> (a) esquema do sistema de deposição; (b) passagem do rodo contra os fios da malha (c) pasta depositada. Adaptado do Pereira (2007).	64
Figura 4.5	Esquema geral de uma célula unitária após a deposição do eletrodo de referência, anodo, catodo, e intercamada de SDC . Adaptado do Pereira (2007).	65

- Figura 4.6** Etapas da técnica de *spin-coating* **(a)** deposição da pasta **66**
(b) rotação do substrato e espalhamento **(c)** evaporação e formação do filme.
- Figura 4.7** Desenho esquemático da montagem do sistema de **72**
medidas eletroquímicas.
- Figura 5.1.1** Análise Termogravimétrica dos pós de L4S6C, L4S6F, **76**
L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4, tratados a 150 °C.
- Figura 5.1.2.** Análise Termogravimétrica no intervalo de temperatura **78**
de 700°C a 1200°C dos pós de L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4, tratados a 150 °C por 4h.
- Figura 5.1.3** Gráfico da derivada das curvas termogravimétricas dos **78**
pós de L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4, tratados a 150 °C por 4 h.
- Figura 5.1.4** Gráfico da Análise Térmica Diferencial dos pós de de **79**
L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4, tratados a 150 °C por 4 h.
- Figura 5.2.1** Difração de raios X dos precursores dos sistemas **83**
L4S6C, L4S6F, L4S6F6C4, L4S6F6C4, L6S4C, L6S4F, L6S4F6C4, L6S4F4C6, L8S2C, L8S2F, L8S2F6C4, L8S2F4C6, tratados a 150 °C e 400 °C.
- Figura 5.2.2** Difração de raios X dos precursores dos sistemas **84**
L4S6C, L4S6F, L4S6F6C4 e L4S6F6C4 tratados a 150 °C/4h e 400 °C por 4 h e comparação com PDF 05-0816 (estroncianita).
- Figura 5.2.3** Difração de raios X dos precursores dos sistemas **85**
L4S6C, L6S4C e L8S2C, tratados a 700 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 480121 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$), PDF 761802 (Co_3O_4) e PDF 05-0816 (SrCO_3).
- Figura 5.2.4** Difração de raios X dos precursores dos sistemas **86**
L4S6F, L6S4F e L8S2F, tratados a 700 °C por 4h. Análise comparativa com as fichas PDF 480121 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$), PDF 82-1961 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) e PDF 05-0816 (SrCO_3).
- Figura 5.2.5** Difração de raios X dos precursores dos sistemas **87**
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, tratados a 700 °C. Análise comparativa com as fichas PDF 480121 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$), PDF 82-1961 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) e PDF 05-0816 (SrCO_3).
- Figura 5.2.6** Difração de raios X dos precursores dos sistemas **88**
L4S6C, L6S4C e L8S2C, tratados a 1050° C. Análise comparativa com os arquivos PDF 48-0121 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$), PDF 76-1802 (Co_3O_4) e PDF 05-0816 (SrCO_3).

- Figura 5.2.7** Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6F, L6S4F e L8S2F, tratados a 1050 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 480121 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$), PDF 82-1961 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) e PDF 05-0816 (SrCO_3). **89**
- Figura 5.2.8** Difração de raios X do sistema LSM para pós calcinados a 400 °C, 700 °C e 1050 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 53-0058 ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$) e PDF80-00382 (Mn_3O_4). **90**
- Figura 5.2.9.(a)** Difratograma da amostra $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ tratada termicamente a 1050 °C: (a) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (L8S2F); (b) L4S6C; (c) LSM e (d) L6S4F6C4. **92**
- Figura 5.2.10** Tamanho médio dos cristalitos da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ [plano (110)] em função da composição. **95**
- Figura 5.2.11** Parâmetros de rede, determinados pelo refinamento estrutural (Rietveld), em função da composição do sítio A da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados a 1050 °C. **97**
- Figura 5.2.12** Parâmetros de rede, determinados pelo refinamento estrutural (Rietveld), em função da composição do sítio B da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados a 1050 °C. **97**
- Figura 5.2.13** Volume de cela para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição. **98**
- Figura 5.2.14.** Célula unitária da perovskita num possível caso de cubo perfeito. **99**
- Figura 5.2.15** Gráfico do ângulo da ligação O-A-O(1) para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição. **101**
- Figura 5.2.16** Gráfico do comprimento da ligação A-O para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição. **102**
- Figura 5.2.17** Gráfico do comprimento da ligação B-O para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição. **103**
- Figura 5.2.18** Gráfico da densidade de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ calcinado a 1050 °C em função da composição. **104**
- Figura 5.3.1** Distribuição do tamanho das partículas L8S2F. **107**
- Figura 5.3.2** Imagem por MEV da superfície não tratada (a) e tratada (b) de YSZ por *etching* de HF a 65 °C. Magnificação de 5000x **108**
- Figura 5.3.3** Imagens obtidas por MEV da: (a) Intercamada de SDC III (b) Intercamada de SDC IV, recobertas por *spin*, e tratados a **110**

1050 °C.

Figura 5.3.4 Micrografia das intercamadas: **(a)** SDCIII **(b)** SDCIV, depositadas pela técnica de *screen printing*, e tratados a 1050 °C. 111

Figura 5.3.5 Micrografias dos filmes de SDC depositados por *slurry coating* sobre substrato YSZ, partindo-se da: (a) pasta SDC III (b) pasta SDCIV, e tratados a 1050 °C. 112

Figura 5.3.6 Micrografias da seção transversal do filme de SDCIV preparado por *slurry coating* sobre substrato de YSZ e tratados termicamente a 1150 °C. 113

Figura 5.3.7. Micrografia da superfície dos cátodos (a) de L8S2C (b)L8S2F(c) L6S4C (d) L6S4F(e) L4S6C (f) de L4S6F, (g)L8S2F6C4 obtidos a 1050 °C. 114

Figura 5.3.8. Micrografias da seção transversal do cátodo de L6S4C preparado por *slurry coating* sobre substrato de YSZ contendo intercamada de SDCIV. 115

Figura 5.5.1 Curvas de polarização, sem (a) e com correção (b) de queda ôhmica, do cátodo L8S2F4C6 para reação de redução de oxigênio a 1000 °C 120

Figura 5.5.2 Circuito elétrico equivalente, da reação de redução de oxigênio sobre catodos de LSFC, utilizado no ajuste dos espectros de impedância. 122

Figura 5.5.3 Espectro de impedância da RRO sobre L8S2F4C6 operando a 1000 °C obtido a um potencial de 0,4V *versus* eletrodo de referência de Pt/ar. Os dados do ajuste foram obtidos pelo *fitting* partindo do circuito equivalente da Figura 5.3.2. 122

Figura 5.5.4 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSC. 125

Figura 5.5.5 Espectro de impedância da RRO sobre LSC operando a 1000°C em função do potencial e a influência da quantidade de Sr: (a) L8S2C; (b) L6S4C e (c) L4S6C. 126

Figura 5.5.6 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSF. 127

Figura 5.5.7 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSFC: Influência da substituição do cobalto pelo ferro sob La/Sr fixo em 0,8:0,2. 128

Figura 5.5.8 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSFC: Influência da substituição do cobalto pelo ferro sob La/Sr fixo em 0,6:0,4. 129

- Figura 5.5.9** Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSFC: Influência da substituição do cobalto pelo ferro sob La/Sr fixo em 0,4:0,6.
- Figura 5.5.10a** Densidade de corrente da RRO a 1000 °C e $E = -0,05$ V *versus* ar sobre eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, em função da composição. **131**
- Figura 5.5.10b** Densidade de corrente da RRO a 1000°C e $E = -0,05$ V *versus* ar sobre eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, em função da composição: Superfície (topo) e curvas de nível (em baixo). **132**
- Figura 5.5.11** Média da resistência ôhmica do cátodo de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ sob RRO a 1000 °C em função da composição. **133**
- Figura 5.5.12** Densidade de corrente da RRO a 800 °C e $E = -0,05$ V *versus* ar sobre eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, em função da composição. **134**
- Figura 5.5.13** Média dos valores de coeficiente de expansão térmica de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, determinados na faixa de temperatura de 300 a 1273K, em função da composição. (TSIPIS, KHARTON, 2008) **135**
- Figura 5.6.1** Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSFC, método do pó. **138**
- Figura 5.5.2** Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSFC, método do pó. **140**
- Figura 5.6.3** Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis relativo ao tamanho de cristalito, distribuição do tamanho de partículas e testes eletroquímicos. **143**
- Figura 5.6.4** Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSFC, método do pó, e nos testes eletroquímicos. **144**

LISTA DE TABELAS

Tabela1.1 Características gerais das Células a Combustível	29
Tabela 4.1 Composições nominais para a perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, estabelecidas pelo método do planejamento fatorial.	55
Tabela 4.2 Tabela Do Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld	93
Tabela 4.5 Valores de distâncias interatômicas e ângulos entre três átomos consecutivos obtidos por refinamento pelo método de Rietveld	101
Tabela 5.3.1 Análise semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X para os sistemas LSFC calcinado a 1050 °C.	105
Tabela5.3.2 Porcentagem da população em função do tamanho de partículas de LSFC.	107
Tabela 5.3.3 Porosidade dos cátodos	118

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

δ	Índice estequiométrico da vacâncias 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	<i>Alkaline fuel cell</i> ou Célula a combustível alcalina
CaC	Células a Combustível
GDC	<i>Gadolinium doped Ceria</i> ou Céria dopado com Gadolína
DRX	Difração de raios X
DTA	<i>Diferencial Thermal Analysis</i> ou Análise térmica diferencial
E	Potencial do catodo
\mathcal{E}	Voltagem (força eletromotriz ou <i>fem</i>) da célula
\mathcal{E}_c	Eficiência de Carnot
$\mathcal{E}_{eletroquímica}$	Eficiência eletroquímica
\mathcal{E}_{total}	Eficiência total
F	Constante de Faraday (F=96.487 C/mol)
<i>Fem</i>	força eletromotriz
LSC	$La_{1-x}Sr_xCoO_3$
LSCF	$La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-x}O_{3-\delta}$
LSF	$La_{1-x}Sr_xFeO_3$
L8S2C	$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$
L8S2F	$La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-\delta}$

L6S4C	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$
L6S6F	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$
L4S6C	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3-\delta}$
L4S6F	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$
L8S2F4C6	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$
L8S2F6C4	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$
L6S4F4C6	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$
L6S4F6C4	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$
L4S6F6C4	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$
L4S6F4C6	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> ou Célula a combustível de carbonato fundido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	<i>Open circuit potential</i> ou Potencial de circuito aberto
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> ou Análise das Componentes Principais
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i> ou Célula a combustível de ácido fosfórico
PEMFC	<i>Próton exchange membrane fuel cell</i> ou Célula a combustível de membrana (polímero) de troca protônica
$P_{O_2,ox}$	Pressão parcial de O_2 na atmosfera com menor pressão parcial de O_2
$P_{O_2,red}$	Pressão parcial de O_2 na atmosfera com maior pressão parcial de O_2
P_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio
R	Constante dos gases ideais ($R=8,314 \text{ J/K.mol}$)
RE	<i>Reference electrode</i> ou Eletrodo de referência
RRO	Reação de redução de oxigênio

SDC	<i>Samarium doped Cerium</i> ou Céria dopada com Samário
SDC III	Céria dopada com Samário preparada com Ce^{3+}
SDCIV	Céria dopada com Samário preparada com Ce^{4+}
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> ou Célula combustível de óxido sólido
T	Temperatura absoluta (K)
T_F	Temperatura de trabalho do sistema que absorve o calor
TG	Termogravimetria
TEC	Coeficiente de expansão térmica
TPB	<i>Three Phase Boundary</i> ou Zona Tripla
u.a.	Unidade arbitrária
Uma	Unidade de massa atômica
YSZ	<i>Yttrium stabilized zirconia</i> ou Zircônia estabilizada por ítria

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	22
1.1 Células a Combustível	24
1.2 Características das Células a Combustível	26
1.3 Características Gerais das SOFC	33
1.4 Tipos de SOFC	37
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
3.OBJETIVO.....	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 Definição das composições e preparação das amostras.....	55
4.1.1 Quimiometria (Planejamento Fatorial).....	55
4.1.2 Síntese dos precursores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ e LSM.....	56
4.1.3 Preparação do eletrólito YSZ.....	59
4.1.4 Preparação da intercamada SDC.....	59
4.1.4.1 Formação da camada SDC por slurry coating.....	62
4.1.5 Preparação dos eletrodos LSFC e LSM.....	63
4.1.5.1 Serigrafia.....	64
4.1.6 Preparação do anodo de referência em Platina	65
4.1.6.1 Spin Coating	66

4.2	Técnicas de Caracterização.....	67
4.2.1	Análise térmica dos pós	67
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX).....	67
4.2.3	Método de Rietveld.....	68
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
4.2.5	Teste Eletroquímico	71
4.3,	Análise das Componentes Prinipais.....	74
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
5.1	Análise térmica dos pós	76
5.2	Difração de Raios-X (DRX).....	82
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	105
5.3.1	Análise semi-quantitativa por EDX.....	105
5.3.2	Análise de distribuição do tamanho de partículas.....	107
5.4	Energia dispersiva de Raios -X(EDX).....	.108
5.5	Teste Eletroquímico	114
5.6	PCA.....	131
6.	CONCLUSÕES.....	145
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	147
8.	REFERÊNCIAS	148
	APÊNDICE A ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	154
	APÊNDICE B ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS	172

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico, tecnológico e social de um país está diretamente relacionado com o consumo de energia. Com o esgotamento das fontes energéticas, e considerando que a maioria das jazidas de combustíveis fósseis está concentrada em poucas regiões do planeta, muitos esforços têm sido dispensados na busca de novas alternativas para suprir o consumo crescente de energia. Com a flutuação dos preços do petróleo e gás natural, que atingem os recordes, e preocupações crescentes a respeito da oferta de energia, a segurança energética ganhou destaque também no Brasil. Porém, não há como garantir a segurança energética caso não exista um meio ambiente estável e seguro (GOLDEMBERG, 2006).

Adicionalmente, sistemas que transformam eficientemente tais fontes em uma forma útil de energia também se fazem necessários. É desejável que os processos de conversão de energia se estabeleçam de forma sustentável, sem o esgotamento dos recursos naturais e que a degradação do meio ambiente seja mínima. Entretanto, os combustíveis fósseis são ainda utilizados em larga escala e são responsáveis por emissão de grande quantidade de gases como o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), o vapor de água, ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) etc (SIMIONI, 2006), conhecidos como gases de estufa. O dióxido de carbono em quantidades que excede a de equilíbrio para sua assimilação (fixação pelo ciclo do carbono) (GOMES, 2005) é o principal causador do efeito estufa (superaquecimento global), e NO_x e SO_x são precursores de chuva ácida.

Antes que a mudança climática se torne um processo irreversível, providências efetivas para a diminuição da emissão destes gases são necessárias, e nesta tarefa é imprescindível a adesão de todos os países (Protocolo de Kyoto: UNITED NATIONS, 1998). A busca de novas tecnologias seguras e confiáveis, que diminua a dependência do petróleo e que a geração de energia se proceda de forma eficiente com o uso consciente dos recursos, seja renováveis ou esgotáveis, é de extrema importância (CHUM, 2006).

Como alternativa temos as células a combustível (CaC), denominadas também de pilhas a combustível, que se destacam porque são sistemas que convertem a energia química de combustíveis, provenientes de fontes fósseis (carvão, petróleo, e gás natural) e renováveis (biomassa), diretamente em energia elétrica. A eficiência de conversão não é limitada por leis termodinâmicas (Ciclo de Carnot), ou seja, ela é feita com maior eficiência e como consequência garante menor emissão de poluentes em comparação com as tecnologias correntes de combustão (YAMAMOTO, 2000). Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as de Óxido Sólido (SOFC- Solid Oxide Fuel Cell) se destacam pela maior eficiência, devido à menor polarização e possibilidade de aproveitamento da energia residual (HAILE, 2003; BADWAL, FOGER, 1996).

As pesquisas em SOFC atualmente são conduzidas de forma a diminuir a temperatura de operação para permitir: o rápido início de operação do sistema, uso de maior variedade de materiais para sua confecção com compatibilidade térmica (propriedades mecânicas, diferença nos coeficientes de dilatação, gradientes de temperatura etc), aumento na durabilidade dos materiais e redução do custo para sua fabricação. Para isso são necessários

materiais mais condutivos, para eletrólitos e interconectores, e materiais e/ou estruturas que provêm maior atividade eletrocatalítica (para eletrodos). Do ponto de vista termodinâmico dos processos da célula, e também do reaproveitamento de calor e resíduos, não são necessárias temperaturas tão elevadas.

Este trabalho visa sobremaneira a compreender os fatores que aumentam a polarização do eletrodo (cátodo) para contribuir na redução da temperatura de operação das SOFCs. Para tanto preparou-se cátodos a base de perovskitas, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, pelo método de precursores poliméricos e estudou-se a influência das variáveis composicionais x e y (razão La/Sr e Fe/Co) e temperatura de operação na polarização deste eletrodo frente a reação de redução de oxigênio (RRO).

1.1 Células a Combustível

A descoberta das células a combustível foi há mais de 150 anos, sendo anterior à do motor a combustão interna, inventado por Nikolaus Otto em 1876, e a do motor de compressão/ignição, inventado por Rudolf Diesel em 1892.

Iniciou-se, de fato, em 1839 quando William Robert Grove descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído era um processo reversível. Ele utilizou dois eletrodos de platina, mergulhou-os parcialmente numa solução ácida aquosa ficando a outra parte exposta ao gás hidrogênio e oxigênio, separadamente, e verificou que o sistema produzia trabalho elétrico (ver Figura 1.1). Denominou-o de bateria a gás.

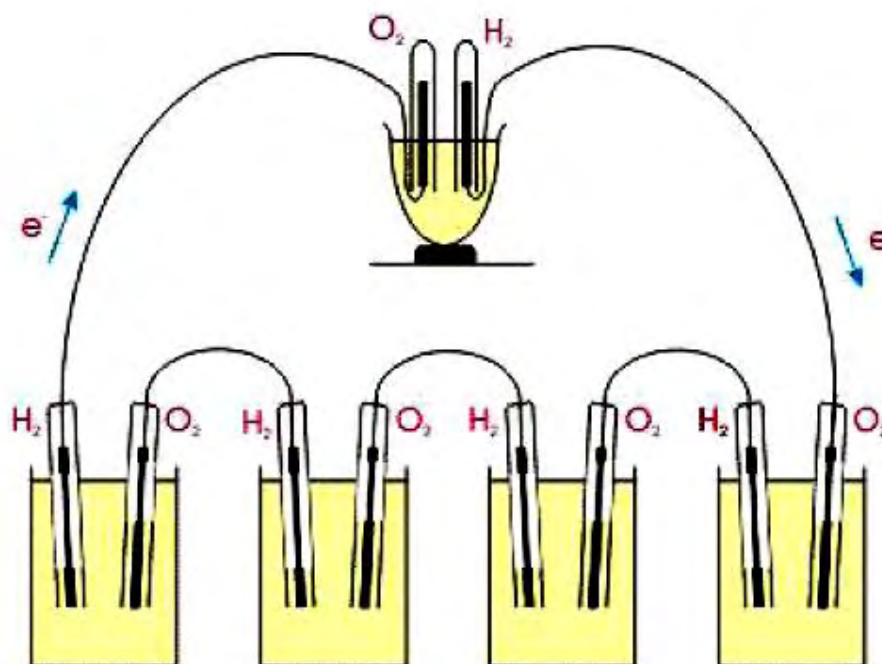


Figura 1.1 – Experimento desenvolvido por Grove para o estudo da eletrólise (Adaptado do THOMAS, 1999).

Mais tarde (1889), o químico Ludwig Mond e seu assistente, Charles Langer, cunharam o termo “célula a combustível” ao tentarem construir, sem sucesso, o primeiro dispositivo prático utilizando ar e gás industrial gerado do carvão. Posteriormente, em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald desenvolveu um trabalho pioneiro que relacionava as propriedades físicas com as reações químicas (fundamentação teórica), o que serviu de base para os trabalhos posteriores. Em 1932 veio o primeiro experimento bem sucedido com o trabalho em células a combustível alcalina (AFC, *Alkaline Fuel Cell*) do engenheiro Francis Thomas Bacon. Estas células serviram como protótipo no programa espacial Apollo e Gemini (NASA), em 1969.

Na década de 70, um impulso maior de desenvolvimento foi dado pelo agravamento do problema energético mundial proveniente da crise do petróleo,

que sensibilizou a comunidade internacional para buscar formas de diminuir a dependência a este combustível.

1.2 Características e tipos de células a combustível

As Células a Combustíveis são sistemas eletroquímicos que transformam a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pelos processos do Ciclo de Carnot, e possui como característica principal o não consumo de seus eletrodos durante a operação. O seu funcionamento é contínuo enquanto forem abastecidos de combustível e oxidante (geralmente ar).

Existem diversos tipos de células a combustível, porém a estrutura básica é similar para todas (Figura 1.2): consiste de um eletrólito (denso, impermeável a gases e bom condutor iônico) entre um catodo e anodo, sendo que estes são dotados de porosidade para a difusão de reagentes gasosos para o sítio ativo. A conexão elétrica entre catodo e anodo é feita por placas bipolares, que no caso das SOFCs são chamadas de interconectores. Elas coletam os elétrons provenientes das reações químicas e os conduzem para o catodo através do circuito externo produzindo corrente elétrica. As placas são essenciais para o empilhamento (para aumentar a potência) e para isso devem ser densas, impermeáveis a gases e bom condutor eletrônico. Os combustíveis gasosos são alimentados pelo anodo (eletrodo negativo) e o oxigênio do ar pelo catodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas cada qual nos

eletrodos ocorrem espontaneamente (termodinamicamente favorável) movidas por força eletromotriz (*fem*).

Em relação aos sistemas convencionais de geração de energia (combustão) as CaCs apresentam as seguintes vantagens;

- Alta eficiência;
- Alta densidade de energia;
- Baixa emissão de poluentes;
- Baixos Níveis de ruído;
- Modularidade, sem perdas na eficiência quando o sistema opera parcialmente;
- Instalações podem ser próximas aos locais de consumo, evitando assim, a perda de energia por transmissão de longa distância;
- Flexibilidade quanto aos combustíveis;

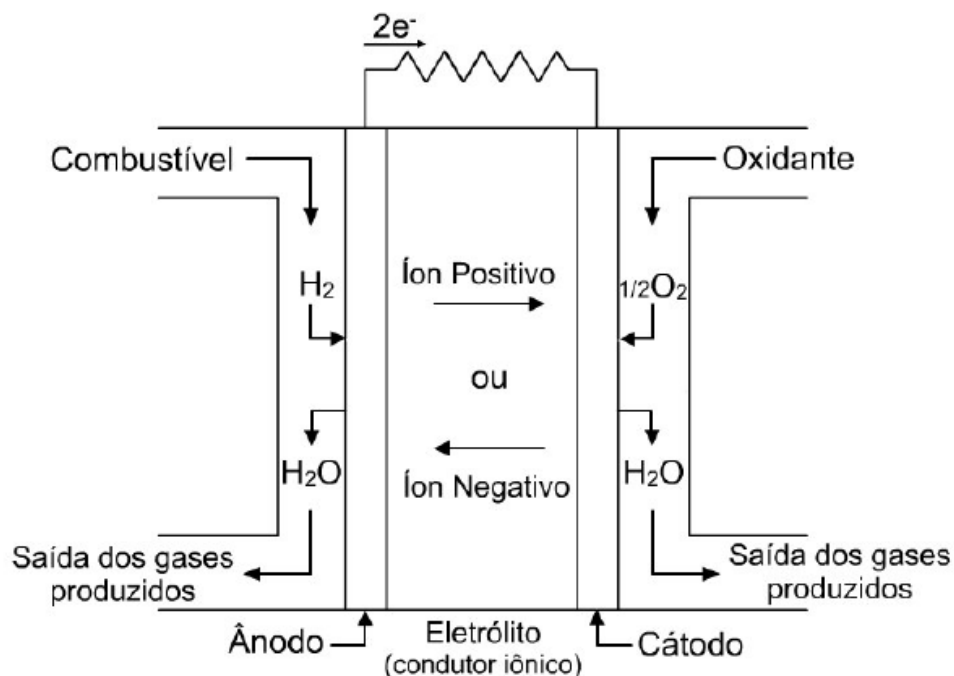


Figura 1.2 Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível.

Elas podem ser aplicadas como fonte de energia em meios de transporte, geração de energia estacionária, equipamentos portáteis etc (GOMES, 2005). Existe uma grande variedade de células a combustíveis as quais estão em diferentes estágios de desenvolvimento, sendo que a classificação mais usual é pelo tipo de eletrólito utilizado, sendo elas:

- 1) Célula Combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC- *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*) ou Célula combustível de eletrólito polimérico (PEFC- *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*);
- 2) Célula Combustível Alcalina (ACF-*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 na Tabela 1.1, que também traz informações resumidas sobre as características gerais de cada uma delas.

Tabela1.1 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%

Conforme mencionado anteriormente, estes sistemas apresentam altas eficiências na conversão de energia, pois não sofrem as limitações dos princípios que governam a transformação da energia térmica (Ciclo de Carnot). Em tese, a energia livre (Gibbs) das reações na célula pode ser toda ela convertida em trabalho elétrico. Significa que a energia elétrica máxima a ser produzida por uma célula a combustível, numa condição ideal, é dada pela equação 1.1 (MURATA et al, 2005):

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

onde:

n é o número de elétrons envolvidos na reação;

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

E é a voltagem (força eletromotriz ou *fem*) da célula.

A energia total liberada pelas reações químicas da célula é dada pela entalpia da reação (ΔH). A relação entre ΔG e ΔH é mostrada na equação 1.2:

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

onde:

T é a temperatura absoluta e,

ΔS é a variação da entropia da reação

Com estes parâmetros pode-se calcular a eficiência máxima da célula para a conversão de energia química para elétrica (ou eficiência eletroquímica, $\varepsilon_{\text{eletroquímica}}$), em outras palavras, a fração de energia química dos reagentes que pode ser transformada em energia elétrica:

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

Considerando que esta célula trabalha a 25 °C, com a reação de oxidação de hidrogênio no anodo (Equação 1.4) e redução do oxigênio no catodo (Equação 1.5), a entalpia da reação (formação de água) (Equação 1.6) é de -286 kJ/mol, sendo que deste apenas -237 kJ/mol (ΔG_{298}°) podem ser transformados em trabalho elétrico. Substituindo estes valores na equação 1.3 obtém-se que a eficiência máxima teórica é de 83 % (MURATA et al, 2005; INAGAKI et al, 2000) a 25 °C.



O eletrólito, neste exemplo, deve ser um condutor de íons H^{+} e os eletrodos são desenvolvidos para promover as reações 1.4 e 1.5 a 25°C .

A diferença entre a entalpia e energia livre refere-se ao componente entrópico ($T\Delta S$), associado à irreversibilidade do processo químico. A perda nesta forma de energia é inevitável e sua magnitude aumenta com o aumento da temperatura. Uma vez que ΔH varia pouco com a temperatura, espera-se então uma menor eficiência para células a combustíveis que operam em altas temperaturas. No caso da SOFC, a eficiência máxima seria de 75 % ($\Delta H_{1273} = -288,6 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G_{1273} = -216,5 \text{ kJ/mol}$) para temperatura de operação de 1000°C .

Por outro lado, a energia que está na forma de calor pode ser reutilizada por outros sistemas. A eficiência deste reaproveitamento é dada pela equação 1.7 (equação de Carnot) que indica que a eficiência de aproveitamento é proporcional à diferença entre a temperatura de operação da célula e do sistema que absorverá o calor. Do total de entalpia (ΔH), ao menos $T\Delta S$ estão na forma de calor. Tem-se então que a energia aproveitada ($E_{aproveitada}$) é:

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

Nesta equação ε_c é a eficiência de Carnot, T é a temperatura de operação da célula a combustível e T_F é a temperatura de trabalho do sistema que absorve o calor.

A eficiência total, eletroquímica e de Carnot, esperada pode então ser calculada pela equação seguinte:

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

$$\varepsilon_{total} = \frac{1 + (\varepsilon_c - 1) T \Delta S}{\Delta H} \quad (1.8)$$

Como demonstra a equação, em teoria, a eficiência de conversão em energia útil (elétrica e calor) é tanto maior quanto maior a temperatura de operação da célula, se a energia transformada em calor for reaproveitada.

Entretanto, neste cálculo considerou-se que a célula (eletrodos, eletrólito, interconector e interfaces) não apresenta qualquer resistência e que os processos de transporte e velocidade das reações eletroquímicas são infinitos. Sabe-se, porém, que há polarizações por queda ôhmica (condutividade finita dos componentes e interfaces), ativação dos eletrodos (velocidade finita das reações no eletrodo) e concentração (esgotamento de espécies reativas nos sítios ativos, onde sua difusão até o sítio torna-se limitante da cinética das reações nos eletrodos) os quais consomem parte da energia livre e reduzem a eficiência eletroquímica. A eficiência prática é,

portanto, menor que a calculada pela equação 1.3, como pode ser notado na Tabela 1.1. Contudo, a energia transformada em calor é maior que $T\Delta S$ e o reaproveitamento torna-se um fator importante.

Nas células que operam em altas temperaturas as polarizações podem ser menores (a temperatura favorece a cinética dos processos eletroquímicos). Além disso, o calor gerado pode ser reaproveitado por sistemas de co-geração com maior eficiência que de uma célula de baixa temperatura (ver equação 1.7).

1.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS SOFC

A Figura 1.3 mostra o princípio básico de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC) alimentada com hidrogênio.

O eletrólito mais comumente utilizado é o YSZ (*yttrium stabilized zirconia*), óxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado com 8 % em mol de ítria (Y_2O_3). Esta substituição parcial do zircônio por ítrio, de valência menor, auxilia na formação de vacâncias (defeitos na rede cristalográfica) de íons oxigênio ao redor do ítrio e o movimento dos íons oxigênio para ocupar tais vacâncias faz do material um condutor iônico.

O anodo é geralmente constituído de um “cermet” de Ni-YSZ, um compósito de metal e cerâmica. O catodo mais utilizado é o de perovskita do tipo $LaMnO_3$ dopado com estrôncio (MAI et al, 2005; FLORIO et al, 2004), um condutor predominantemente eletrônico.

O catodo é alimentado com gás rico em oxigênio, geralmente ar, e lá ele é reduzido capturando-se elétrons provenientes do anodo pelo circuito externo, formando íons oxigênio como mostra a Figura 1.3 e equação 1.9.

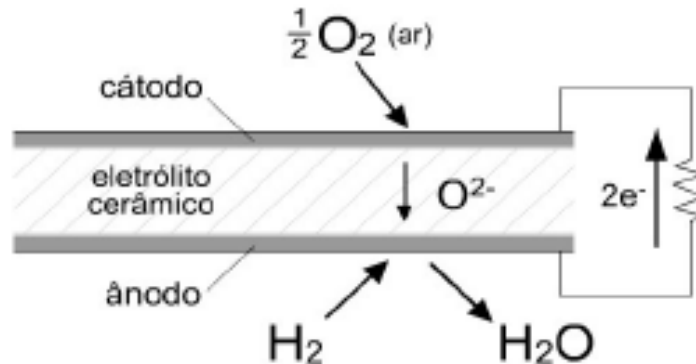


Figura 1.3 Esquema de uma SOFC.

Os íons formados são conduzidos através do eletrólito para o anodo onde se envolvem nas reações de oxidação do combustível gasoso (H_2 , alcoóis, hidrocarbonetos etc) liberando H_2O , CO_2 e elétrons, que são coletados e conduzidos ao catodo por interconector e circuito externo. A reação total é representada pela equação 1.11.



As reações nos eletrodos ocorrem em várias etapas (processos elementares), onde as equações 1.9 e 1.10 representam apenas a semi-reação. As etapas e aquela que é determinante da velocidade (edv) bem como

a velocidade constituem o mecanismo reacional que depende do material do eletrodo e da temperatura. Todavia, para que as reações procedam rapidamente (e isso reduz a perda de energia por polarização) é necessário que cada uma das espécies especificadas na parte esquerda das reações acima esteja disponível nos sítios ativos ou a eles adjacentes e que os produtos destas reações sejam removidos com eficiência externamente ao eletrodo. Para tanto, os eletrodos devem ser confeccionados com materiais com alta condutividade eletrônica e iônica. A porosidade e área superficial dos eletrodos devem ser altas para promover a boa adsorção e difusão de. A distribuição adequada de poros garante a acessibilidade contínua dos reagentes gasosos à região ativa do eletrodo, denominada de região de fase tripla ou zona tripla (TPB- *Three Phase Boundary*), região de intersecção de três fases (fase gasosa, condutor eletrônico e iônico). Isso diminui a polarização por concentração no que se refere à difusão de gases. A porosidade aumenta também a área superficial, ou seja, a região ativa (fase tripla), que diminui a polarização por ativação. A velocidade das reações eletroquímicas pode ainda ser aumentada inserindo catalisadores que ativam os eletrodos e agem de forma a acelerar a etapa lenta da reação eletroquímica (MURATA et al, 2005; INAGAKI et al, 2000).

O eletrólito deve ser constituído de um bom condutor iônico, denso e fino com espessura suficiente para manter a estanqueidade (não permeabilidade) aos gases.

A *fem* [ou diferença de potencial (ddp)] das SOFCs pode ser calculada a partir da energia livre da reação ($\Delta G_{1273} = -216,5 \text{ kJ/mol}$), sendo $E = 1,12 \text{ V}$ para células alimentadas com H_2 e ar a temperatura de operação de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. No

entanto, devido às propriedades dos componentes (condutor de íons oxigênio), as SOFCs funcionam como célula de concentração para o gás oxigênio. O *fem* se estabelece então pela diferença de pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) no catodo e anodo, a saber:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2, \text{catodo}}}{P_{O_2, \text{anodo}}} \right)$$

(1.12)

onde:

R é a constante dos gases ideais ($R=8,314 \text{ J/K.mol}$);

F é a constante de Faraday ($F=96.487 \text{ C/mol}$);

T é a temperatura de operação da célula (K);

$P_{O_2, \text{catodo}}$ é a pressão parcial de O_2 no catodo (no ar, $P_{O_2, \text{catodo}}=0,21 \text{ atm}$);

$P_{O_2, \text{anodo}}$ é a pressão parcial de O_2 no anodo.

Geralmente o anodo é alimentado com o H_2 umidificado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar a redução do óxido de zircônio. Essa umidificação proporciona uma P_{H_2O} de $0,0313 \text{ atm}$ (composição do gás de $97 \% H_2+3 \% H_2O$) que ao entrar em equilíbrio com H_2 sob pressão atmosférica proporciona uma P_{O_2} de $2 \times 10^{-18} \text{ atm}$ (PRIMDAHL, MOGENSEN, 1997; PRIMDAHL, MOGENSEN, 1998) a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta quantidade de oxigênio é suficiente para manter a estabilidade das propriedades da zircônia estabilizada. A voltagem da célula assim estabelecida é de $1,07 \text{ V}$, ao invés de $1,12 \text{ V}$, que é a diferença de potencial de circuito aberto da célula (OCV, *Open Circuit Voltage*, que é a diferença de potencial estabelecido à densidade de corrente zero).

O desempenho desejável de uma célula é manter-se neste potencial sob qualquer densidade de corrente. Porém, as perdas por polarizações causadas por vários processos que ocorrem a taxas limitadas diminuem esse potencial ficando um valor menor disponível para o circuito externo (uso externo). A diferença entre a OCV e a voltagem a uma densidade de corrente qualquer é denominada de sobrevoltagem (η).

Conforme citado anteriormente, as polarizações da célula podem ser ôhmica, por ativação dos eletrodos e por concentração, cada qual contendo as contribuições dos eletrodos, eletrólito, interconectores e interfaces. As pesquisas em SOFC são então conduzidas de forma a minimizar tais polarizações propondo novos materiais, materiais dos quais se utilizam novas propriedades obtidas mediante modificações das composições químicas ou processos de fabricação, novas estruturas etc para componentes e células.

1.4 Tipos de SOFC

Existem três configurações básicas com as quais as SOFC são confeccionadas: planar, monolítica e tubular (YAMAMOTO, 2000). Os componentes de célula nestas três configurações são os mesmos ou parecidos. Na configuração planar (Figura 1.3a) os componentes da célula são construídos em forma de placas finas e planas, a interconexão é disposta como suportes nas duas faces da célula formando canais de fluxo gás e servindo como um separador bipolar em contato com o anodo de um lado e catodo da célula seguinte no outro lado. O eletrólito e interconexões são densos e fabricados por *tape casting* ou deposição por vapor químico enquanto

que os eletrodos, de estrutura porosa, são aplicados por métodos como *slurry coating*, serigrafia (*screen-printing*) ou *plasma spraying*. A estrutura planar oferece vantagens como alta densidade de energia, mas requer selantes de gases de alta temperatura nas extremidades das placas para isolar o oxidante do combustível. Problemas no sistema de vedação é um grande entrave no desenvolvimento destas células.

Na configuração monolítica (Figura 1.3b), os componentes da célula também são fabricados como finas camadas. O formato desta consiste num ordenamento tipo “favo de mel” de canais confinantes de combustível e oxidante. A célula é feita por dois tipos de estruturas laminadas: ânodo/eletrólito/cátodo e ânodo/interconector/cátodo, sendo que esta combinação é empilhada alternadamente. Ainda que esta geometria ofereça potencialmente uma densidade de energia maior que todos os tipos de SOFC, sua confecção provou ser uma tarefa difícil (manufaturabilidade).

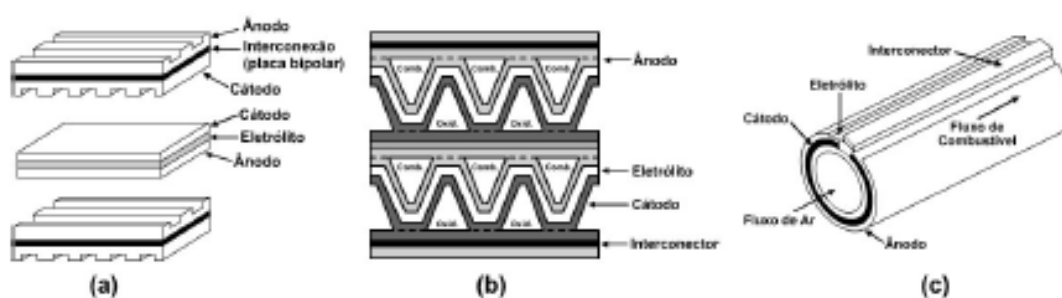


Figura 1.4 Configurações com as quais as SOFC são usualmente confeccionadas: (a) planar; (b) monolítico; (c) tubular

As células de configuração tubular (Figura 1.4c) são as que apresentaram maiores progressos. Com esta geometria, os componentes podem ser depositados em formas de filmes finos sobre o catodo o qual é conformado por extrusão na forma de tubo. Apresenta-se, como principais

vantagens, a possibilidade de construir estruturas de comprimento relativamente grande, em torno de 150 cm, e o fato de dispensar selantes de altas temperaturas. Entretanto, é de difícil manufatura e a grande distância entre os eletrodos e interconectores faz com que esta configuração proporcione menor densidade de corrente.

Independentemente da configuração escolhida, a maioria das pesquisas visam a redução da temperatura de operação, que é alta (~1000 °C) para favorecer a condutividade de íons oxigênio (O^{2-}) no eletrólito. Porém isso promove tensões térmicas, fadiga e reação entre os componentes, trazendo prejuízos nas propriedades físico-químicas e no desempenho da célula (ZHANG et al, 2005; SIMNER et al, 2005). A redução da temperatura de operação pode trazer benefícios como: a agilidade no início de operação do sistema, possibilidade de utilizar maior variedade de materiais para constituir o dispositivo, bem como um aumento na vida útil, além da viabilidade quanto ao custo de confecção.

Por outro lado, a diminuição da temperatura de operação traz como consequência a diminuição na densidade de corrente advinda da diminuição na cinética dos processos envolvidos como: condutividade elétrica dos componentes, transportes nas interfaces, cinética dos processos eletródicos etc.

Assim, para diminuir a temperatura de operação, novos materiais devem ser desenvolvidos, novas propriedades devem ser exploradas mediante modificações das composições químicas ou processos de fabricação e novas estruturas devem ser propostas para que se obtenham materiais com melhor condutividade elétrica, alta atividade catalítica para a reação de redução do

oxigênio (RRO) e oxidação de combustíveis tendo como parâmetro: a compatibilidade de propriedades térmicas (coeficiente de expansão térmica, TEC) (MAI et al, 2005; ZHANG et al, 2005; FIGUEIREDO et al, 1998), baixa reatividade química com os componentes adjacentes, boa aderência e microestrutura porosa estável durante a operação da célula.

O zircônio estabilizado por ítrio (YSZ, $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$) ainda é o material mais indicado para eletrólito devido a estabilidade, custo, abundância e manufaturabilidade. O desenvolvimento da tecnologia para confeccionar em filmes finos teve auge na década de 90 e hoje se consegue filmes densos e tão finos quanto 10 μm . Assim, a reação de redução de oxigênio (RRO) tornou-se o processo que determina o desempenho das células, quando operam com H_2 .

Um grupo de materiais que atente aos principais requisitos como catodo 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 (MAI et al, 2005; SIMNER et al, 2005; WINCEWICS, COOPER, 2005). Mediante estes aspectos, o objetivo neste trabalho foi preparar catodos a base de perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ visando encontrar a composição que proporciona menor polarização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão consistiu principalmente em averiguar os trabalhos publicados sobre cátodos do tipo perovskita.

Após 2008, sete trabalhos de revisão abordando este assunto foram publicados (TSIPIS, KHARTON, 2008; JIANG, 2008; ZHOU et al, 2009; RICHTER et al, 2009; MENZLER et al, 2010; SUN et al, 2010; JACOBSON, 2010). Segundo seus autores e de outros trabalhos publicados anteriormente (ADLER, 2004; WINCEWICZ, COOPER, 2005; AMADO et al, 2007), a necessidade de abaixar a temperatura de operação das SOFC é premente para utilizar as SOFCs em larga escala. Independente das condições, o catodo de uma SOFC deve consistir de uma única fase porosa ou uma matriz com duas ou mais fases, que deve cumprir os seguintes quesitos:

- Apresentar alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (RRO);
- Apresentar alta condutividade iônica e eletrônica, em uma ou combinação de estruturas;
- Ser estável em atmosferas de alta pressão de oxigênio e em aquelas que contem CO₂;
- Apresentar boa compatibilidade, quanto ao coeficiente de expansão térmica, aderência e reatividade, com outros componentes da célula, principalmente com aqueles que mantêm contato direto;
- Apresentar microestrutura porosa e estável mediante as diversas condições de operação da célula;
- Ter baixo custo e facilidade de fabricação.

Dentre diversos materiais disponíveis, a manganita do tipo LaMnO_3 com substituição parcial do La do sítio A por Sr ou Ca é ainda o material mais utilizado como cátodo. Tem-se como vantagem a compatibilidade nas propriedades térmicas (coeficiente de expansão compatível com materiais dos componentes vizinhos), alta condutividade, baixa reatividade química com o eletrólito, custo e manufaturabilidade.

Cátodos de LSM

A manganita de lantânio (LaMnO_3), um material tradicionalmente empregado como catodo, possui estrutura tipo perovskita, ABO_3 , onde o sítio A é ocupado por La e o sítio B, pelo Mn, ambos de valência 3+, perfazendo um total de cargas de 6+. O sítio A, ocupado pelo La, pode ser substituído parcialmente por metais alcalinos terrosos como Ca, Sr e Ba, de valência 2+ cujo de raio iônico é maior que o de La. A soma das valências do sítio A e B neste caso é menor que 6+ introduzindo vacâncias de íons oxigênio. Em outras palavras, a introdução de cátions aceitadores de elétrons aumenta a concentração de vacâncias e portadores de carga tipo-p. Assim, a substituição do sítio A por metais alcalinos como Ca, Sr e Ba confere à perovskita maior condutividade iônica e eletrônica e coeficiente de expansão (MAGUIRE et al, 2000; TSIPIIS, KHARTON, 2008; JIANG, 2008; ZHOU et al, 2009; RICHTER et al, 2009; MENZLER et al, 2010; SUN et al, 2010; JACOBSON, 2010). A atividade catalítica é conferida geralmente por um mecanismo redox, que é proporcionado pela redução parcial do metal do sítio B (de B^{3+} para B^{2+}).

Contudo, as vacâncias de íons oxigênio surgem também da redução natural de B^{3+} para B^{2+} cuja quantidade relativa depende das substituições feitas no sítio A. Assim, a condutividade iônica e atividade catalítica dependem tanto da natureza das espécies que ocupam o sítio A como B (SUN et al, 2010; JIANG, 2008).

As manganitas do tipo $La_{1-x}M_xMnO_3$ (onde M=metal alcalino terroso) é um condutor predominantemente eletrônico mesmo que substituído por Sr. A razão disso parece estar no fato das duas regiões, as deficientes (vacâncias) e as de excesso de íons oxigênio, existirem dentro da estrutura deste material, um fato não usual (SUN et al, 2010; MIZUSAKI et al, 2000; MIYOSHI et al, 2002). Devido a sua baixa condutividade iônica, a reação de redução de oxigênio ocorre nas regiões próximas da interface do eletrodo de manganita com eletrólito (JIANG, 2008; TSIPIS, KHARTON, 2008; RICHTER et al, 2009; SUN et al, 2010;). A reação ocorre apenas quando a molécula de oxigênio encontra simultaneamente as duas fases: condutora eletrônica e iônica (ilustrada na Figura 2.1a), denominado de região ou zona tripla (TPB- *Three-Phase Boundary*).

Para aumentar a região tripla, este tipo de material é utilizado combinando-se com um condutor iônico, podendo este ser do mesmo material que o eletrólito e constituir um eletrodo com microestrutura porosa e composta (compósito) (Figura 2.1b). A área ativa se estende neste caso para toda a interface de contato da fase condutora eletrônica e iônica desde que haja percolação cada qual com sua fase. Os autores citados acima reportaram que tanto a composição das fases como a granulação influenciam no desempenho. A inserção do material do eletrólito no cátodo minimiza a incompatibilidade de

expansão térmica do eletrodo e eletrólito e a aderência entre esses materiais (ADLER, 2004; XU et al, 2005; CO, 2005; JIANG, 2008; RICHTER et al, 2009).

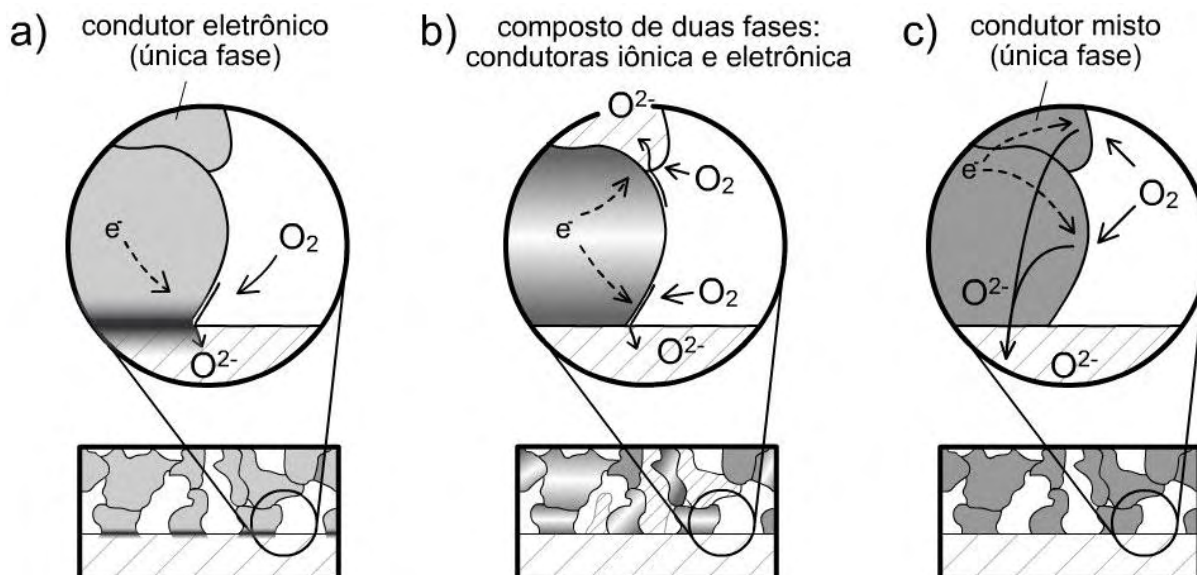


Figura 2.1 Classificação dos cátodos de SOFC: (a) cátodos de única fase; (b) cátodos de duas fases ou composto, (c) cátodos condutores mistos. (HAANAPPEL et al, 2006)

Embora os cátodos LSM apresentem alta condutividade eletrônica (200-300 S cm⁻¹ a 900 °C), baixa reatividade com o eletrólito, baixo custo e facilidade de fabricação (JIANG, 2008; RICHTER et al, 2009), os trabalhos da literatura citam que esta cerâmica não atende todos os itens para promover a RRO, principalmente em temperaturas reduzidas, o que pode ser uma consequência da deficiência na condutividade iônica e incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica com o eletrólito (TSIPIS, KHARTON, 2008; JIANG, 2008; ZHOU et al, 2009; RICHTER et al, 2009; MENZLER et al, 2010; SUN et al, 2010; JACOBSON, 2010). A literatura cita que a resistência de polarização é de 1 Ω cm² a 1000 °C e aumenta para 2000 Ω cm² a 500 °C (WINCEWICZ, COOPER, 2005). Estas grandezas estão relacionadas com a atividade catalítica para RRO. Quanto ao coeficiente de expansão térmica do LaMnO₃,

varia entre $11,33 \times 10^{-6}$ e $12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ quando não está dopado enquanto o do YSZ é um tanto menor (aproximadamente $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (JIANG, 2008). Entretanto, quando o material é preparado de forma que a quantidade da espécie do sítio A é menor que a estequiométrica, o coeficiente de expansão térmica diminui: o coeficiente é de $10,56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ e 11,2 and $12,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para as manganitas dopadas com Sr (JIANG, 2008; TSIPIS, KHARTON, 2008).

Cátodos LSFC

Na tentativa de melhorar o desempenho destes eletrodos pesquisas que visam a substituição do LSM por cátodos que exibem condução mista (iônica e eletrônica) tem se intensificado. Neste caso, a TPB se estende para toda a superfície do catodo, como pode ser visto na Figura 2.1c. A transferência de elétron e o transporte de carga podem ocorrer em qualquer ponto da superfície e, assim, a área catalítica se estende para toda superfície do grão do material utilizado.

A sítio B da perovskita também pode ser de Co, Fe, Ni, Ti, Cr, Ce e Zr e conferir ao material distintas propriedades elétricas, catalíticas e térmicas (HAANAPPEL et al, 2006; RICHTER et al, 2009; MENZLER et al, 2010; SUN et al, 2010).

Em particular, as cobaltitas (LaCoO_3) são de grande interesse, pois exibem condutividade mista (eletrônica-iônica) com alta condutividade eletrônica (1.600 S cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) sendo que, em faixa de temperaturas maiores que $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a condutividade se dá como em metais (dependência

negativa com o aumento da temperatura) (ULLMANN et al, 2000). Quando são dopadas com Sr (LSC: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$), a temperatura em que a transição de condutividade semicondutora para metálica ocorre é tanto menor quanto maior for o conteúdo de Sr (RICHTER et al, 2009). A mudança no mecanismo de condução elétrica (a de exibir condutividade metálica) ocorre em torno da composição de $x \approx 0,25$ de Sr (DAROUKH et al, 2003; MINESHIGE et al, 2005; RICHTER et al, 2009); notaram que a distância da ligação Co-O e o ângulo da ligação Co-O-Co experimenta um decréscimo abrupto em torno dessa composição de Sr. Assim, os autores atribuíram o fato à mudança abrupta na estrutura do cristal que induz a mudança na estrutura das bandas de forma que aumenta a sobreposição entre a banda de valência e do buraco de elétrons no material dopado com Sr. O desempenho catódico também é superior aos demais (TIETZ et al, 2007, apud MENZLER et al, 2010). Porém sua reatividade com YSZ em temperaturas acima de 800 °C acarreta na formação de fases secundárias resistivas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 na interface com o eletrólito. Além de requerer camadas para barreiras de difusão para evitar a reação (ADLER, 2004; JIANG, 2008; MENZLER et al, 2010), a diferença no coeficiente de expansão com o eletrólito é maior que quando B = Mn, Fe etc, o que requer que os materiais utilizados como barreira atenuem a diferença nestes coeficientes.

Em relação à barreira de difusão, vários trabalhos têm demonstrado que a inserção de uma fina camada de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) ou $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) entre LSC e YSZ evita a formação dessas fases secundárias (UCHIDA et al, 1999; SIMNER et al, 2003; SHIONO et al, 2004; MAI et al, 2006). Estes trabalhos têm demonstrado também que o desempenho do eletrodo aumenta

na presença dessa camada graças à melhora dos processos de transporte através da interface (eletrodo-eletrólito) e diminuição nas tensões térmicas.

As perovskitas a base de ferro, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, exibem também ambas as condutividades (iônica e eletrônica) e são semicondutores do tipo-*p*. O máximo de condutividade ocorre em $x=0,5$ e é consideravelmente maior que a das manganitas (cerca de 350 S cm^{-1} a $550 \text{ }^\circ\text{C}$) (WINCEWICS et al, 2005; TSIPIS, KHARTON, 2008; JIANG, 2008; MENZLER et al, 2010; JACOBSON, 2010). A explicação para isso (TSIPIS, KHARTON, 2008) é que: a condutividade que aumentava como consequência do aumento na concentração de vacâncias e dos portadores de carga tipo-*p* (que se dá pelo aumento da quantidade de Sr no sítio A), a partir de $x=0,5$, o raio médio do sítio A começa a diminuir e causa um ordenamento nas vacâncias e dos buracos de elétrons que até então estavam delocalizados. Isso traz influência negativa nas propriedades de transporte. A principal desvantagem dessa perovskita é também o alto coeficiente de expansão. A adição de metais como Ga, Al, Ti e Cr diminui este coeficiente, porém traz prejuízos aos transportes iônicos e eletrônicos.

Apesar das cobaltitas também apresentarem alto valor no coeficiente de expansão térmica, o desempenho catódico bem como das propriedades de transporte são consideravelmente melhores (TSIPIS, KHARTON, 2008; SUN et al, 2010; MENZLER et al, 2010). Assim, a cobaltita parcialmente substituída por ferro de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ tem sido estabelecido desde meados dos anos 90 como uma alternativa para conciliar o coeficiente de expansão térmica e a boa atividade catalítica (ADLER, 2000). Tem se conseguido densidades de corrente de $1,5\text{-}2 \text{ A cm}^{-2}$ e 1 A cm^{-2} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, com uma diferença de potencial (ddp) da célula

(SOFC) de 0,7 V. Num outro trabalho, em que se estudou a influência do conteúdo de Sr e Fe na estrutura e desempenho catódico da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, onde $0 < x \leq 0,5$ e $0 < y \leq 0,8$, obtiveram uma alta densidade de corrente ($1,7 \text{ A cm}^{-2}$ a 0,7 V na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$) com a composição de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ (DUTTA et. al., 2009). Atribuíram isso à precipitação de grãos nanocristalinos sobre grãos que constituem a microestrutura porosa do cátodo.

Recentemente, trabalhos sobre preparação e medidas eletroquímicas com $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (menor quantidade que a estequiométrica no sítio A) (QIANG et al, 2009), bem como aqueles em que analisaram a interface com $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ (SDC) ou $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ (GDC) e perovskitas a base de cobalto (AN et al, 2010; GU et al, 2009^b; GUO et al, 2009) tem sido publicados. A obtenção de eletrodos de alto desempenho usando esse tipo de material poderá permitir a operação das SOFC em temperaturas intermediárias ($\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fazendo-se uma análise geral dos trabalhos estudados verifica-se que o aumento na condutividade de íon oxigênio está geralmente correlacionado com o aumento no coeficiente de expansão (ULLMANN et al, 2000). Assim, a melhoria nas propriedades de transporte acarreta na incompatibilidade de propriedades térmicas com outros componentes da célula. A atividade catalítica para reação de redução de oxigênio decresce, grosseiramente, na seguinte ordem: $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$. Isso pode variar com a concentração dos metais alcalinos no sítio A. Em geral, a condutividade iônica, coeficiente de expansão e atividade catalítica aumentam com o aumento na concentração de metais alcalinos como Ca, Sr e Ba. Atualmente, estruturas

mais complexas como: as da perovskitas duplas do tipo $A_{III}A_{II}B_2O_{5+\delta}$ (MENZLER et al, 2010; CHEN et al, 2010; ZHANG, JIN, 2010; KIM et al, 2010; GU et al, 2009^a; DING et al, 2009), onde A_{III} são terras raras e $A_{II}=\text{Ba}$ e B normalmente é Co, e outras do tipo $\text{RBa}(\text{Co},\text{M})_4\text{O}_7$ (KIM, MANTHIRAM, 2010) e $\text{K}_2\text{NiF}_{4+\delta}$ (MENZLER et al, 2010; DAROUKH et al, 2003) têm sido investigadas. Comparadas com as perovskitas simples, as duplas tem vacâncias de oxigênio mais ordenadas com maior mobilidade. Entretanto, isso não trouxe significativas diferenças no comportamento eletroquímico. Os materiais com estruturas do tipo $\text{K}_2\text{NiF}_{4+\delta}$ têm excesso de oxigênio em sítios intersticiais e, portanto, espera-se uma alta condutividade iônica. A condutividade eletrônica é do tipo-p, mas tem comportamento anômalo sendo um problema a ser resolvido (MENZLER et al, 2010; DAROUKH et al, 2003).

Mecanismo da RRO

A reação de redução do oxigênio (RRO), sobre um condutor misto, ocorre por um mecanismo que pode ser separado em passos individuais, conforme ilustrado na Figura 2.2. Oxigênio gasoso se difunde através da estrutura porosa do cátodo, sofre adsorção dissociativa formando espécies O^{n-} , onde n representa o estado de oxidação parcial desconhecido ($0 \leq n \leq 2$) do oxigênio adsorvido. A espécie parcialmente reduzida de O^{n-} migra pela superfície em direção a zona tripla onde é completamente reduzido ou incorporado no condutor misto (MAGUIRE et al, 2000; XU et al, 2005). Descobrir quais destes passos são determinantes da velocidade da reação de

redução do oxigênio pode auxiliar no desenvolvimento de materiais e tecnologias de fabricação de cátodos de alto desempenho para SOFC.

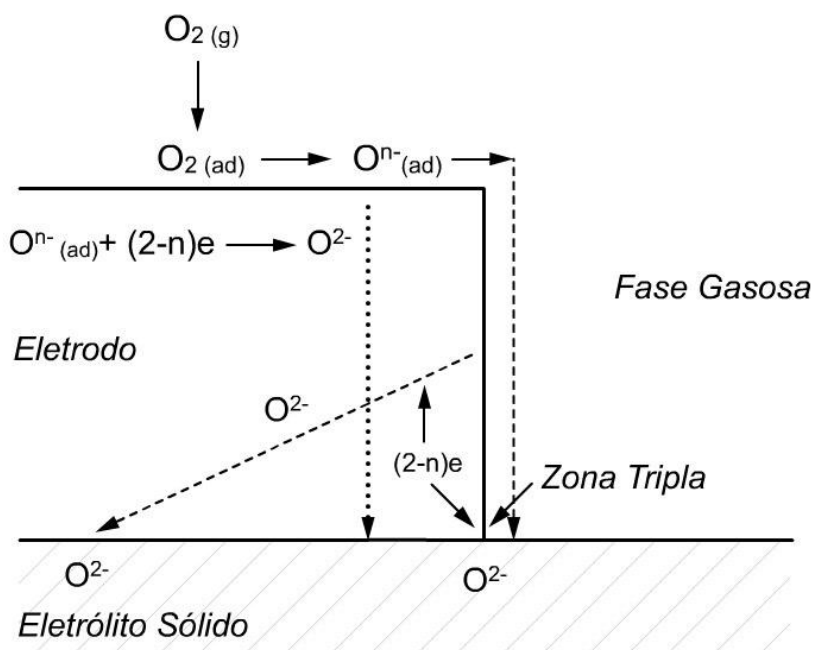


Figura 2.2 Possível mecanismo pelo qual o oxigênio é reduzido em um eletrodo poroso de condutor misto. Adaptado do Haanappel et al (2006).

A Figura 2.3 ilustra a estrutura cristalina geral da perovskita do tipo $ABO_{3-\delta}$. O cátion localizado no sítio A é uma mistura de terras-raras (como La) e metais alcalinos terrosos (como Sr) e o cátion localizado no sítio B é um metal de transição como Co, Fe e Mn (ou combinação deles). A simetria octaedral ao redor do metal de transição (sítio B) promove freqüentemente a formação de bandas do tipo metal ou semicondutor que é responsável pela condução eletrônica.

Esta estrutura é bastante estável em relação a outras fases cristalinas e, assim, com uma escolha adequada dos cátions nos sítios A e B podem suportar um grande número de vacâncias de oxigênio (V_O) que facilita

significativamente o transporte iônico no seu *bulk* nas condições de operação das SOFC (JIANG, 2003).

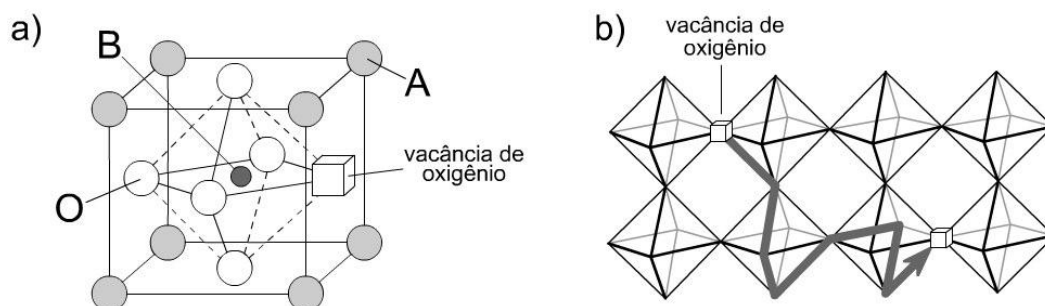


Figura 2.3 Estrutura cristalina e transporte de oxigênio em uma perovskita do tipo $ABO_{3-\delta}$ **(a)** cela unitária constituindo de um octaedro de BO_6 em que compartilha os vértices com a cela vizinha que é os cátions do sítio A. Os cátions do sítio A formam um tetraedro com os oxigênios adjacentes. **(b)** Mecanismo de transporte de oxigênio no *bulk*, envolvendo saltos aleatórios de vacâncias de íons oxigênio na sub-rede de oxigênio. Adaptado do trabalho do Adler (2004).

Adler relata que compostos que possuem somente ferro ($La_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ou LSF) têm propriedades semicondutoras em altas temperaturas, exibindo condutividade tipo-p em altas pressões parciais de oxigênio (P_{O_2}), produzidas pela flutuação de valência entre Fe^{3+} e Fe^{4+} , e condutividade tipo-n em baixas P_{O_2} devido às flutuação entre Fe^{3+} e Fe^{2+} (ADLER, 2004). Para soluções sólidas de $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ e $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ ou LSFC) a estrutura eletrônica se torna mais complexa, sendo que com $y=0,8$ em conteúdo de ferro o material exibe comportamento de semicondutor e quando $y=0,1$, ou seja, rico em cobalto, comporta-se como metal (ADLER, 2004).

Inúmeros trabalhos investigam proporções adequadas de lantânio/estrôncio no sítio A e cobalto/ferro no sítio B do sistema $La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ (LSFC), entretanto quase todos os fazem separadamente fixando uma das variáveis composicionais. A quantidade de La pode variar

entre $x=0$ até 0,5 (MURATA et al, 2005; UCHIDA et al, 1999; WINCEWICZ, COOPER, 2005; MAI et al, 2006; MINESHIGUE et al, 2005; FLORIO et al, 2005; KOSTOGLLOUDIS, FTIKOS, 1999), sendo que melhores desempenhos foram observados para o sistema com $x=0,4$ quando $y=0,4$ (ZHANG et al, 2005; UCHIDA et al, 1999) ou $x=0,5$ quando $y=0$ (WANG et al, 2010). Num outro trabalho de RRO sobre filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ verificaram que a quantidade relativa de Fe e Co tem pouco efeito na resistência associada à troca de oxigênio na superfície (a $700\text{ }^\circ\text{C}$, resistência $<0,1\ \Omega\ \text{cm}^2$). Além da estequiometria melhor a ser estabelecida, trabalhos recentes têm visado melhorar a microestrutura usando diversas técnicas de deposição.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo preparar cátodos de condutor misto (eletrônico e iônico) de perovskitas do tipo $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ que possibilite diminuir a temperatura de operação das SOFCs.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- estudar a influência das quantidades relativas de $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ (x e y, respectivamente) no desempenho eletródico;
- utilizar a quimiometria (planejamento fatorial) para estabelecer um conjunto de combinações de composições (x e y) para o material catódico, preparar e caracterizar estes materiais por técnicas físicas (difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura);
- estudar a atividade eletroquímica dos materiais preparados para a RRO (polarização e espectroscopia de impedância);
- utilizar o método estatístico de multivariáveis, PCA, para entender as correlações entre as variáveis (variáveis composicionais, aquelas que dela resultaram e o desempenho eletródico para RRO).

Num estudo prévio feito no grupo (GEQS-IB) com o mesmo material, variou-se somente a quantidade relativa de Co e Fe mantendo fixo a quantidade de estrôncio em $x=0,4$ ($\text{La}_{0,6} \text{Sr}_{0,4} \text{Fe}_y \text{Co}_{1-y} \text{O}_{3-\delta}$) (PEREIRA, 2007). O desempenho eletródico melhor foi encontrado para amostras mais ricas em ferro. Entretanto, não se obteve uma intercamada de SDC que revestia uniformemente o eletrólito. Assim, a intercamada de SDC, necessária para evitar as reações de estado sólido entre os materiais do eletrólito e catodo, foi também otimizada no presente trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Definição das composições para preparação das amostras

4.1.1 Quimiometria (Planejamento Fatorial)

O objetivo deste trabalho é determinar a composição da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ que proporciona menor polarização do catodo para RRO. Para tanto, as proporções relativas de La/Sr e Co/Fe foram variadas simultaneamente, onde as composições a serem testadas foram estabelecidas utilizando o método de planejamento fatorial. Para esse planejamento contou-se com a colaboração do Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e mestre Renzo Corrêa Silva da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Foram estabelecidas doze distintas composições, listadas abaixo (Tabela 4.1.1), usando o programa Minitab 14.

Tabela 4.1.1 Composições nominais para a perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, estabelecidas pelo método do planejamento fatorial.

COMPOSIÇÕES NOMINAIS	Sigla
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}\text{O}_{3-\delta}$	L4S6C
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	L4S6F4C6
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	L4S6F6C4
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}\text{O}_{3-\delta}$	L4S6F
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}\text{O}_{3-\delta}$	L6S4C
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	L6S4F4C6
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	L6S4F6C4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}\text{O}_{3-\delta}$	L6S4F
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}\text{O}_{3-\delta}$	L8S2C
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	L8S2F4C6
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	L8S2F6C4
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}\text{O}_{3-\delta}$	L8S2F

Para facilitar, as amostras serão referidas usando as siglas que estão na coluna direita da Tabela 4.1.1.

4.1. 2 Síntese do Precursor Polimérico de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$

Para sintetizar a perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, utilizou-se o método dos precursores poliméricos (Pechini) (ZHAS et al, 2005; PUREUR, 2001). Este método consiste na formação de quelatos dos cátions metálicos (nitratos) com ácido orgânico (ácido cítrico) e adição de um poliálcool (etilenoglicol) os quais poliesterificam sob aquecimento e agitação simultânea pela condensação do álcool com os grupos ácidos dos quelatos. O polímero (resina) distribui homogeneamente os cátions metálicos ao longo da cadeia e com tratamento térmico adequado elimina a parte orgânica para a obtenção da fase desejada. Esta resina forma uma espécie de espuma sólida em temperaturas relativamente baixas ($\sim 150^\circ\text{C}$) devido a decomposição de alguns grupos ácidos que liberam grande quantidade de gases, CO_2 e vapor de água, resultando na expansão da estrutura antes da solidificação. Em atmosfera oxidante e acima de 400°C , esta resina sofre combustão e se torna mecanicamente frágil (fragmentação) formando pós de grande área superficial. A temperatura para a obtenção da fase desejada e morfologia depende dos cátions e estabilidade dos seus carbonatos.

Para a preparação dos materiais foram utilizadas quantidades estequiométricas dos seguintes sais: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

(Aldrich, 99 %), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98 %). Estes sais foram dissolvidos em solução diluída de ácido nítrico e adicionados a uma solução de ácido cítrico (Mallinkrodt, P.A.). Após a homogeneização, foi acrescido de etilenoglicol e a solução foi mantida entre 65 °C e 70 °C sob agitação até a formação da resina de alta viscosidade. A duração deste processo variou entre 3 a 6 dias. Após a obtenção da resina, esta foi seca a 150°C por 4 h para a eliminação de solventes remanescentes, como água e outros, bem como a liberação de gases que formam da decomposição parcial da resina. Na seqüência o pó obtido foi moído e separado em três porções e transferidos para cadinhos de alumina para serem tratadas a 400 °C, 700 °C e 1050 °C ao ar por 4 h. Estas temperaturas foram estrategicamente estabelecidas com base nos resultados das análises térmicas (TG/DTA) que serão discutidas posteriormente.

A Figura 4.1 resume na forma de fluxograma o procedimento descrito acima da síntese das perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, sendo que a primeira foi sintetizada em doze composições diferentes seguindo a estabelecida no planejamento fatorial. Quanto a $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, é o material com a composição mais freqüentemente utilizada como cátodo em SOFC.

Os materiais sintetizados (pó) foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise composicional semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX).

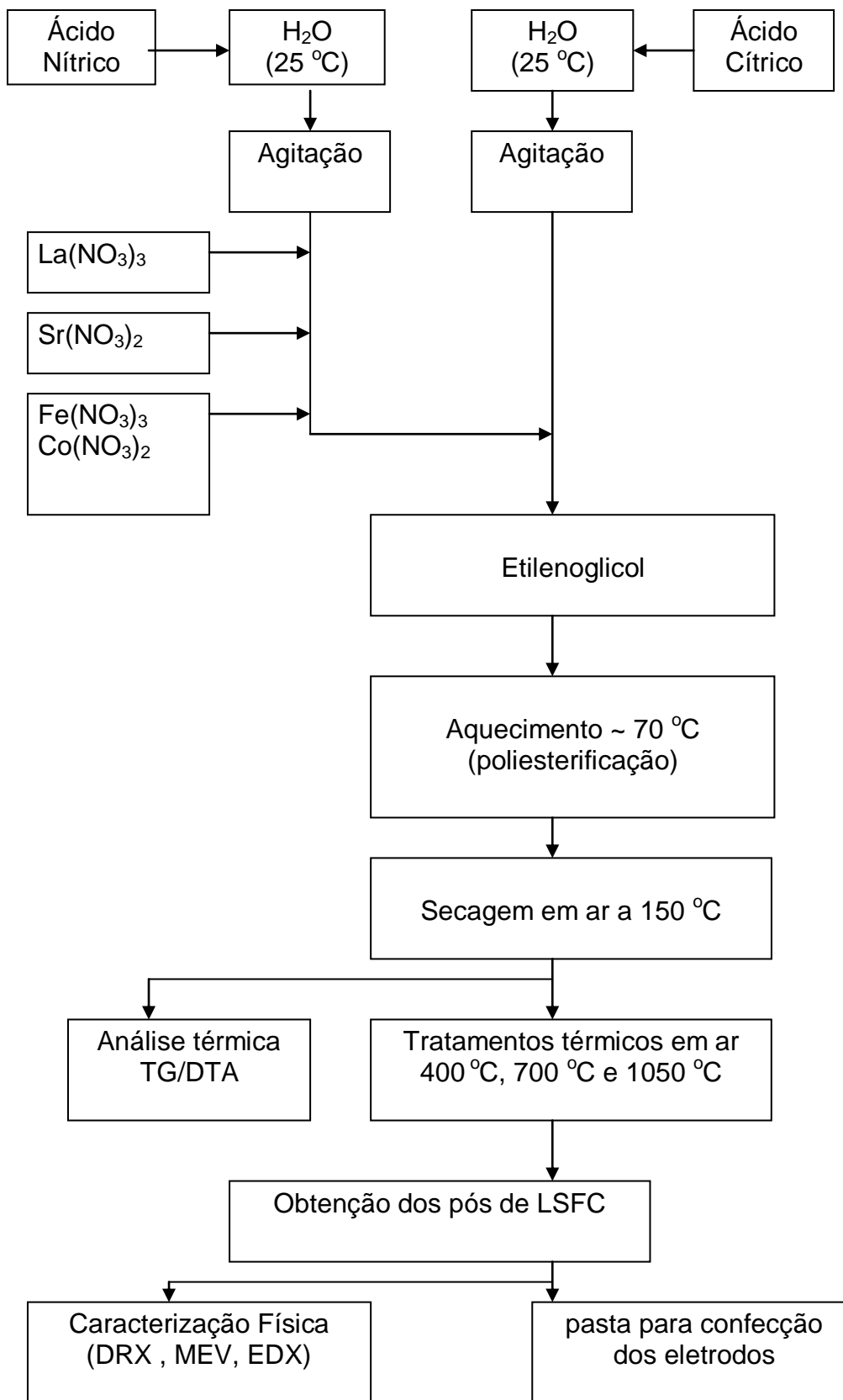


Figura 4.1. Fluxograma da preparação do pó das perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método dos precursores poliméricos.

4.1.3 Preparação do Eletrólito de YSZ

Para a preparação da célula unitária foi utilizado o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ, *Yttrium Stabilized Zirconia*) com composição de $ZrO_2 \cdot 8\%Y_2O_3$ da Nisshin Co. O eletrólito tem forma de disco de 13 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Para melhorar a aderência entre eletrodo e eletrólito o disco foi submetido ao ataque químico (*etching*) mergulhando-se numa solução aquosa de HF (10 %) num frasco de polietileno em banho-maria a 65 °C por 10 min. Em seguida os eletrólitos foram lavados com água destilada com auxílio de um banho ultra-sônico e secos a 60 °C. Esse processo tem como objetivo aumentar a rugosidade da superfície do eletrólito.

4.1.4 Preparação da intercamada de SDC

A intercamada de céria dopada com samária (SDC, *samarium doped ceria*) na composição de $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ foi preparada sobre o eletrólito de YSZ antes de receber o catodo de LSFC para evitar o contato direto do catodo com YSZ. Sabe-se que a reação no estado sólido entre YSZ e LSFC leva a formação de fases resistivas de $SrZrO_2$ e La_2ZrO_7 (SIMNER et al, 2003). Foram sintetizadas duas pastas precursoras de SDC: uma foi preparada utilizando nitrato de cério III [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Fluka 99 %) e a outra, nitrato de cério IV e amônio [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, Mallinckrodt], como precursores de cério. Foram acrescentados de uma quantidade estequiométrica de nitrato de samário ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich 99,9 %) em cada uma delas e dissolvidos em água ultrapurificada (18,2 mΩ.cm, obtido num sistema Elga modelo PurelabUltra) de

forma que a concentração de metais fosse cerca de 0,4 mol/L. Posteriormente foi adicionado um antiespumante (A-10 da Assel) e aos poucos foram introduzidos Hi-Metlose (agente emulsificante da Shin Etsu Chemical, Japão) e ácido ftálico (agente plastificante). A pasta foi agitada durante 4 h para a homogeneização, lacrada e posteriormente levada ao refrigerador onde permaneceu durante 24 h a 7 °C para garantir a dissolução do emulsificante. Deixou-se em repouso a temperatura ambiente antes da utilização para a deposição. A Figura 4.2 representa o fluxograma de preparação desta pasta de SDC.

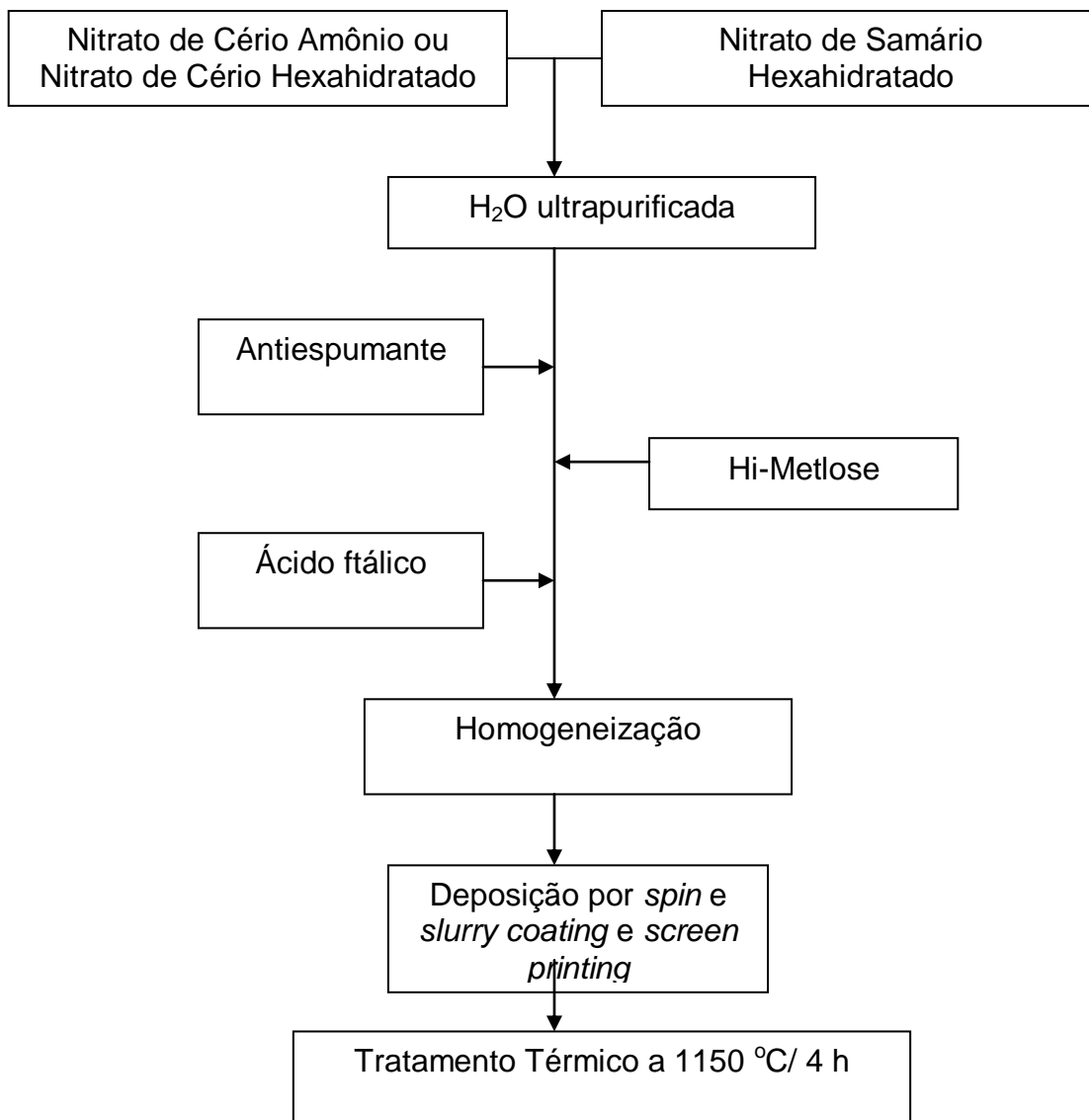


Figura 4.2 Fluxograma de preparação da pasta SDC.

As pastas e as intercamadas são designadas no texto como SDCIII e SDCIV de acordo com a valência do precursor do cério usado.

A camada foi depositada pelas técnicas de *spin coating*, *screen printing* e *slurry coating* sobre uma das faces de YSZ. A deposição por *spin coating* é procedida da mesma forma que a deposição do eletrodo de platina, que consta no item 4.1.6.1. No item 4.1.5.1 consta o procedimento para deposição por

screen printing. Assim, no item abaixo descreve-se o procedimento para deposição por *slurry coating*.

4.1.4.1 Formação da camada de SDC por *Slurry Coating*

A deposição de filme de SDC por *slurry coating* consistiu da colagem de um gabarito plástico adesivo, que contém um orifício de 7 mm, sobre uma face do disco de YSZ. Nesse orifício foi depositada a pasta de SDC com o auxílio de uma espátula em silicone ou rodo de borracha. A borda de apoio da espátula ou rodo foi usada para espalhar e formar películas de espessura igual a do adesivo e homogêneo. As etapas para esta deposição são mostradas pela Figura 4.3 Após a deposição, o conjunto foi levado para secagem por 10 min em uma estufa a 60 °C. O adesivo então foi retirado e o eletrólito com camada de precursor de SDC foi calcinado a 1150 °C. A aderência e a morfologia da intercâmara foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

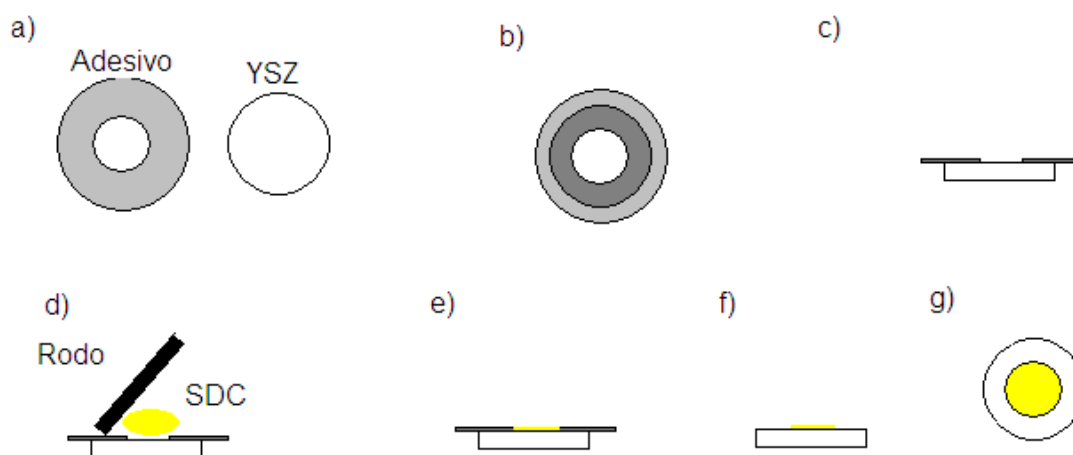


Figura 4.3 Processo de deposição de filmes por *Slurry Coating* **a)** esquema superficial frontal do adesivo e do eletrólito YSZ; **b)** colagem centralizada do adesivo no eletrólito; **c)** vista de corte transversal do YSZ com adesivo; **d)** deposição do SDC com rodo; **e)** vista de corte transversal do YSZ com o depósito de SDC; **f)** vista de corte transversal do YSZ com o depósito de SDC sem o adesivo; **g)** imagem frontal do YSZ com o depósito de SDC.

4.1.5 Preparação dos eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$

Posterior a obtenção dos materiais precursores na forma de pó, preparados conforme o procedimento do item 4.1.2 desta seção e calcinados a 400 °C, os pós foram submetidos à moagem em um moinho de bola tipo *Triton* (bola e pote em ágata sob vibração). Depois, foram classificados em um peneirador vibratório (marca Produtest) utilizando peneiras (marca Granutest) de 400 *mesh*. Os que não atingiram essa granulação foram moídos até passar por esta peneira. Deste modo os grãos tinham tamanhos menores que 37 μm . Este pó foi misturado com α -terpeniol (Merck, 98 %) sob agitação até obter uma pasta de viscosidade adequada para a deposição por serigrafia (*screen printing*). A suspensão ou pasta produzida foi vedada em um frasco e armazenada no refrigerador deixando descansar por no mínimo um dia antes da utilização. A deposição por serigrafia foi feita sobre a camada de SDC (ver item 4.1.5.1) previamente depositada conforme descrito no item 4.1.4.1, sendo então o eletrodo limitado a uma área de 0,35 cm^2 . Na seqüência, os discos de YSZ contendo SDC e LSFC ou LSM foram calcinados a 1050 °C por 1 h (taxa de aquecimento e arrefecimento 5 °C min^{-1}). A morfologia foi analisada por MEV e o desempenho eletroquímico foi verificado mediante levantamento de curva de polarização e espectroscopia de impedância após depositar o anodo e eletrodo de referência em platina.

O anodo de platina foi depositado na outra face do eletrólito oposta ao cátodo e, na sua lateral, o eletrodo de referência, seguindo o procedimento descrito no item 4.1.6.

4.1.5.1 Serigrafia (*Screen Printing*)

A deposição dos eletrodos por serigrafia (Figura 4.4) consistiu da utilização de uma tela de malha a 200 *mesh* e um rodo. A tela tem como função controlar a dosagem de pasta, espessura, área e a geometria da deposição. Essa deposição se dá pela passagem da pasta pelos espaços existentes entre os fios da malha e deslizamento do rodo que auxilia no nivelamento superficial (remoção do excesso da pasta).

Esta técnica é de baixo custo e de boa reprodutibilidade podendo ser utilizada em larga escala. A espessura e as características morfológicas do filme dependem tanto da composição da pasta (tamanho das partículas dispersas, viscosidade e temperatura de tratamento) como da malha (número e espessura dos fios).

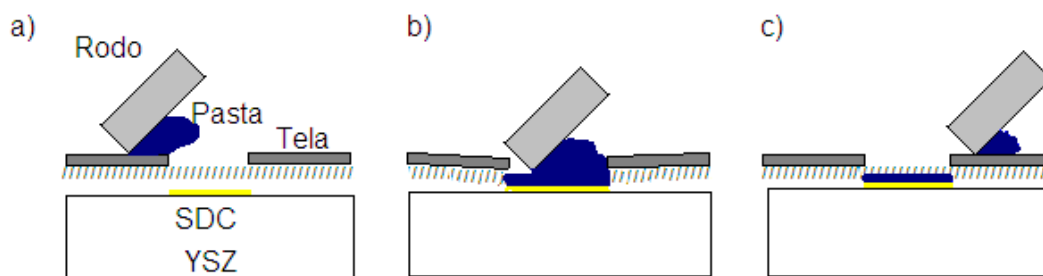


Figura 4.4 Processo de deposição por *screen printing* (a) esquema do sistema de deposição; (b) passagem do rodo contra os fios da malha (c) pasta depositada. Adaptado do Pereira (2007).

Neste trabalho foi utilizado tela em nylon de malha 90 (90 fios cm^{-1}), aproximadamente 228 *mesh*, demarcada geometricamente por película de resina resistente à solventes orgânicos exceto nos orifícios circulares de 0,67 cm de diâmetro. Após a secagem, o conjunto foi submetido a tratamento

térmico a 1050 °C por 1 h. A massa do conjunto antes e depois da deposição do cátodo foi devidamente anotada para a determinação da porosidade. Feito isso, o anodo e o eletrodo de referência em platina foram depositados na outra face e na lateral do eletrólito, respectivamente.

4.1.6 Preparação do anodo e eletrodo de referência em platina

A pasta de platina, utilizada tanto para a confecção do anodo como do eletrodo de referência, foi preparada a partir da pasta concentrada (TR-7905 da Tanaka Kikinzoku Internacional K. K.) acrescida de α -terpeniol de 4 a 5 g ml⁻¹ e misturada com agitador magnético até a homogeneização.

Para a deposição do anodo foi introduzido também um gabarito plástico de orifício circular de 0,35 cm² centralizado com auxílio de luz. O YSZ é translúcido e facilita o alinhamento do cátodo com ânodo. Depois de centralizado a técnica de *spin coating*, que está descrita na seção 4.1.6.1, foi utilizada para depositar a pasta de Pt. Com esta mesma pasta revestiu-se toda a lateral do disco de YSZ que serviu de eletrodo de referência. O conjunto foi tratado a 930 °C durante 1 h. A Figura 4.5 mostra o desenho da célula obtida.

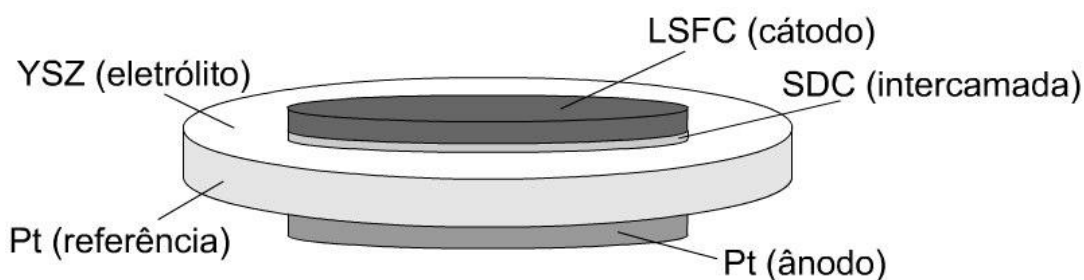


Figura 4.5 Esquema geral de uma célula unitária após a deposição do eletrodo de referência, anodo, catodo, e intercamada de SDC. Adaptado do Pereira (2007).

4.1.6.1 *Spin Coating*

Uma quantidade da pasta de platina suficiente para ocupar o orifício deixado pelo adesivo foi colocada numa das faces do eletrólito. Em seguida, a peça foi colocada sobre a base giratória que possui um pequeno orifício no centro e um *o'ring*, concêntrico em elastômero (de 9 mm de diâmetro), para prender a peça por sucção (bomba de vácuo) à base giratória sem que o catodo toque na base ou no elastômero. A peça foi submetida à rotação a 500 rpm por 1 min num *Spinner* de marca Headway Research, modelo PWM 32, acoplado a uma bomba de vácuo da marca Tecnal modelo TE-058, livre de óleo (Figura 4.6). Nesta técnica devem-se controlar parâmetros como velocidade e o tempo de rotação dependendo do tipo de aplicação bem como as características da pasta.

Posteriormente, as amostras foram levadas à estufa a temperatura de aproximadamente 80 °C por 30 min, retirando-se cuidadosamente o “gabarito”. O conjunto foi então tratado termicamente a 930 °C durante 1 h com taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C min⁻¹.

Esta técnica foi usada também no preparo da intercamada de SDC.

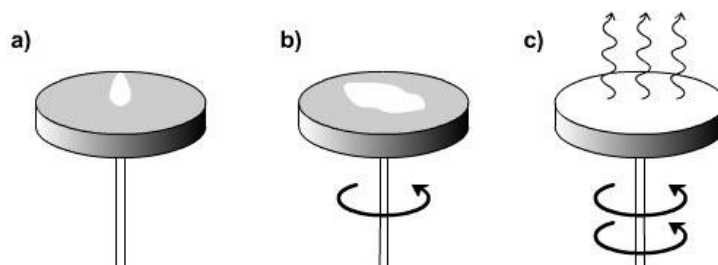


Figura 4.6 Etapas da técnica de *spin-coating* (a) deposição da pasta (b) rotação do substrato e espalhamento (c) evaporação e formação do filme

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Análise Térmica dos Pós

Para o estudo dos eventos químicos e físicos experimentados pelos precursores da perovskita, quando são submetidos ao aquecimento sob uma taxa determinada, foi utilizado um equipamento STA (análise térmica simultânea) da Netzsch, modelo 409C. Este equipamento faz simultaneamente a análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Os experimentos foram feitos a uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} sob fluxo de ar sintético a 40 mL min^{-1} .

4.2.2 Difração de Raios X

As amostras da perovskita, tratadas termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ao ar, foram submetidas à difração de raios X (DRX), Método do Pó, num equipamento de marca Rigaku (Japão), modelo D/MAX- 2100/PC, utilizando radiação K_α do cobre ($1,5405 \text{ \AA}$). O sistema possui filtro de níquel para a radiação K_β e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA sendo que a radiação K_α do cobre é gerada com corrente de 20 mA e acelerada por um potencial de 40 kV . As medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de $0,02$ graus e tempo de coleta de 1 s cada ângulo, no intervalo de 10 a 100

graus (2 theta). Os dados obtidos foram submetidos ao estudo de refinamento estrutural (Método de Rietveld).

4.2.3 Método de Rietveld

Para refinamento estrutural pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969), utilizou-se o programa PC-GSAS tendo como base de dados o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database –Database Version: December 2003) e o PDF (Powder Diffraction File- PDF2-2003 distribuido por Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS). O refinamento foi realizado com a colaboração do mestrando Murillo Longo Martins do programa de Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP/Botucatu e Profs. Valter Ussui do CCTM-IPEN.

Em linhas gerais esse método consiste da construção matemática de um padrão de difração de raios X (simulação), baseando-se num modelo estrutural adotado (estrutura que se espera para o material estudado). O difratograma simulado é então comparado com o experimental cujo padrão de difração é obtido pelo método do pó num processo de varredura de ângulo passo a passo (*step scan* ou tempo fixo), com incremento $\Delta 2\theta$ constante. O conjunto de parâmetros que resultar numa menor diferença com o difratograma experimental permite informar sobre a estrutura cristalina ou um conjunto de estruturas que proporciona aquele padrão de difração, bem como o tamanho médio de cristalito, orientação preferencial, microdeformação (através da análise anisotrópica de Peter Stephens), e análise quantitativa de fases (AQF).

Inicialmente, os dados cristalográficos do modelo estrutural adotado [sistema, grupo espacial (simetria), posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede], são introduzidos no programa GSASOs. Em seguida, os parâmetros que descrevem a estrutura cristalina são refinados para minimizar a diferença entre os dois difratogramas (experimental e simulado). Esse processo de ajuste é conhecido como “refinamento da estrutura cristalina” e é feito minimizando-se a soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas a cada passo angular do padrão de difração. O conjunto de parâmetros que resultar numa menor diferença permite informar sobre a(s) estrutura(s) cristalina(s) que proporciona aquele padrão de difração. A qualidade do refinamento é definida com base em três fatores: χ^2 , R(F2) e R_w . O R(F2) (índice de Bragg) é um parâmetro que indica a qualidade do modelo (estrutura cristalina) escolhido para refinar, que foi adotado como sendo o composto que gerou o padrão de difração. Quanto menor esse índice mais confiável é o resultado. O R_w é o índice que indica a convergência do refinamento. A diminuição do valor de R_w significa que o refinamento procede de forma que a diferença entre os padrões de difração (simulado e experimental) diminui e o final é estabelecido quando o R_w atinge um valor mínimo e não varia mais. O índice χ^2 vem da razão entre R_w e R_{exp} , sendo que o último é o valor estatisticamente esperado para o R_w . χ^2 é o parâmetro que indica a aderência (*goodnes of fit*) e deve estar próximo à 1,0 ao final do refinamento.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise morfológica dos pós, intercamadas de SDC e cátodos, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências da UNESP/Botucatu. As imagens foram geradas por elétrons secundários, usando um detector Everhart-Thornley e distância de trabalho de cerca de 10 mm, produzidos por feixes acelerados a 12,5 kV.

Para análise semi-quantitativa da composição química por energia dispersiva de raios X (EDX) foi utilizado um equipamento da marca LEO, modelo 440, acoplado ao detector EDS da marca Oxford, modelo 7060, do Instituto de Química da USP, Campus de São Carlos. As amostras em pó, calcinados a 1050 °C, foram pastilhadas antes da colagem sobre a base (*stub*) e metalização. Os resultados apresentados são médias de 3 medidas onde permaneceu por 1 min para a contagem de sinais numa área irradiada com magnificação de 600 vezes.

Na análise da distribuição de tamanho de partículas, os pós calcinados a 1050 °C foram inicialmente dispersos em isopropanol. Para cada amostra, uma gota da sua suspensão foi espalhada sobre lamínula de vidro, que estava colada com a base (*stub*). Após a secagem, a lâminula foi metalizada e as imagens, obtidas em diferentes áreas. As imagens foram então mapeadas quanto a distribuição de tamanho (contraste) usando o programa ImagePro Plus 4.1.

4.2.5 Teste Eletroquímico

A Figura 4.7 representa um esquema do sistema utilizado nas medidas eletroquímicas. Este sistema, desenvolvido pela Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki, 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 fornecida pela Minerfund (Ibaté, SP). Utilizaram-se tubos de alumina para conduzir os contatos elétricos bem como dos gases. O contato elétrico foi feito em ouro para catodo e em platina, para anodo e eletrodo de referência. 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 de 20 ml min⁻¹ foi proporcionado 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 a 20 mL min⁻¹ com o auxílio também de um controlador de vazão de gás (Marca MKS). Para a vedação dos compartimentos, anodo 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 que são conduzidos para alimentar os eletrodos. O eletrodo de referência de platina 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 célula unitária com a interface de medidas (potenciostato/galvanostato da Radiometer Copenhagen PGZ 301 Voltab) foi feito por fios de Au e Pt no eletrodo de trabalho (cátodo) e contra-eletrodo (ânodo), respectivamente.

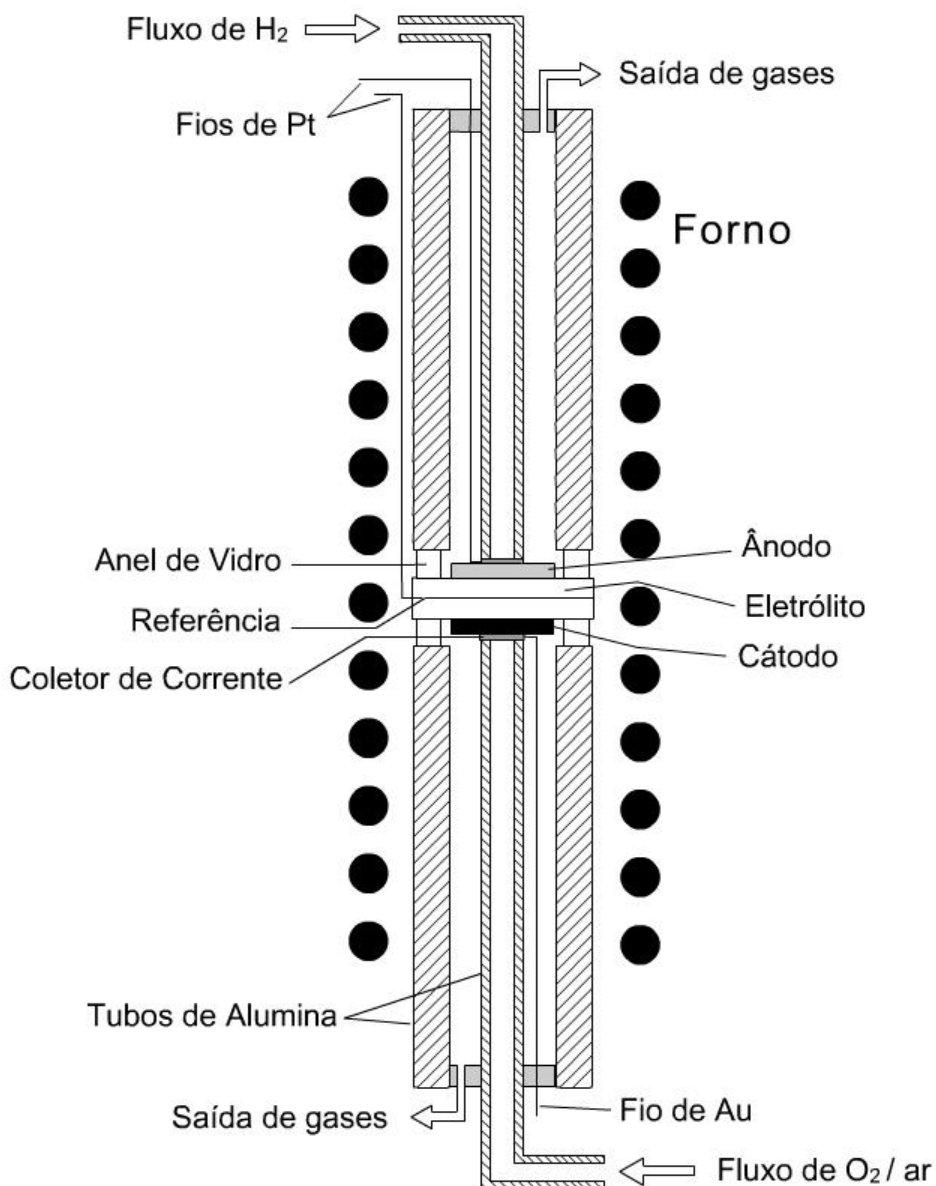


Figura 4.7 Desenho esquemático da montagem do sistema de medidas eletroquímicas. Adaptado do Pereira (2007).

A caracterização eletroquímica das perovskitas para a RRO foi feita mediante levantamento de curvas de polarização e impedância eletroquímica

no intervalo de temperatura de 1000 °C a 700 °C. As medidas de polarização foram feitas no intervalo entre o potencial de circuito aberto (OCP) e -500 mV, em relação ao eletrodo de referência de ar. Os dados de corrente a cada potencial foram registrados após um período de espera de 20 s para a estabilização. As medidas entre OCP e -500 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 em que o eletrodo foi polarizado. Aplicou-se um sinal senoidal de amplitude de 10 mV sobre o potencial aplicado com um tempo de integração de 1 s. Os dados da espectroscopia de impedância foram utilizados tanto para fazer a correção de queda ôhmica da curva de polarização bem como para investigar os parâmetros que são responsáveis pela resistência interna da célula (no que se refere ao cátodo). Na determinação do circuito elétrico equivalente e grandezas dos componentes resistivos e capacitivos utilizou-se o programa Zview, Versão 2.8d, da Scribner que, por ajuste (*fitting*) do espectro do circuito elétrico equivalente com o espectro obtido experimentalmente, fornece o conjunto de valores mais adequados.

4.3 Análise das componentes principais (PCA)

O presente estudo consistiu da variação simultânea das composições no sítio A e B da estrutura ABO_3 , cujos valores foram estabelecidos por quimiometria (planejamento fatorial). O objetivo foi entender a influência das composições no desempenho eletroquímico e determinar aquela que proporciona melhor desempenho. A variação das composições no sítio A e B leva a um conjunto de dados, dos parâmetros cristalográficos, cujas mudanças foram produzidas pelas modificações nesses sítios e o desempenho depende das modificações produzidas nos parâmetros da estrutura. Trata-se de experimentos de medidas multivariadas. Para a interpretação integrada dos resultados usou o método estatístico chamado PCA (análise das componentes principais).

A Análise das Componentes Principais (PCA) é um método da estatística multivariada que permite interpretar um conjunto de dados pela transformação linear das variáveis originais (dados organizados na forma de uma matriz) em novas variáveis (matriz de variâncias-covariâncias ou de correlação entre os parâmetros). Os autovetor e autovalor são então determinados bem como os componentes principais tal que as variáveis são agora representadas por um conjunto de componentes. No primeiro componente vem computada a maior parte possível da variação existente no conjunto de dados; no segundo componente, a maior variação possível do restante dos dados, e assim por diante até o último, cujo componente computa a menor variação possível do conjunto desse conjunto. Em outras palavras,

nessa matriz de PC, cada variável nova é obtida pelas combinações lineares onde os componentes variam desde aqueles em que as variáveis originais estão fortemente correlacionadas até aqueles em que elas não têm correlação. A interpretação dessa estrutura é feita pela visualização dos componentes principais em duas dimensões ou mais (modelagem de dados) dos pesos de das variáveis num sistema de eixos cartesianos cujos eixos são constituídos com a própria 1ª e a 2ª componente.

Detalhes deste método se encontra no Apêndice 1. Para este estudo utilizou-se o programa Minitab 14.

5 Resultados e discussões

5.1 Análise Térmica dos Pós

As medidas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) foram feitas com a finalidade de elucidar os processos físicos e químicos decorrentes do aquecimento de 50 °C a 1200 °C, ao ar a uma taxa de 10 °C min⁻¹, nos pós precursores da perovskita previamente calcinados a 150 °C. Para estas análises foram selecionadas algumas amostras com algumas composições estabelecidas pelo método estatístico (Planejamento Fatorial), sendo elas: L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4.

A Figura 5.1 apresenta o gráfico de TG, onde mostra a variação de massa, (em porcentagem), em função da temperatura.

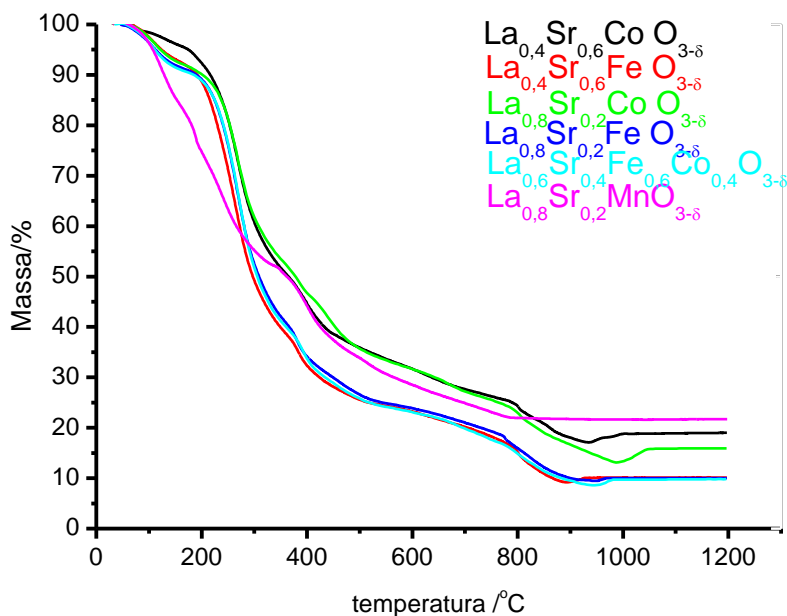


Figura 5.1 Análise termogravimétrica dos pós de L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4, tratados a 150 °C.

Nota-se que os comportamentos térmicos das resinas precursoras secas são semelhantes, apresentando uma perda grande de massa (de 60 % a 80 %) no intervalo de 200 °C a 500 °C. A redução de massa é gradativa (cerca de 15 %) no próximo intervalo de temperatura (400 °C a 800 °C). No intervalo seguinte (800 °C a 1000 °C), a perda líquida foi em torno de 10 %, sendo que por volta de 900 °C a 1000 °C houve uma diminuição e um aumento de massa. Essa perda e ganho de massa não foi observada para LSM. A variação de massa foi insignificante acima de 1000 °C.

Para melhor visualizar a curva TG no intervalo de temperatura maior que 700 °C, foi feito um gráfico ampliado dessa região, que está mostrado na Figura 5.2. Pela figura nota-se que o precursor LSM apresenta eliminação total de orgânicos até em torno de 750 °C. Em seguida ocorre a estabilização de sua massa que se mantém constante até 1200°C. Porém, nos sistemas onde há Co e/ou Fe no sítio B da perovskita, a perda de massa ocorre mesmo no intervalo de temperatura entre 750 °C e 980 °C e, posteriormente, um ganho é observado até nas proximidades de 1050 °C. No caso do L4S6C, percebe-se que a perda ocorre até 950 °C e o ganho, até nas proximidades de 1000 °C. Para LSC mais rica em lantânio, L8S2C, essas temperaturas são de 1000 °C e 1070 °C, respectivamente. No sistema contendo apenas Fe no sítio B da perovskita ou aquele em que é mais rico em Fe que Co, o mínimo da massa é observado em torno de 900 °C e acima disso há um leve acréscimo de massa até 980 °C, quando atinge a estabilidade.

Para uma análise mais detalhada, foi providenciado o gráfico da derivada destas curvas (Figura 5.3) e para identificar os processos associados

a cada perda, a análise foi feita em conjunto com as curvas da análise térmica diferencial (Figura 5.4).

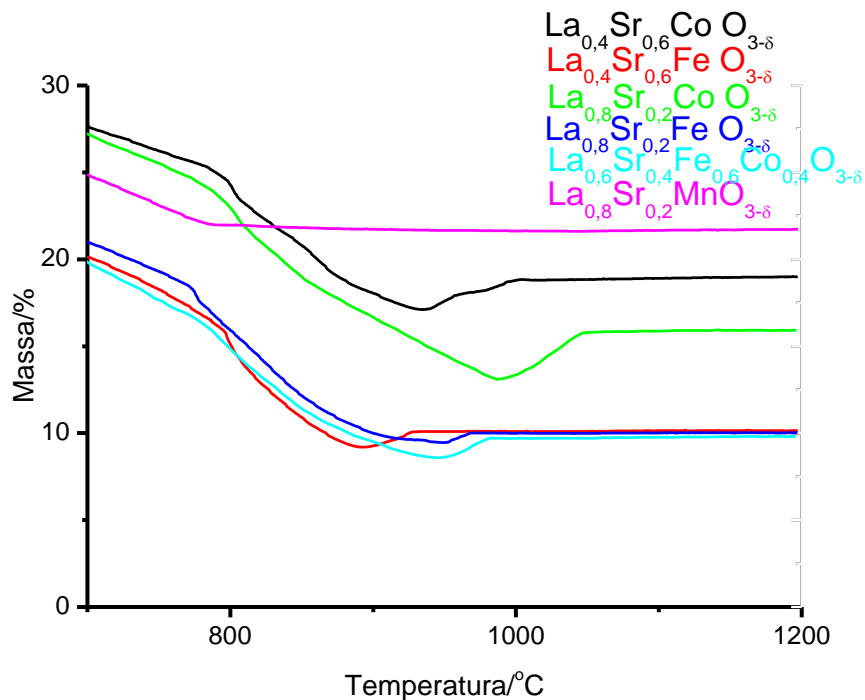


Figura 5.2 Análise termogravimétrica no intervalo de temperatura de 700 °C a 1200 °C dos pós de L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4. tratados a 150 °C por 4 h. (Ampliação do gráfico da Figura 5.1).

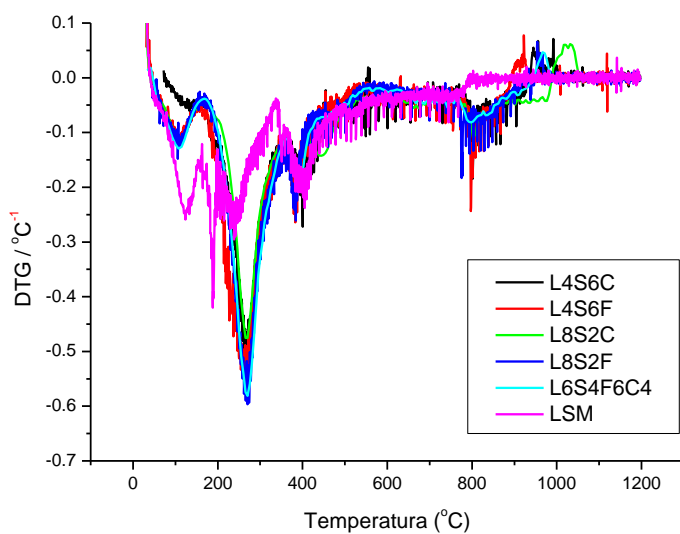


Figura 5.3 Gráfico da derivada das curvas termogravimétricas dos pós de L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4. tratados a 150 °C por 4 h.

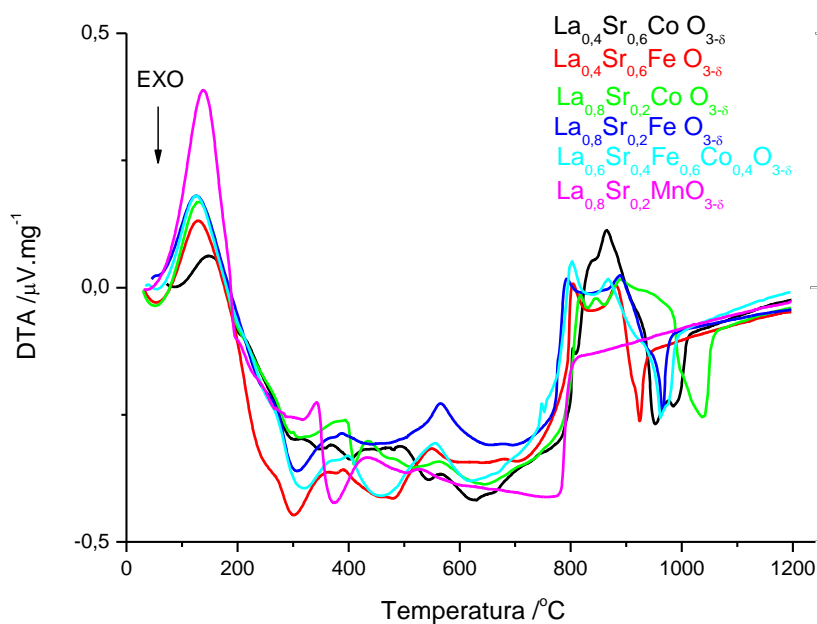


Figura 5.4 Gráfico da Análise Térmica Diferencial dos pós de de L4S6C, L4S6F, L8S6C, L8S6F, LSM e L6S4F6C4. tratados a 150 °C por 4 h.

Pelas curvas dTG (Figura 5.3) verifica-se que a perda de massa ocorre centrada em cinco temperatura distintas.

O gráfico mostra que a primeira perda de massa inicia em uma temperatura de aproximadamente 50 °C e finaliza em ~150 °C. A perda é de aproximadamente 5 % em massa para os sistemas analisados. Uma vez que as amostras já foram tratadas a 150 °C e que os gráficos de DTA mostram que se trata de um processo endotérmico, essa perda pode ser associada à eliminação ou evaporação de água adsorvida no material. O precursor de LSM comportou de forma semelhante.

A segunda perda ocorre no intervalo de 150 °C a 370 °C e se trata de um processo exotérmico. Provavelmente isso deve ao processo de combustão de orgânicos facilmente oxidáveis provenientes da síntese do

material. O precursor de LSM também experimenta esse processo, mas seu pico ocorre em temperaturas menores que nos materiais a base de cobaltita e ferrita.

A perda seguinte ocorre entre 370 °C a 450 °C e se trata também de um processo exotérmico. Provavelmente isso deve ao processo de combustão de orgânicos mais difíceis de serem oxidados e decomposição de alguns ânions (nitratos). Com o precursor de LSM o pico desse processo ocorre em temperaturas ligeiramente maiores que nos materiais a base de cobaltita e ferrita.

No intervalo de 450 °C e 800 °C observa-se uma série de eventos com perdas pequenas de massa e que envolve pouca troca de calor. Estes eventos se referem à combustão dos orgânicos remanescentes, decomposição de alguns ânions, formação de fases etc.

A diferença é notada acima dessa temperatura. Entre 800 °C e 900 °C observa-se um pico endotérmico, que pode ser atribuído ao processo de fusão e decomposição de carbonatos. Acima de 900 °C, o pico exotérmico, acompanhado de ganho de massa, pode estar associado à oxidação dos metais que devem ter sido reduzidos durante a eliminação intensiva da parte orgânica da síntese.

As diferenças nos intervalos de temperatura em que os eventos ocorrem se devem às diferenças na natureza dos íons e concentração que variam à medida que se altera a composição. Para a obtenção de LSF, LSFC e LSC, livre de componentes orgânicos, usando o método do precursor polimérico necessita-se de uma temperatura de pelo menos 760 °C, 1000 °C e 920 °C, respectivamente. Assim, para a investigação da estrutura dos materiais

por difratometria de raios X, foram escolhidas as seguintes temperaturas: 400 °C, 700 °C e 1050 °C durante 4 h com taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C min⁻¹. A temperatura de 1050 °C corresponde à mínima necessária para obter boa aderência dos materiais estudados sobre o eletrólito de YSZ contendo a intercamada de SDC (para obtê-los como catodos). A taxa de aquecimento e arrefecimento deve ser de 5 °C min⁻¹ para evitar aparecimento de fissuras que provem da diferença no coeficiente de dilatação.

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

Com a finalidade de determinar as condições adequadas para a obtenção de amostras monofásicas, materiais de LSFC com as composições estabelecidas no planejamento fatorial, e também o LSM, foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e caracterizados por DRX. As temperaturas de tratamento foram escolhidas a partir dos resultados das análises térmicas, mostradas no item anterior.

A Figura 5.2.1 mostra os difratogramas dos materiais tratados a 400 °C, onde verifica-se picos largos de baixa intensidade, característico de materiais amorfos e de baixa cristalinidade. Isto mostra que esta temperatura não é suficiente para ativar o processo de cristalização da fase desejada (perovskita).

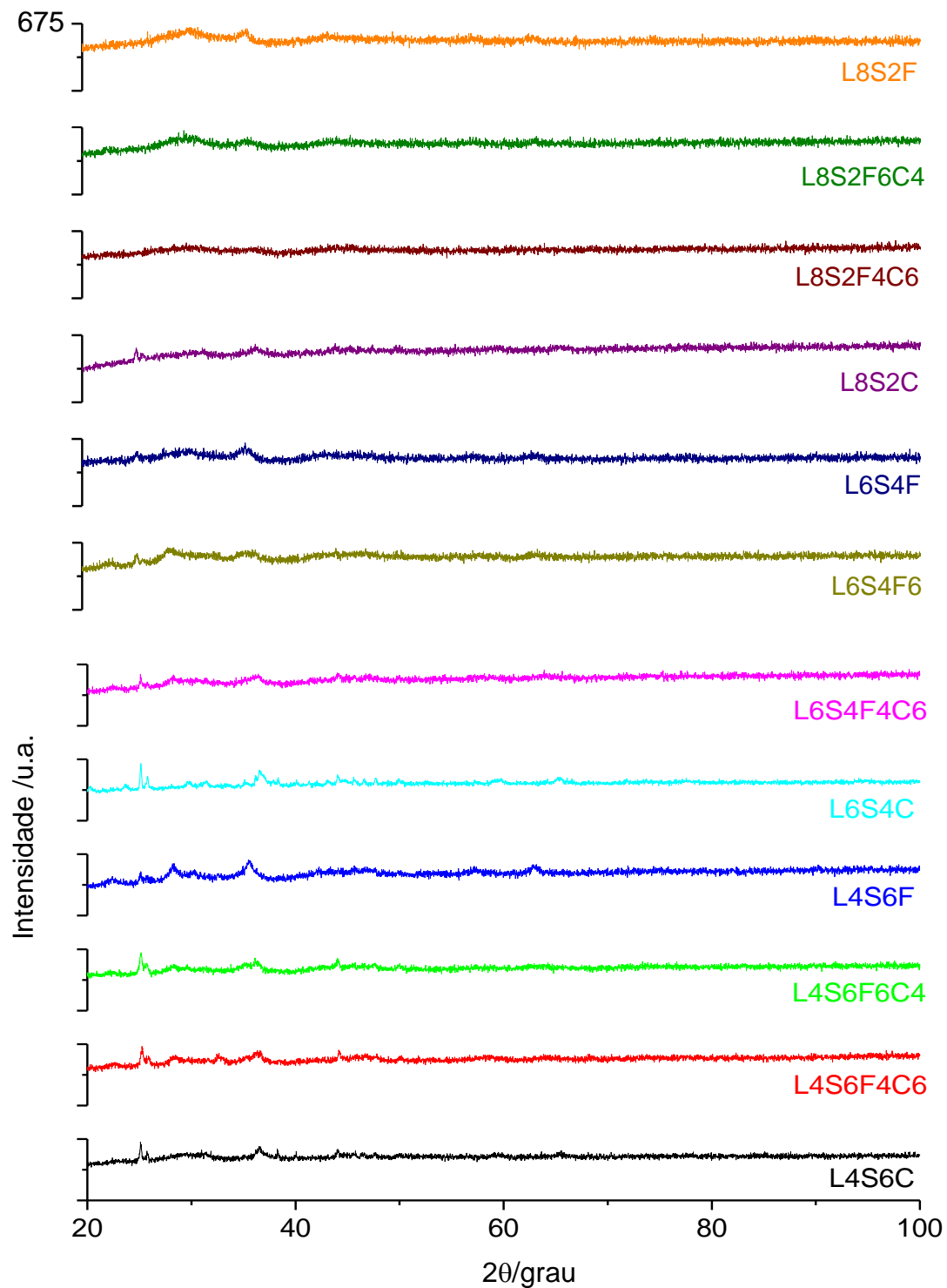


Figura 5.2.1 Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6C, L4S6F, L4S6F6C4, L4S6F6C4, L6S4C, L6S4F, L6S4F6C4, L6S4F4C6, L8S2C, L8S2F, L8S2F6C4, L8S2F4C6, tratados a 150 °C e 400 °C.

Contudo nota-se a presença dos picos de SrCO_3 , principalmente nos difratogramas das amostras cuja concentração de estrôncio é maior que a de lantânio como nos sistemas L4S6C, L4S6F, L4S6F6C4 e L4S6F6C4 (ver Figura 5.2.2). Estes picos foram identificados como sendo de carbonato de estrôncio ou estroncianita, SrCO_3 , indexado sob PDF 05-0816. Esta fase é também observada nos sistemas em que a concentração de lantânio é maior que a do estrôncio como: L6S4C, L6S4F, L6S4F6C4 e L6S4F4C6, porém a intensidade dos picos é menor (ver Figura 5.2.1).

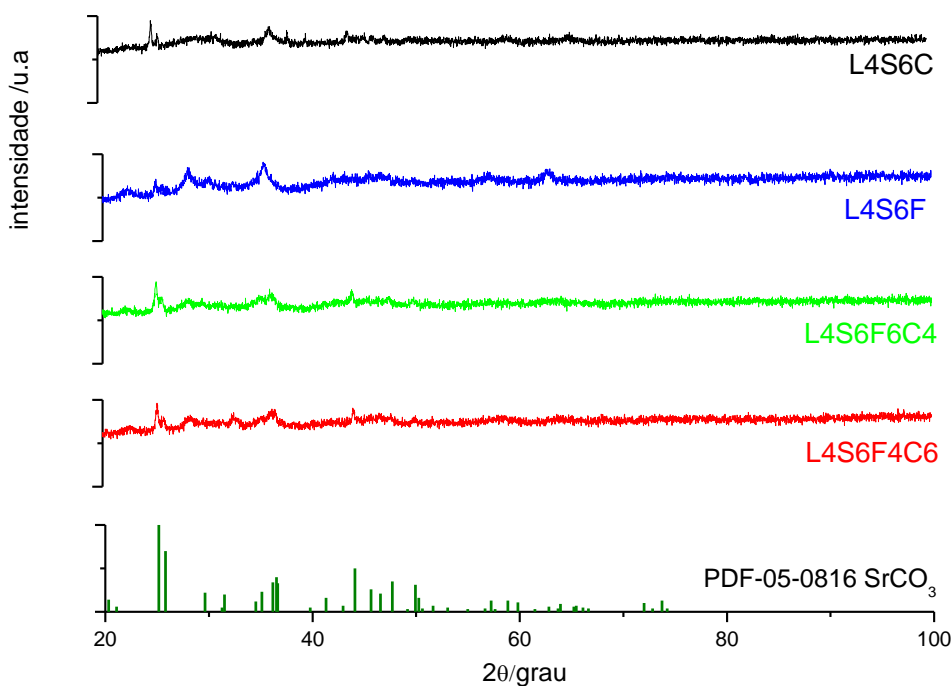


Figura 5.2.2 Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6C, L4S6F, L4S6F6C4 e L4S6F6C4 tratados a 150 °C e 400 °C e comparação com PDF 05-0816 (estroncianita).

A formação do SrCO_3 se deve a oxidação da resina polimérica rica em grupos carboxila ligado ao estrôncio. Durante a combustão este fica numa atmosfera com a alta concentração de CO_2 que favorece a formação da estroncianita e que se mantém estável até a uma temperatura maior

(PEREIRA, 2007). Esse comportamento foi observado também no presente trabalho, conforme foi discutido junto dos resultados das análises térmicas.

Aumentando a temperatura de tratamento térmico para 700 °C observa-se a cristalização da fase perovskita, que é majoritária, e da fase secundária minoritária de SrCO₃ (Figura 5.2.3, 5.2.4 e 5.2.5). Adicionalmente, foram identificadas Co₃O₄, quando na formulação há mais cobalto que ferro. Quando as amostras eram mais ricas em ferro que cobalto, nota-se a presença do óxido do tipo SrFe₁₂O₁₉ como fase secundária.

A Figura 5.2.3 mostra o padrão de difração para os sistemas que contêm apenas cobalto no sítio B, La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (LSC), tratados a 700 °C. Os picos são mais definidos que os das amostras tratadas a 400 °C e já se observa sua cristalização na fase perovskita.

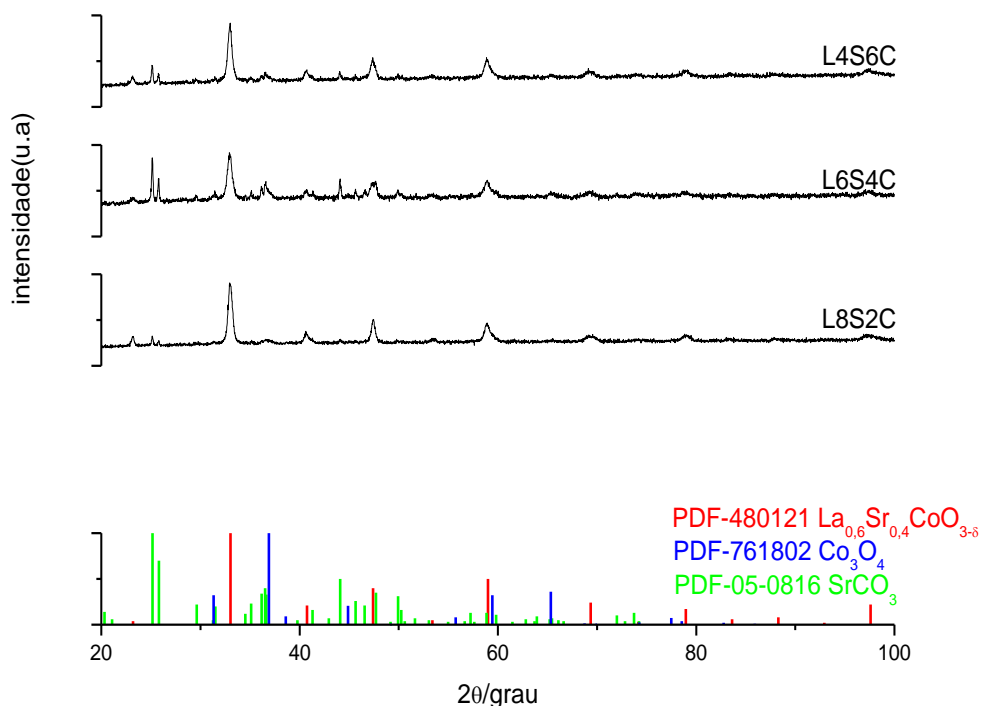


Figura 5.2.3 Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6C, L6S4C e L8S2C, tratados a 700 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 480121 (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ}), PDF 761802 (Co₃O₄) e PDF 05-0816 (SrCO₃).

Percebe-se ainda a presença da fase estroncianita, SrCO_3 , que persiste mesmo após tratar a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Este resultado corrobora com o das análises térmicas que mostra que há fase(s) que decompõe somente em temperaturas próximas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (item 5.1). Os resultados da difratometria mostram ainda que uma parte pequena do cobalto segrega-se na forma de óxido de cobalto (Co_3O_4).

A Figura 5.2.4 mostra os difratogramas das amostras que contêm apenas ferro no sítio B, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF), tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Estes sistemas se estruturam também majoritariamente como perovskita nesta temperatura. A fase estroncianita persiste ainda nesta temperatura, mas numa quantidade menor que no sistema LSC. Nota-se também a presença de outra fase secundária, a de óxido de ferro e estrôncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Os dados PDF (padrões de difração) destas fases estão na base da figura.

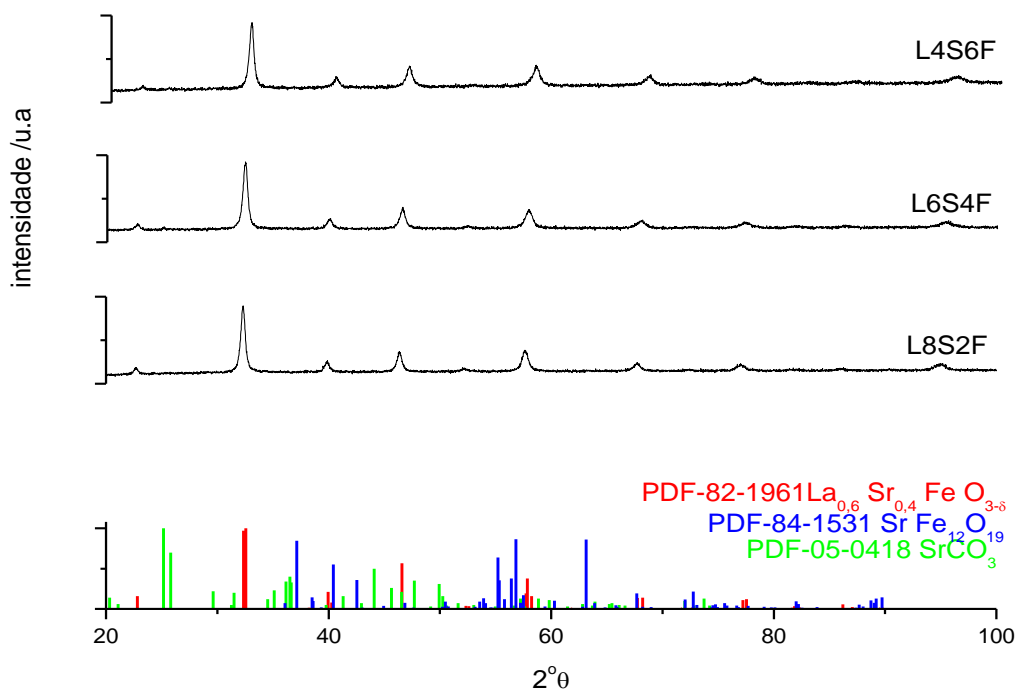


Figura 5.2.4 Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6F, L6S4F e L8S2F, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Análise comparativa com as fichas PDF 480121 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$), PDF 82-1961 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) e PDF 05-0816 (SrCO_3).

Os sistemas que contêm cobalto e ferro simultaneamente no sítio B, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC), tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, apresentam como principal fase a perovskita e traços das fases secundária de SrCO_3 , $\text{Sr Fe}_{12}\text{O}_{19}$ e Co_3O_4 (Figura 5.2.5). A quantidade da fase estroncianita é tanto maior quanto maior a concentração de estrôncio (L4S6F4C6, L4S6F6C4, L6S4F4C6 e L6S4F6C4).

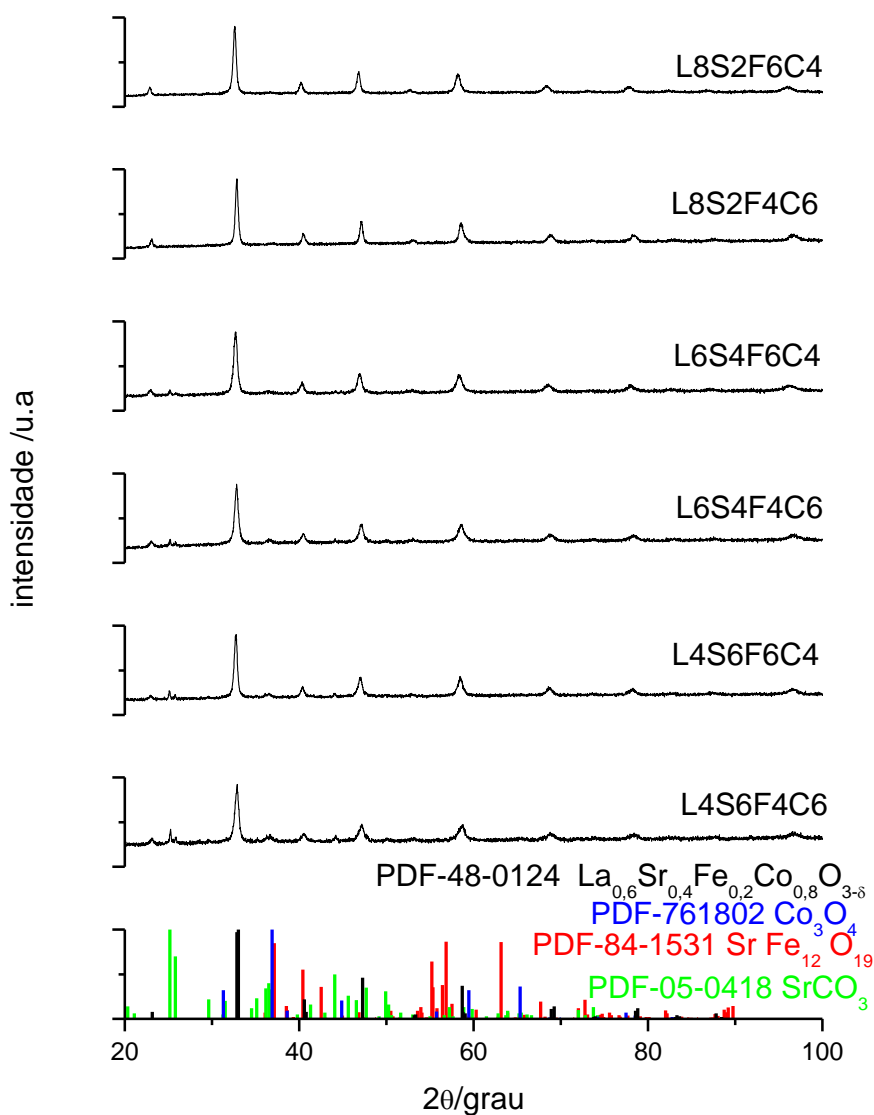


Figura 5.2.5 Difração de raios X dos precursores dos sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Análise comparativa com as fichas PDF 480121 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$), PDF 82-1961 ($\text{Sr Fe}_{12}\text{O}_{19}$) e PDF 05-0816 (SrCO_3).

Nos pós calcinados a 1050 °C observa-se que há formação da fase tipo perovskita já com maior cristalinidade (menor largura dos picos com maior intensidade) (ver Figuras 5.2.6 e 5.2.7). Comparados com os difratogramas do pós calcinados a 700 °C, verifica-se uma diminuição de intensidade relativa aos picos que corresponde às fases secundárias. Os resultados mostram também que a fase estroncianita é eliminada nessa temperatura, o que significa que o estrôncio foi absorvido pela estrutura da perovskita pois aquela fase não é notada nem em amostras com maior concentração de estrôncio como em L4S6C. O resultado corrobora com os das análises térmicas, contudo, o óxido de cobalto (Co_3O_4) é notado nos difratogramas de todas as amostras que contêm cobalto, LSC e LSFC.

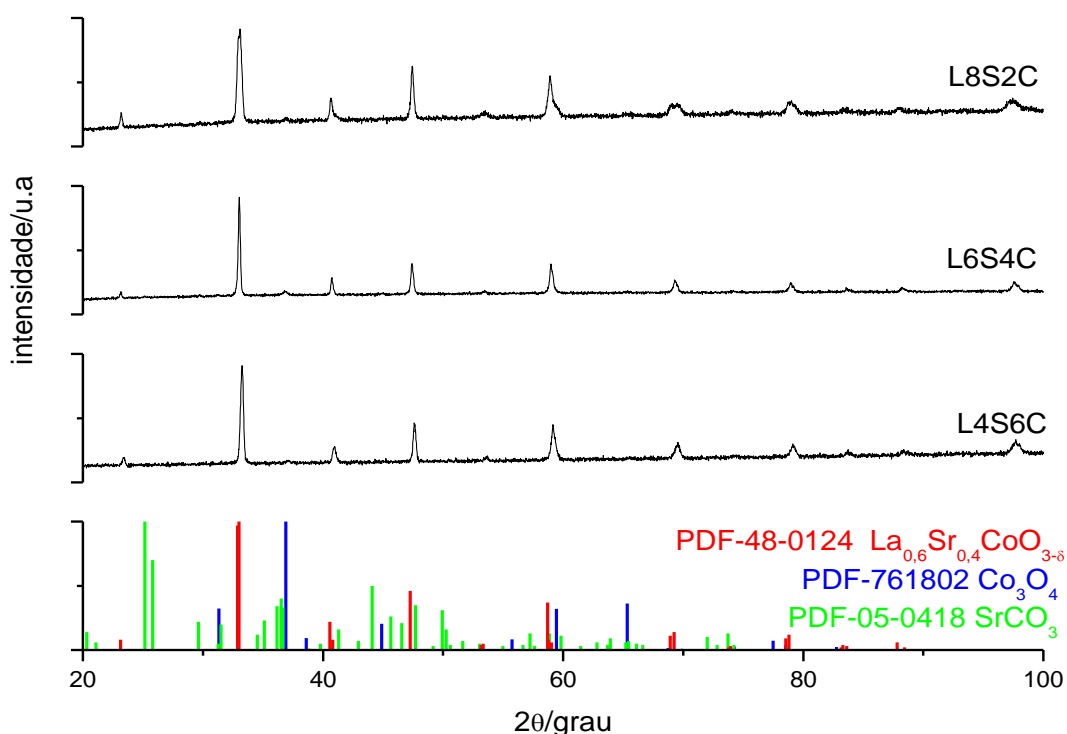


Figura 5.2.6 Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6C, L6S4C e L8S2C, tratados a 1050 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 48-0121 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$), PDF 76-1802 (Co_3O_4) e PDF 05-0816 (SrCO_3).

Nos sistemas que contem apenas ferro no sítio B (LSF), tratados a 1050 °C (Figura 5.2.7), também não há indícios da fase secundária de estroncianita, mas há picos relativos ao $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

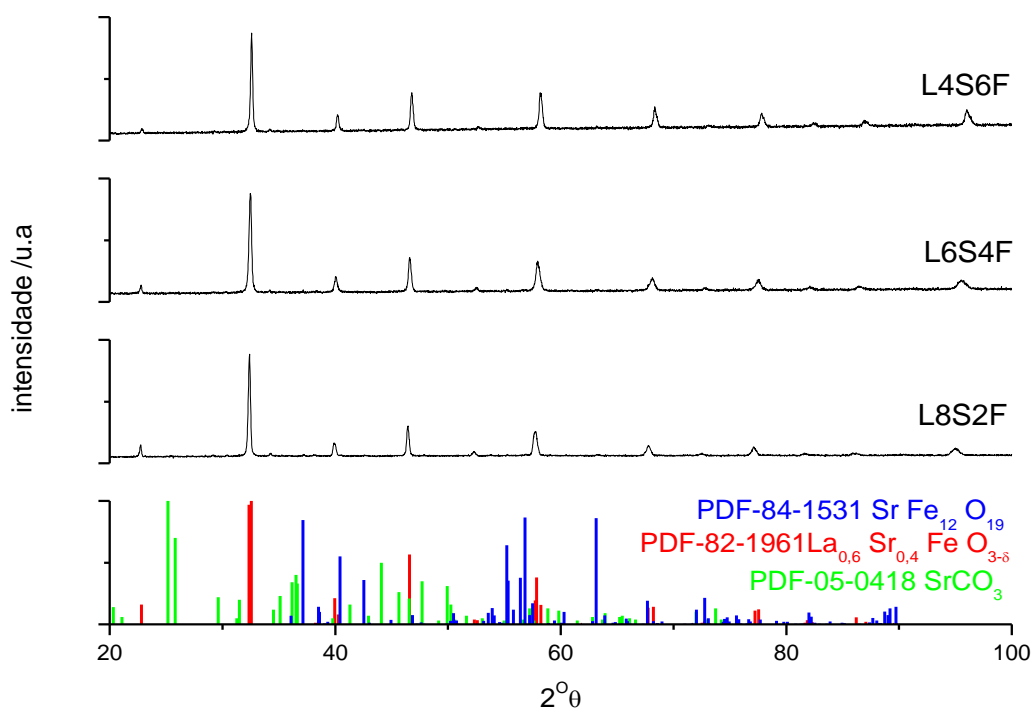


Figura 5.2.7 Difração de raios X dos precursores dos sistemas L4S6F, L6S4F e L8S2F, tratados a 1050 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 480121 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$), PDF 82-1961 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) e PDF 05-0816 (SrCO_3).

Nos difratogramas da perovskita do tipo manganita de lantânio, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), nota-se um comportamento semelhante no que se refere a estruturação da fase perovskita. Como se pode ver na Figura 5.2.8, o LSM tratado a 400 °C é praticamente amorfo; a 700 °C inicia-se a cristalização sob fase perovskita e a 1050 °C nota-se um aumento de cristalinidade desta fase (estreitamento de pico e um aumento na sua intensidade). A fase secundária observada após tratar a 700 °C e 1050 °C é de óxido de manganês

(Mn_3O_4) cujo teor parece aumentar com o aumento da temperatura de calcinação.

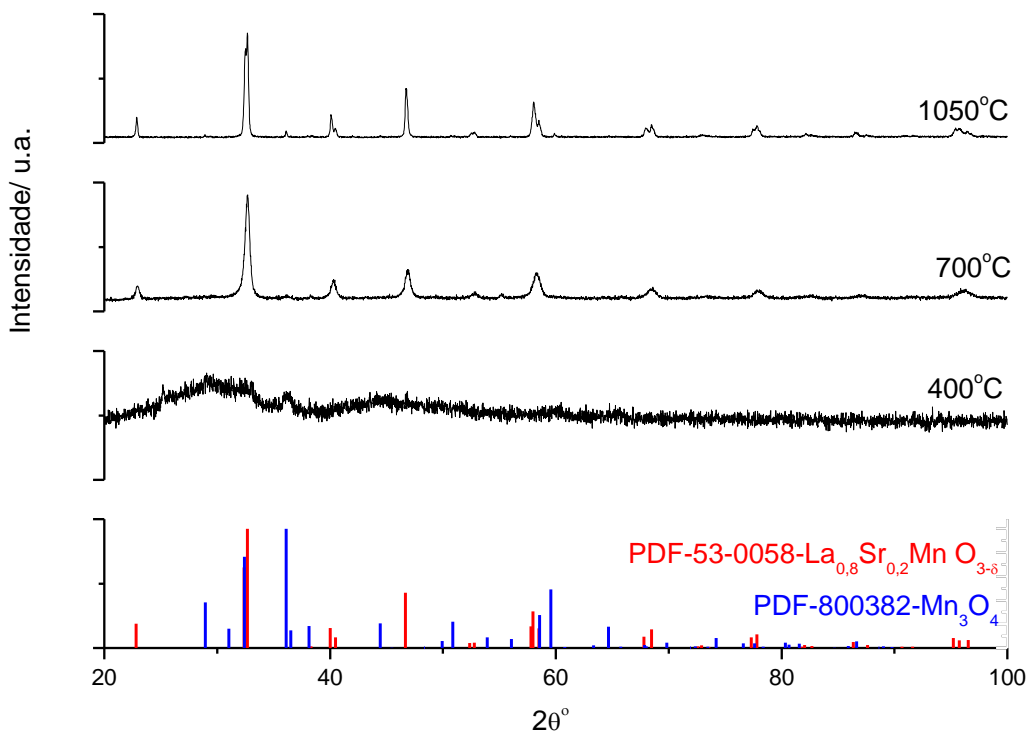


Figura 5.2.8 Difração de raios X do sistema LSM para pós calcinados a 400 °C, 700 °C e 1050 °C. Análise comparativa com os arquivos PDF 53-0058 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$) e PDF80-00382 (Mn_3O_4).

A temperatura utilizada para a calcinação final na confecção de cátodos destes materiais é de 1050 °C. Esta é a temperatura mínima necessária para obter boa aderência dos materiais estudados sobre o eletrólito de YSZ contendo a intercamada de SDC. Acima dessa temperatura a aderência aumenta, porém, a quantidade da fase segregada (secundária) também aumenta, segundo os estudos prévios feito no grupo (PEREIRA, 2007). Assim, a análise mais detalhada usando o método de refinamento estrutural (Rietveld) foi feita apenas em materiais obtidos na temperatura de

1050 °C e os resultados desta caracterização são relacionados posteriormente com o seu desempenho como catodo.

No refinamento, escolheu-se um sistema hexagonal de simetria romboédrica (R-3cH) como modelo cristalográfico para perovskita, sendo que para LSF utilizou-se os dados do PDF 82-1961 (ICSD 78065), para LSFC o PDF 89-1267 (ICSD 86124) e para LSC o PDF 46-704 (ICSD 56536); para Co_3O_4 escolheu-se um sistema cúbico de face centrada de simetria F- 43m (PDF-76-1802 e ICSD 36256) e para $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, um sistema hexagonal de simetria P 63/mmc (PDF 84-1531 e ICDS 69-023). No refinamento do LSM, adotou-se um sistema hexagonal de simetria romboédrica (R-3cH) (ICSD 78065) para a fase perovskita e um sistema tetragonal com simetria I41/amdS (ICSD 31094) para Mn_3O_4 . A estrutura foi refinada de forma a obter parâmetros de rede, ângulos, volume da cela unitária, densidade, composição e cristalinidade.

A Figura 5.2.9 mostra exemplos de análises feitas com o refinamento. Na parte superior encontram-se os difratogramas experimentais sobrepostos com os calculados e na parte inferior é mostrada a diferença entre eles. Comenta-se que a linha de base do difratograma da Figura 5.2.11b é inclinada por causa da fluorescência do ferro e cobalto. Os dados obtidos no refinamento para todas as amostras constam da Tabela 5.2. Na Tabela 5.3 encontram-se os valores dos raios iônicos (literatura) e massa atômica que são utilizados nas discussões dos resultados obtidos.

A Tabela 5.1 lista também os valores de χ^2 , R(F2) e R_w que comprovam a qualidade do refinamento dos difratogramas. O refinamento neste trabalho resultou em valores de R(F2) menores que 0,0793, R_w menores que 0,053 e χ^2

com valores menores que 1,094, sendo que somente um refinamento apresentou o valor de $\chi^2=1,334$. Isso indica que a qualidade do refinamento foi satisfatória e, por isso, não serão tecidos mais comentários sobre a qualidade.

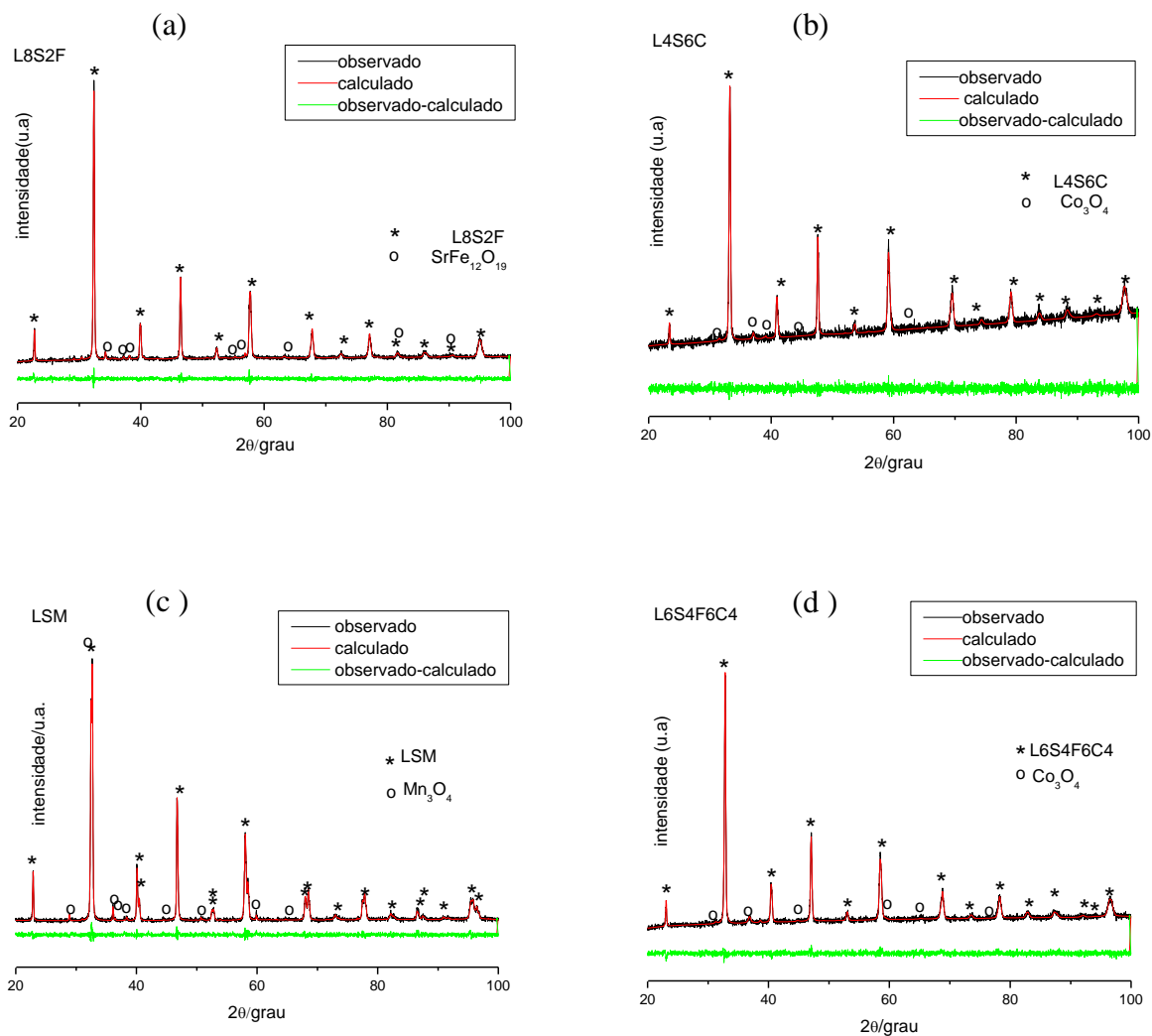


Figura 5.2.9.(a) Difratoograma da amostra $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ tratada termicamente a 1050 °C: (a) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (L8S2F); (b) L4S6C; (c) LSM e (d) L6S4F6C4. As curvas da parte superior referem-se aos difratogramas experimental sobreposta com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.

Tabela 5.1 Dados obtidos no refinamento estrutural pelo método de Rietveld da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ calcinados a 1050 °C

Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					SrFe ₁₂ O ₁₉ Hexagonal					Índices do Refinamento		
	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ(g/cm ³)	Composição	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	χ ²	R(F2)	Rw
L4S6F	97,8	5,486	13,423	349,849	6,037	La _{0,4} Sr _{0,6} FeO ₃	2,2	5,868	23,033	686,96	1,075	0,0793	0,053
L6S4F	97,9	5,512	13,451	353,965	6,205	La _{0,55} Sr _{0,44} FeO ₃	2,1	5,879	23,012	688,777	1,03	0,0414	0,05
L8S2F	97,5	5,540	13,515	359,211	6,367	La _{0,75} Sr _{0,25} FeO ₃	2,5	5,882	23,042	690,378	1,075	0,0477	0,0475
Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					Co₃O₄ Cúbico					Índices do Refinamento		
	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ(g/cm ³)	Composição	%P	a(Å)	V(Å ³)	χ ²	R(F2)	Rw	
L4S6C	96,5	5,430	13,238	338,023	6,456	La _{0,45} Sr _{0,55} CoO ₃	3,5	8,079	527,43	1,049	0,0545	0,0435	
L6S4C	96,8	5,420	13,27	338,586	6,584	La _{0,54} Sr _{0,46} CoO ₃	3,2	8,078	527,082	1,06	0,0453	0,0313	
L8S2C	95,9	5,440	13,196	338,33	6,910	La _{0,78} Sr _{0,22} CoO ₃	4,1	8,067	525,129	1,011	0,0472	0,0414	
Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					Co₃O₄ Cúbico					Índices do Refinamento		
	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ(g/cm ³)	Composição	%P	a(Å)	V(Å ³)	χ ²	R(F2)	Rw	
L4S6F4C6	95,2	5,429	13,341	340,556	6,239	La _{0,39} Sr _{0,61} Fe _{0,4} Co _{0,6} O ₃	4,8	8,060	523,590	1,334	0,0487	0,0385	
L4S6F6C4	95,7	5,453	13,327	343,218	6,101	La _{0,55} Sr _{0,44} Fe _{0,4} Co _{0,6} O ₃	4,3	8,114	534,190	1,094	0,0480	0,096	
Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					Co₃O₄ Cúbico					Índices do Refinamento		
	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ(g/cm ³)	Composição	%P	a(Å)	V(Å ³)	χ ²	R(F2)	Rw	
L6S4F4C6	95,9	5,452	13,238	342,436	6,455	La _{0,55} Sr _{0,44} Fe _{0,4} Co _{0,6} O ₃	4,1	8,085	528,44	1,063	0,0326	0,0377	
L6S4F6C4	96,0	5,576	13,348	346,56	6,365	La _{0,57} Sr _{0,43} Fe _{0,4} Co _{0,6} O ₃	4,0	8,1019	531,825	1,092	0,0684	0,0411	
Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					Co₃O₄ Cúbico					Índices do Refinamento		
	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ(g/cm ³)	Composição	%P	a(Å)	V(Å ³)	χ ²	R(F2)	Rw	
L8S2F4C6	96,1	5,476	13,289	345,212	6,693	La _{0,75} Sr _{0,25} Fe _{0,4} Co _{0,6} O ₃	3,9	8,075	526,552	1,071	0,0504	0,0476	
L8S2F6C4	96,0	5,513	13,367	351,835	6,603	La _{0,79} Sr _{0,21} Fe _{0,4} Co _{0,6} O ₃	4,0	8,1207	535,529	1,057	0,0611	0,0515	
Amostra	Perovskita Romboédrica R-3cH					Mn₃O₄ Tetragonal					Índices do Refinamento		
	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ(g/cm ³)	Composição	%P	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	χ ²	R(F2)	Rw
L8S2M	94,8	5,512	13,371	351,787	6,556	La _{0,80} Sr _{0,2} MnO ₃	5,2	5,758	9,470	314,009	1,159	0,0387	0,0632

Dados do refinamento referente a simetria R-3cH encontrado para: LSF (PDF 82-1961 & ICSD 78065) LSC (PDF 89-1267 & ICSD 86124) LSC (PDF 46-704 & ICSD 56536) e das fases secundárias: Co₃O₄ [cúbica] (PDF-76-1802 & ICSD 36256), SrFe₁₂O₁₉ [hexagonal] (PDF 84-1531 & ICSD 69-023).

Tabela 5.2 Raios iônicos dos íons envolvidos na estrutura LSFC e LSM

Íon	Raio iônico/ Å	Massa atômica/ uma
La ³⁺	1,06	138,91
Co ²⁺	0,72	58,933
Co ³⁺	0,63	58,933
Fe ²⁺	0,74	55,847
Fe ³⁺	0,64	55,847
Mn ³⁺	0,66	54,938
Sr ²⁺	1,12	87,620

Analisando a Tabela 5.2 nota-se que a porcentagem da fase perovskita oscilou entre 95,9 % e 96,8 %, quando na formulação continha cobalto [$0,4 \leq (1-x) \leq 1$], e entre 97,6 % a 97,9 % quando continha somente ferro no sítio B. A fase secundária formada é de Co_3O_4 , para amostras que contêm cobalto, Co_3O_4 e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ para as que contem cobalto e ferro, e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ quando as amostras contêm somente ferro no sítio B. Para uma proporção fixa de ferro e cobalto, a porcentagem de fase perovskita tende a diminuir com o aumento da quantidade de estrôncio. Por outro lado, para uma proporção fixa de lantânio e estrôncio, a porcentagem de fase perovskita tende a aumentar com o aumento da quantidade de ferro. No caso da manganita, 94,8 % se refere à fase perovskita e o restante (5,2 %), à Mn_3O_4 . Quanto à composição da fase perovskita, deduzida pelo método de Rietveld, foi próximo ao nominal e também ao determinado por EDX (discutida na próxima seção) uma vez que a porcentagem da fase secundária é baixa.

No que se refere à cristalinidade, esta é normalmente analisada em termos da largura do pico à meia altura (*Full Width at Half Medium, FWHM*). Neste trabalho calculou-se o tamanho médio dos cristalitos, partindo dessa informação [usando os dados de difração pelo plano (110) da perovskita] e equação de Scherrer. Essas informações encontram-se na Figura 5.2.10 em função da composição. De maneira geral, o tamanho médio dos cristais parece diminuir com o aumento da concentração de Sr e Fe. Entretanto, esta tendência inverte quando o Sr está à $x=0,6$, onde o tamanho aumenta com a quantidade crescente de Fe. Na composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ o tamanho é maior que a média e na composições de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$, é menor.

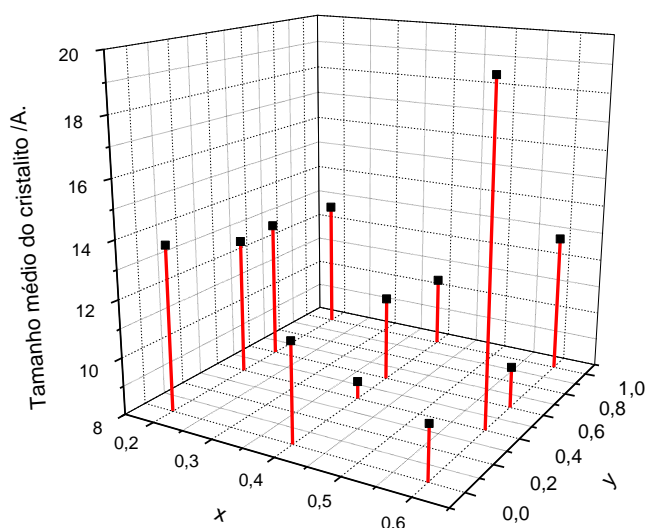


Figura 5.2.10 Tamanho médio dos cristalitos da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ [plano (110)] em função da composição.

No que se refere aos parâmetros de rede, os dados da Tabela 5.2 foram projetados no gráfico da função da composição no sítio A sob composição fixa no sítio B (y) para melhor visualização e estão na Figura 5.2.11. Guardadas as particularidades em algumas composições, pode-se dizer que os parâmetros de rede “a” e “c” diminuem com o aumento da concentração de Sr. Isso não é uma tendência esperada uma vez que o raio iônico do Sr^{2+} é maior que o do La^{3+} (ver Tabela 5.3). A Figura 5.2.12 mostra os mesmos conjuntos de dados, porém organizadas em função da composição do sítio B sob composição fixa no sítio A. Nota-se também que há algumas irregularidades na tendência em algumas composições, mas pode-se dizer que os parâmetros “a” e “c” aumentam com o aumento da concentração de Fe. O aumento é significativo se considerar que a diferença entre os raios iônicos do Co^{3+} com Fe^{3+} e Co^{2+} com Fe^{2+} é pequena (ver Tabela 5.3).

Em seguida, essa variação nos parâmetros de rede foi avaliada em termos de volume de cela.

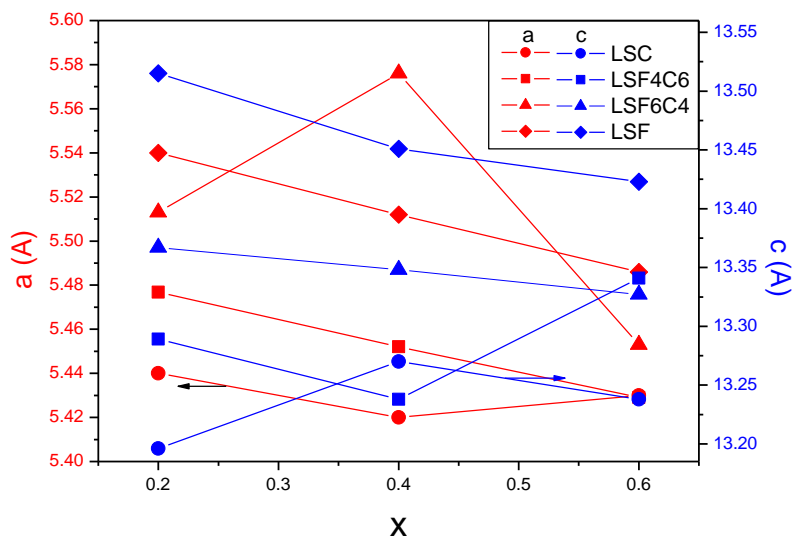


Figura 5.2.11 Parâmetros de rede, determinados pelo refinamento estrutural (Rietveld), em função da composição do sítio A da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

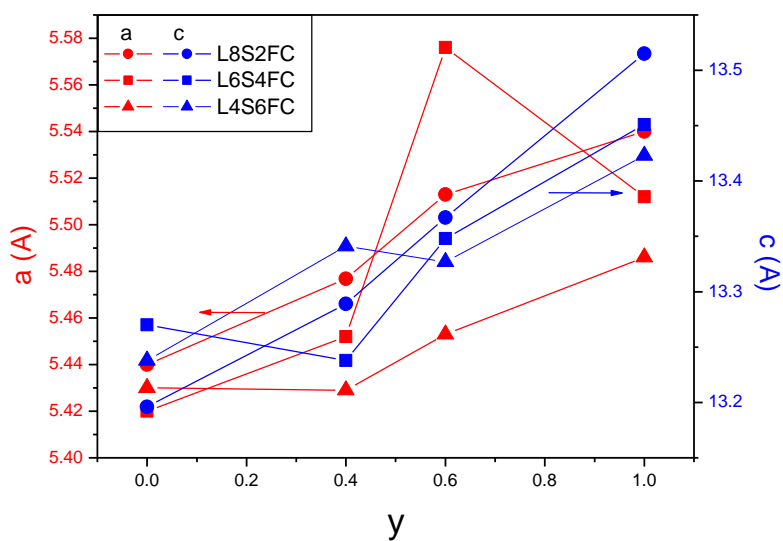


Figura 5.2.12 Parâmetros de rede, determinados pelo refinamento estrutural (Rietveld), em função da composição do sítio B da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ calcinados a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

Esse volume foi determinado pelo método de Rietveld, a saber, o volume da cela unitária da perovskita (romboedro) é:

$$V = a^3 \sqrt{(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)} \quad (5.1)$$

onde " α " é o ângulo entre as ligações O-A-O. As diferenças nos ângulos e parâmetros de rede decorrem da substituição nos sítios e mudança nos comprimentos de ligação. Os ângulos e comprimentos das ligações dos materiais estudados, determinados no refinamento, encontram-se listados em função da composição na Tabela 5.5, bem como o volume da cela unitária. O volume de cela unitária foi então projetado em gráfico em função das composições no sítio A e B, na Figura 5.2.13.

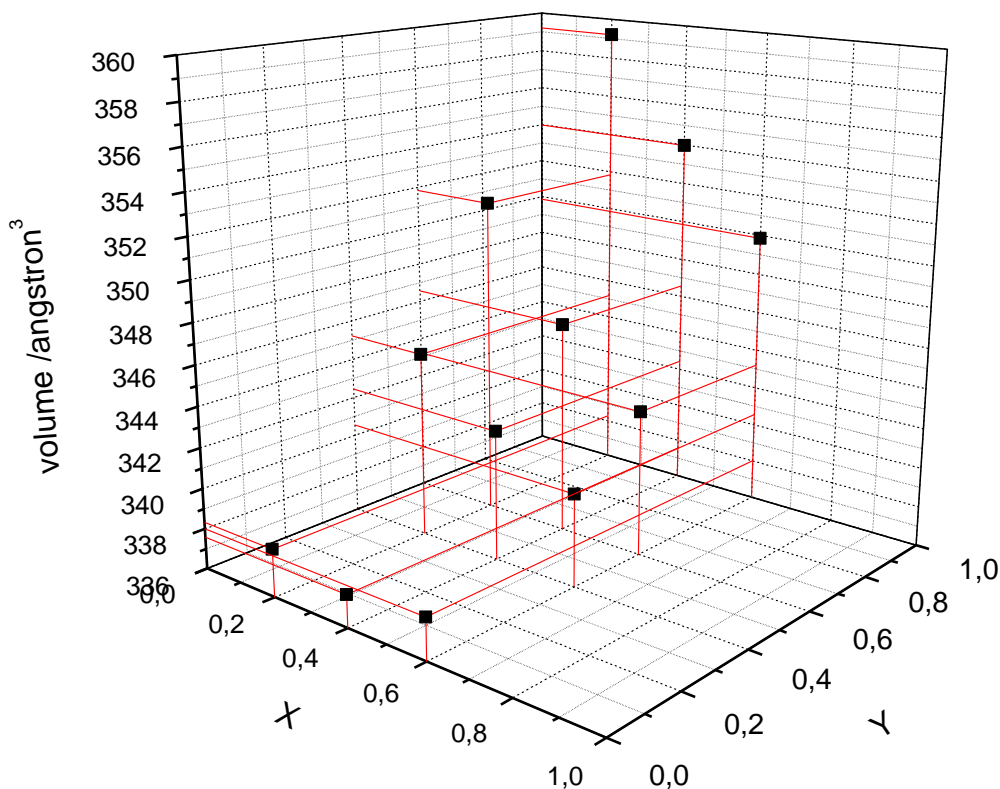


Figura 5.2.13 Volume de cela para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição.

Ao analisar sob composição fixa no sítio B (y ou proporção Fe/Co) nota-se que o volume de cela diminui com o aumento da quantidade de Sr. Essa diminuição é tanto maior quanto maior é a quantidade de Fe no sítio B. Uma vez que o raio iônico do Sr^{2+} é maior que o do La^{3+} , esperar-se-ia um efeito

contrário. Significa que a presença de estrôncio provoca modificações na rede tal que o(s) parâmetro(s) e o volume de cela diminuem. Analisando agora sob outro ângulo, nota-se o volume aumenta com o a quantidade crescente de Fe sob composição fixa no sítio A, o que também é um resultado não esperado uma vez que o raio iônico do Fe^{3+} é semelhante ao do Co^{3+} .

Para analisar melhor esse efeito, lista-se na Tabela 5.5 as distâncias interatômicas entre espécies que constituem a perovskita e o ângulo de ligação, discriminados em sítio A (sítio tetraédrico, pois a espécie A faz ligações com 4 oxigênio em uma orientação tetraédrica) e sítio B (sítio octaédrico) (ver Figura 2.3). Abaixo se encontra a figura em que a cela unitária da perovskita está desenhada de forma que o sítio A está no centro do cubo ou romboedro (Figura 5.2.14).

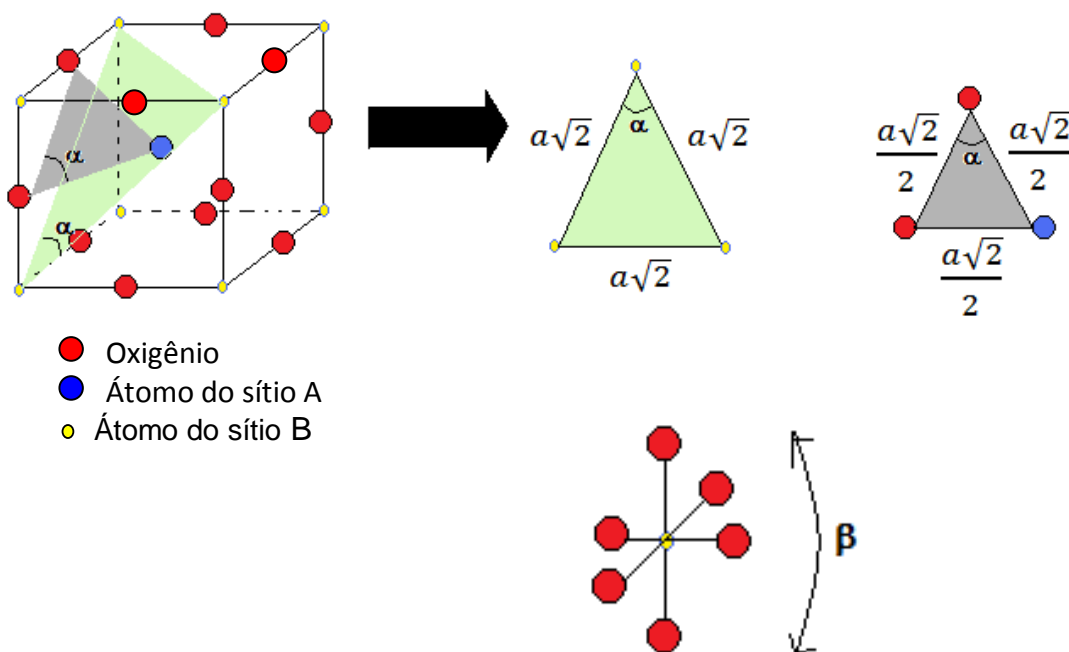


Figura 5.2.14. Cela unitária da perovskita num possível caso de cubo perfeito.

Numa cela unitária romboédrica, diferentes valores para o ângulo das ligações O-A-O do tetraedro podem ser encontrados conforme aumenta a distorção da estrutura em relação ao de um cubo perfeito (para o qual o único valor a ser encontrado seria 60°). No presente trabalho foram encontrados dois valores distintos [denotados como (1) e (2)] para todas as amostras submetidas ao refinamento estrutural. Nota-se que uma delas difere de 60° [ver O-A-O(1) na Tabela 5.5] e a outra [O-A-O(2)], não, e que o aumento na concentração de Sr faz com que o ângulo O-A-O(1) aproxime de 60° (diminui a distorção aproximando do ângulo de um cubo perfeito) (ver Figura 5.2.15). Provavelmente, essa atenuação na distorção promove a diminuição nos comprimentos de ligação como pode ser vista na Figura 5.2.16 (e Tabela 5.5). Sabe-se que o comprimento das ligações A-O no tetraedro da estrutura romboédrica pode assumir diferentes valores também de acordo com a distorção. Neste trabalho foram encontrados três diferentes comprimentos, denotados (1), (2) e (3), que se encontram graficados em função da composição na Figura 5.2.16. Ao analisá-la nota-se que a ligação A-O(2) praticamente não varia com a composição, mas a A-O(1) e (3) diminuem com o aumento da concentração de Sr e Co, onde parece estar a causa da contração da cela unitária.

Tabela 5.5 Valores de distâncias interatômicas e ângulos entre três átomos consecutivos obtidos por refinamento pelo método de Rietveld

Amostra	Sítio A				Sítio B				
	Distancias interatômicas (A)			Amplitude	Ângulos		Distância Interatômica(A)	Ângulos	
	A-O(1)	A-O(2)	A-O(3)		O-A-O(1)	O-A-O(2)	B-O(1)	O-B-O(1)	O-B-O(2)
L4S6F4C6	2,60509	2,82405	2,72257	0,2189600	61,417	60	1,9247	179,980	179,972
L4S6F6C4	2,62381	2,82928	2,72445	0,2054700	61,215	60	1,92927	180	-
L6S4F4C6	2,52984	2,99744	2,75756	0,4676000	62,696	60	1,96251	180	179,98
L6S4F6C4	2,55436	2,92137	2,73505	0,3670100	62,162	60	1,94148	180	-
L8S2F4C6	2,5290	2,94800	2,7293	0,4190000	62,4	60	1,9417	180	-
L8S2F6C4	2,52000	2,99300	2,74810	0,4730000	62,71	60	1,95690	179,98	-
L4S6C	2,5165	2,9134	2,71376	0,3968700	62,376	60	1,92702	180	179,972
L6S4C	2,5930	2,8270	2,7117	0,2340000	61,44	58,58	1,9195	180	-
L8S2C	2,538	2,903	2,7087	0,3650000	62,06	60	1,926	180	-
L4S6F	2,63303	2,8528	2,7432	0,2197700	61,32	60	1,94197	179,98	180
L6S4F	2,561	2,951	2,7561	0,3900000	62,32	60	1,9562	180	-
L8S2F	2,46711	3,07269	2,77907	0,6055800	63,649	60	1,97931	179,966	-

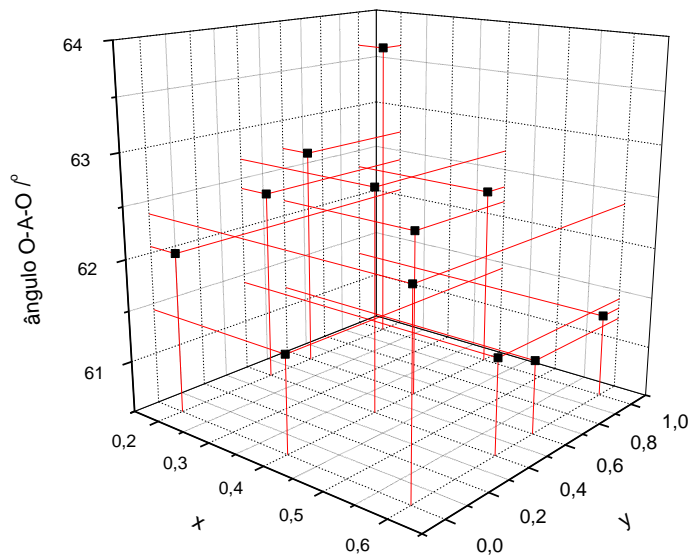


Figura 5.2.15 Gráfico do ângulo da ligação O-A-O(1) para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição.

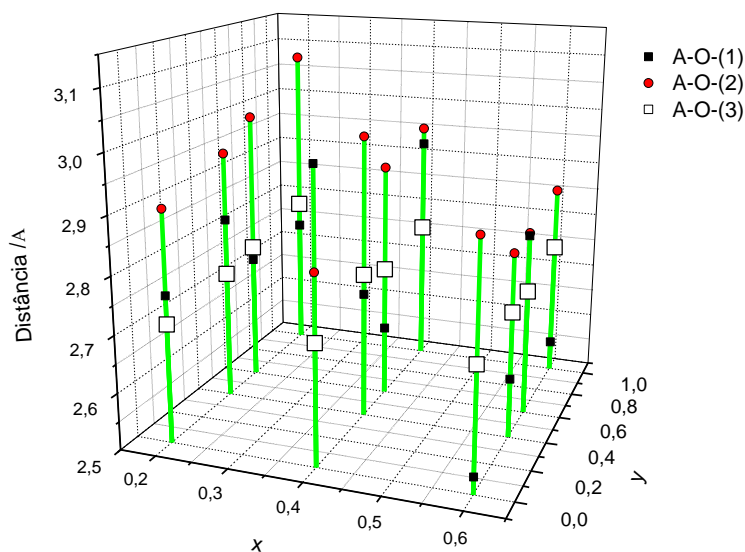


Figura 5.2.16 Gráfico do comprimento da ligação A-O para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição.

Acredita-se, dessa forma, que o fator que mais influencia no tamanho de cela seja a distorção de ângulo (tensão) que ocorre com a ocupação do sítio A pelo La^{3+} . A adição de Sr^{2+} promove atenuação gradual dessa distorção e, como consequência, a contração da cela. Este fator parece prevalecer ao efeito estérico uma vez que o raio iônico do La^{3+} é menor que do Sr^{2+} e a adição deste provocaria a expansão da rede. A razão disso pode estar na carga do estrôncio e que induz à formação de vacâncias. A exceção se aplica ao LSC.

Analisando o gráfico sob outro ângulo (sob composição fixa do sítio A), o volume de cela aumenta com o aumento da quantidade de ferro no sítio B, sendo que esse aumento é tanto maior quanto maior o teor de lantânio na perovskita (menor x) (ver Figura 5.2.10). Uma vez que os raios iônicos do Co^{3+} e Fe^{3+} são semelhantes, essa variação no volume não era esperada. Projetando no gráfico, dessa vez, a distância média B-O do octaedro formado pelo sítio ocupado pelo Co^{3+} e/ou Fe^{3+} e íons oxigênio (Figura 5.2.17), nota-se

esta distância aumenta com o aumento do teor de ferro, a x fixo. Simultaneamente, o ângulo de ligação O-A-O(1) do sítio tetraédrico aumenta ($>60^\circ$) (ver Figura 5.2.15) mas os ângulos de ligação do octaedro [O-B-O(1) e O-B-O (2)] não são afetados significativamente (ver Tabela 5.5). Sendo assim, acredita-se que a substituição de cobalto pelo ferro provoca um aumento no volume da cela pelo aumento no comprimento médio da ligação B-O e distorção do tetraedro que aumenta por sua vez o comprimento das ligações A-O [(1) e (2)] (ver Figura 5.2.16). O fato destas tendências atenuarem quando as amostras são mais ricas em estrôncio mostra que pode estar relacionada com flutuações das valências do ferro e/ou a ocorrência da vacância de oxigênio. A exceção das tendências se aplica à amostra de composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$.

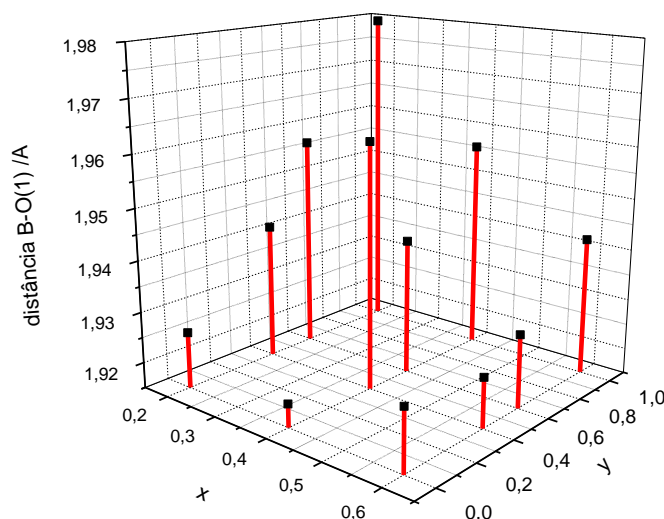


Figura 5.2.17 Gráfico do comprimento da ligação B-O para a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ de estrutura romboédrica R-3cH em função da composição.

Por fim, a Figura 5.2.18 mostra a densidade do material em função da composição no sítio A e B. Nota-se que a densidade é tanto maior quanto

maior a concentração de La no sítio A e/ou de Co no sítio B. O La e Co são mais pesados que o Sr e Fe, respectivamente. Porém, o aumento do volume da cela com o aumento de La não compensa o aumento de massa. Assim, a densidade aumenta com o aumento do La (diminuição de Sr). Por outro lado o volume de cela diminui com o aumento de Co e a massa também. Portanto, a densidade aumenta para materiais que forem mais ricos em cobalto.

A análise desses dados foi feita também por PCA e encontra-se discutida posteriormente.

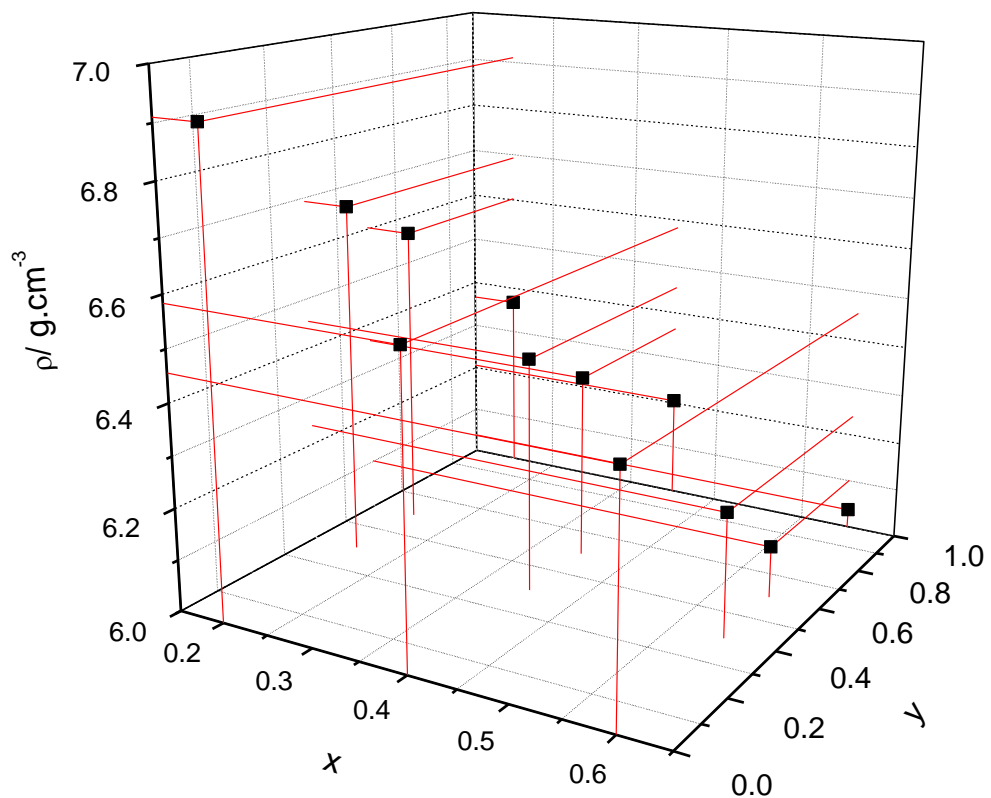


Figura 5.2.18 Gráfico da densidade de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ calcinado a 1050°C em função da composição.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

5.3.1 Análise semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os pós de LSFC e LSM, sintetizados pelo procedimento descrito no item 4.1.2 e calcinados a 1050 °C, foram submetidos a análise semi-quantitativa (estequiométrica) por EDX. Os resultados constam na Tabela 5.3.1 Os valores são a média da composição de pelo menos três áreas distintas e aleatória sendo que em cada ponto o feixe permaneceu por 1 minuto para contagem de sinais produzidos. A magnificação utilizada foi de 600 vezes.

Tabela 5.3.1 Análise semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X para os sistemas LSFC calcinado a 1050 °C.

COMPOSIÇÕES NOMINAIS DOS PÓS	fração atômica/sítio			
	La	Sr	Fe	Co
La _{0,4} Sr _{0,6} Co O _{3-δ}	0,44	0,59	—	0,97
La _{0,4} Sr _{0,6} Fe _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ}	0,41	0,58	0,41	0,60
La _{0,4} Sr _{0,6} Fe _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ}	0,36	0,64	0,61	0,39
La _{0,4} Sr _{0,6} Fe O _{3-δ}	0,39	0,61	1,00	—
La _{0,6} Sr _{0,4} Co O _{3-δ}	0,59	0,41	—	1,00
La _{0,6} Sr _{0,4} Fe _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ}	0,59	0,42	0,41	0,58
La _{0,6} Sr _{0,4} Fe _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ}	0,58	0,42	0,60	0,40
La _{0,6} Sr _{0,4} Fe O _{3-δ}	0,59	0,41	1,00	—
La _{0,8} Sr _{0,2} Co O _{3-δ}	0,79	0,21	—	1,00
La _{0,8} Sr _{0,2} Fe _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ}	0,82	0,21	0,39	0,58
La _{0,8} Sr _{0,2} Fe _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ}	0,78	0,23	0,61	0,38
La _{0,8} Sr _{0,2} Fe O _{3-δ}	0,79	0,20	1,01	—
La _{0,8} Sr _{0,2} Mn O _{3-δ}	0,79	0,22	0,99(Mn)	—

Os resultados obtidos por esta técnica mostram boa concordância com os valores nominais.

5.3.2 Análise de distribuição do tamanho de partículas

As imagens dos eletrodos obtidas por MEV mostram que a distribuição do tamanho de partículas que os constituem varia de acordo com a composição no sítio A e B (mostradas na seguinte sub-seção). Uma vez que isso influencia no desempenho catódico, a distribuição do tamanho foi verificada por análise das imagens dos pós calcinados a 400 °C e 1050 °C, as mesmas temperaturas usadas na preparação dos eletrodos. Depois de geradas as imagens, elas foram analisadas num programa ImagePro Versão 15. A contagem do número de partículas e o tamanho são estimados usando o contraste entre a lamínula e os pós. Escolheu-se este procedimento, pois não foi possível fazer essa análise por espalhamento de luz (laser): as partículas obstruíram as tubulações de circulação da suspensão entre a câmara de ultrassom e célula para espalhamento de luz (equipamento marca Horiba)

As partículas foram classificadas em 5 grupos de acordo com o tamanho: $0 \leq d \leq 1 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} < d \leq 2 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m} < d \leq 3 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m} < d \leq 4 \mu\text{m}$, $4 < d \leq 5 \mu\text{m}$ e $d > 5$. Após a contagem, foram expressas na forma de histogramas de população em função do tamanho como mostra o exemplo da Figura 5.3.1. Os histogramas foram obtidos para as 13 amostras (LSFC e LSM) e constam do Apêndice 2.

A Tabela 5.3.2 resume o resultado obtido em termos de porcentagem da população que tem tamanho nos intervalos citados. A relação entre a

distribuição de tamanho e o desempenho catódico será avaliada posteriormente usando PCA.

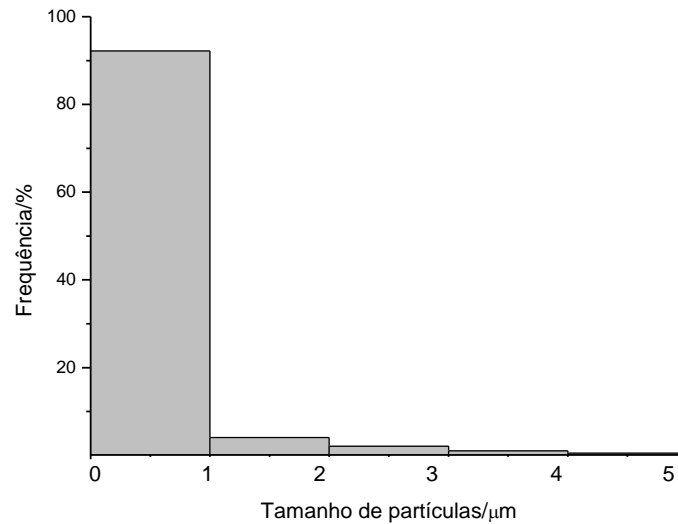


Figura 5.3.1 Histograma da distribuição do tamanho das partículas de L8S2F.

Tabela 5.3.2 Porcentagem da população em função do tamanho de partículas de LSFC.

Composição		Contagem de partículas (%)				
x	y	$0 \leq d \leq 1 \mu$	$1 \mu < d \leq 2 \mu$	$2 \mu < d \leq 3 \mu$	$3 \mu < d \leq 4 \mu$	$4 \mu < d \leq 5 \mu$
0,6	1	83,3	10,8	2,6	1,3	2
0,4	1	59,9	25	9,2	3,9	2
0,2	1	63,7	19	9,8	4,9	2,6
0,6	0	91,8	4,2	2,3	1	0,7
0,4	0	87,3	8,1	2,8	1	0,8
0,2	0	91,9	5,3	1,4	0,7	0,7
0,6	0,4	92,5	3,3	2,3	1,3	0,6
0,6	0,6	87,3	7,5	3,3	0,6	1,3
0,4	0,4	48,9	30	9,9	7,4	3,8
0,4	0,6	90,5	6,3	2,5	0,4	0,3
0,2	0,4	70,5	17,6	5,9	3,2	2,8
0,2	0,6	47	33,5	10,5	6	3

5.3.3. Análise morfológica do Eletrólito, intercamada e eletrodos

5.3.3.1 Discos de YSZ

Para uma melhor adesão entre YSZ e a intercamada de SDC foi feito tratamento de *etching* da superfície de YSZ. Este tratamento consistiu do ataque com HF para formar rugosidades na superfície que ancora os filmes. A Figura 5.3.2 mostra a superfície do substrato ante e após o tratamento.

a)

B)

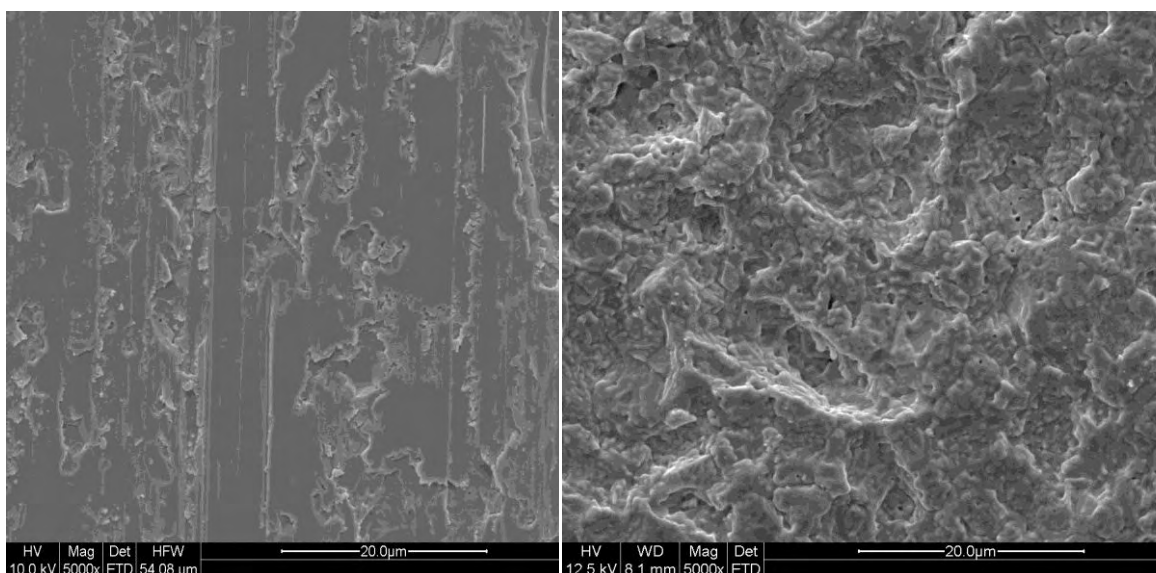


Figura 5.3.2 Imagem por MEV da superfície não tratada (a) e tratada (b) de YSZ por *etching* (HF a 65 °C). Magnificação de 5000x

Verifica-se que o tratamento possibilitou a formação de rugosidades na superfície do substrato de YSZ.

5.3.3.2 Discos de YSZ com intercamadas de SDC

Os testes iniciais de deposição da intercamada de SDC (*samarium doped ceria*) foram feitos por três técnicas: recobrimento por *spin*, serigrafia e *slurry coating*. A finalidade desta intercamada é evitar o contato direto do LSFC com YSZ, prevenir a formação de fases resistivas indesejáveis como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3 e melhorar a aderência do cátodo nesta interface. Além disso, esta camada de condutor misto promove um rápido transporte de cargas através da interface catodo-eletrólito e reduz apreciavelmente o sobrepotencial deste eletrodo. Assim, a pasta deverá proporcionar, após o tratamento térmico, um recobrimento homogêneo sem rachaduras e partes descobertas.

Conforme descrito no item 4.1.4, foram analisadas duas pastas diferentes: ambas com concentração de 0,4 mol/L em metais, sendo que o único componente que difere é que num deles foi utilizado o nitrato de cério IV amônia (SDCIV) e no outro, nitrato de cério III hexahidratado (SDCIII).

As Figuras 5.3.3.a mostram as micrografias dos filmes obtidos com o uso das pastas SDCIII e SDCIV depositados sobre eletrólitos de YSZ pela técnica de recobrimento por *spin* cuja preparação está descrita no item 4.1.6.1.

a)

b)

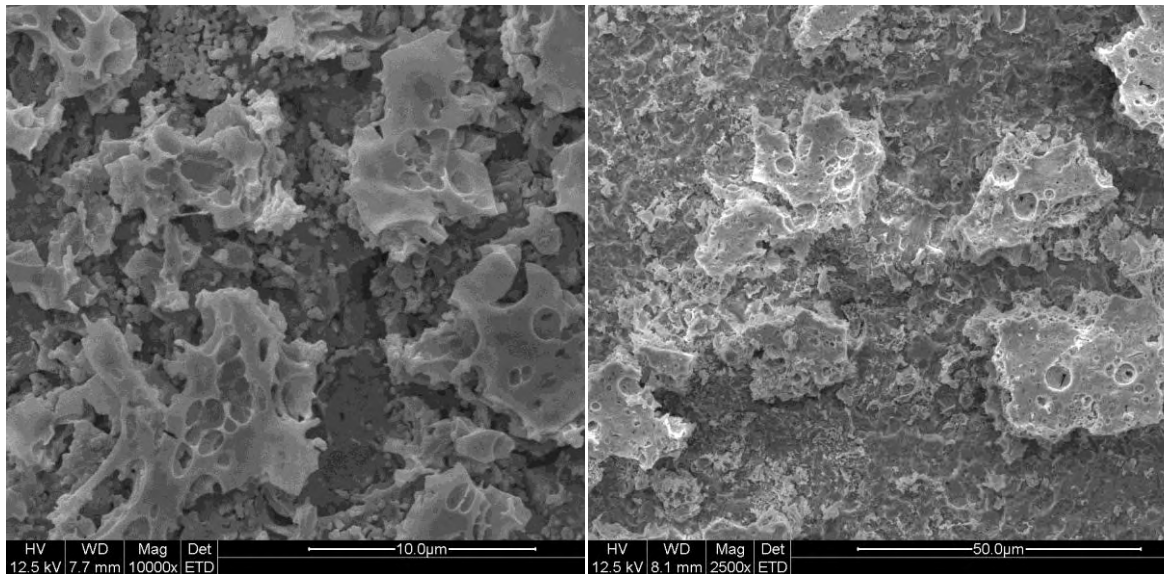


Figura 5.3.3 Imagens obtidas por MEV da: **(a)** Intercamada de SDC III **(b)** Intercamada de SDC IV, recobertas por *spin*.

A imagem mostra que os recobrimentos não são homogêneos e que houve retração da pasta de SDC durante o tratamento térmico. Há formação de placas densas de grande espessura e ao mesmo tempo regiões do YSZ totalmente descobertas. No caso da pasta SDC IV (Figura 5.3.3.b) esta proporcionou grãos isolados com retração maior que a da pasta de SDCIII. Cabe esclarecer que a magnificação das imagens das Figuras 5.3.3.a e b e de alguns que se encontram na seqüência não é a mesma. A Figura 5.3.4 mostra os filmes obtidos por serigrafia usando as pastas SDCIII (Figura 5.3.4a) e SDCIV (Figura 5.3.4b). Observa-se que são ainda constituídas de placas semelhantes à dos filmes obtidos pela técnica acima, mas parece ser de menor espessura e a distribuição sobre o eletrólito é menos heterogênea.

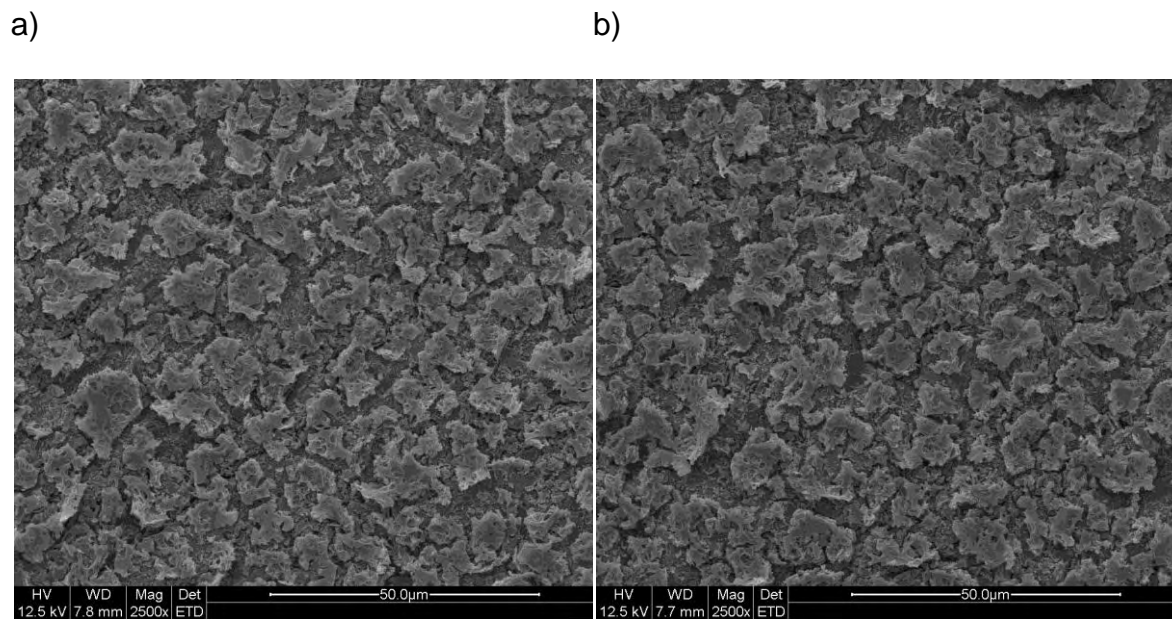


Figura 5.3.4 Micrografia das intercamadas: **(a)** SDCIII **(b)** SDCIV, depositadas pela técnica de screen printing, e tratados a 1150 °C.

Em seguida, os filmes foram preparados pela técnica de *slurry coating*. As micrografias da Figura 5.3.5 mostram que a pasta de SDCIII ainda experimenta grande retração na formação do filme, enquanto que a do SDCIV proporciona um recobrimento poroso de baixa espessura sem a formação de placas espessas. Embora ainda existam partes do substrato de YSZ sem recobrimento, esta combinação (pasta de SDCIV depositado por *slurry coating*) é a que promoveu filmes com morfologia mais adequada.

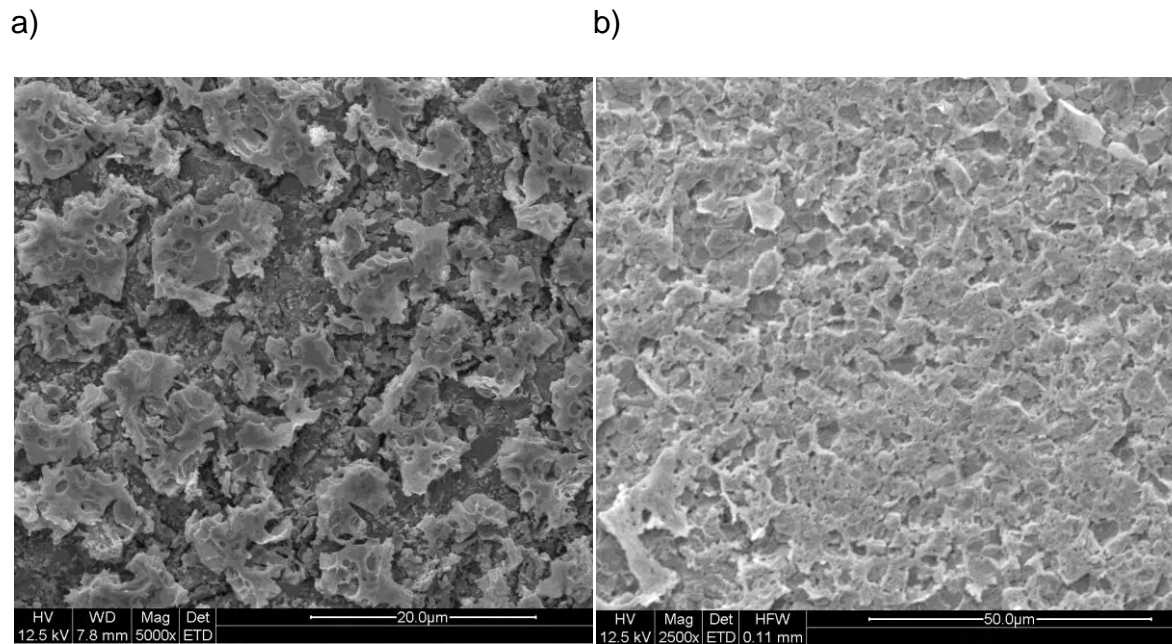


Figura 5.3.5 Micrografias dos filmes de SDC depositados por *slurry coating* sobre substrato YSZ, partindo-se da: (a) pasta SDC III (b) pasta SDCIV, e tratados a 1150 °C.

Para analisar a espessura da intercamada SDC IV foi feito um corte transversal no eletrólito YSZ com o cortador de vidro. A face seccionada foi metalizada para obtenção de imagens por MEV (Figura 5.3.6). A espessura da camada foi estimada em 3,5 a 4,0 μm usando a imagem e o programa *Image J*.

A intercamada SDCIV, com tais características preencheu requisitos necessários de evitar o contato direto do LSFC a YSZ.

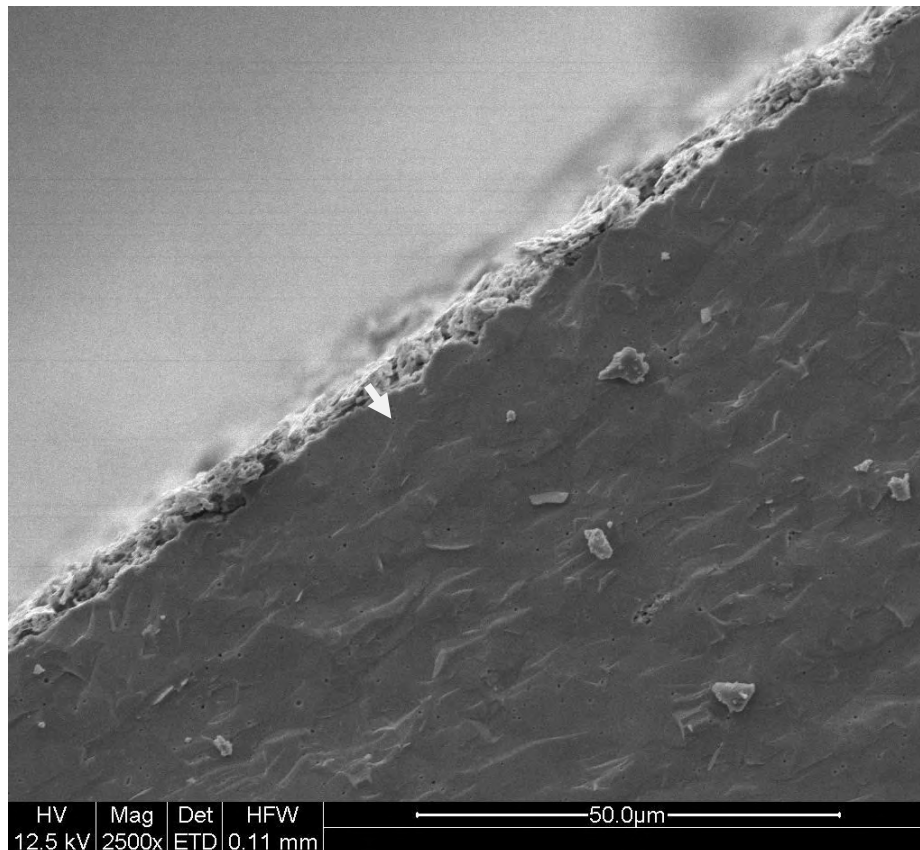


Figura 5.3.6 Micrografias da seção transversal do filme de SDCIV preparado por *slurry coating* sobre substrato de YSZ e tratados termicamente a 1150 °C.

5.3.3.3 Catodos de LSFC e LSM

A Figura 5.3.7 mostra a superfície dos cátodos preparados seguindo o procedimento descrito no item 4.1.5 (serigrafia) sobre YSZ contendo filme de SDC. Como se pode verificar na Figura 5.3.7.a, o cátodo poroso de LSM é constituído de grãos de cerca de 0,78 μm . O sistema LSC (Figura 5.3.7.b) apresenta granulações na ordem de 0,93 μm , pouco maiores do que o sistema LSM. Ambos (LSC e LSM) apresentam uniformidade no tamanho de grãos. Já o sistema LSF (Figura 5.3.7.c) é constituído de grãos mais sinterizados cujo tamanho varia de 2 μm a 10 μm . Segundo um trabalho anterior no grupo de

pesquisa (PEREIRA, 2007), o sistema LSF é mais suscetível à sinterização, o que pode explicar o crescimento dos grãos.

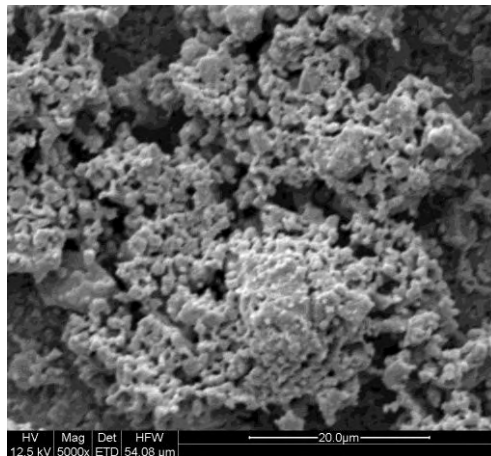


Figura 5.3.7 Micrografia da superfície do cátodo de LSM obtido a 1050 °C.

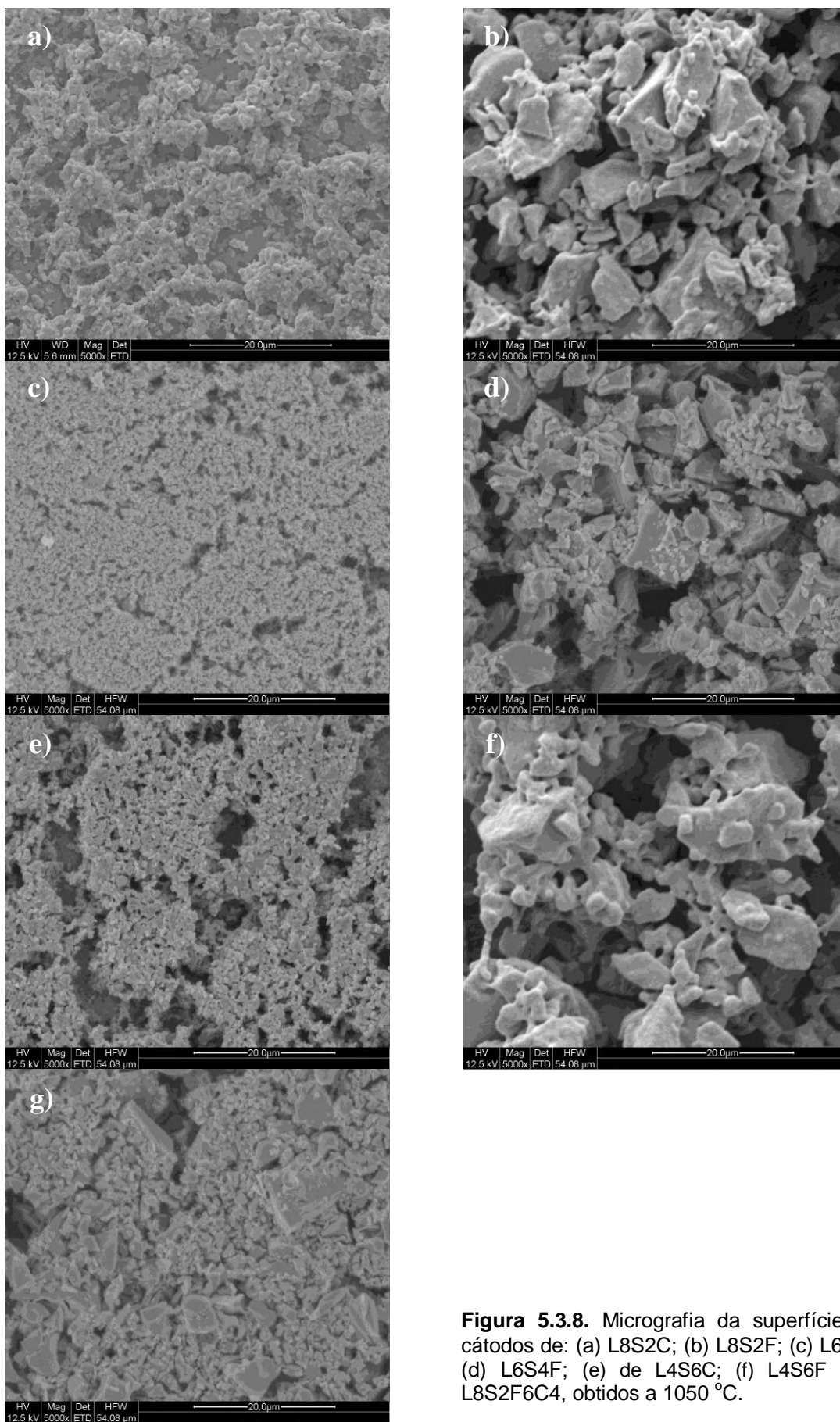


Figura 5.3.8. Micrografia da superfície dos cátodos de: (a) L8S2C; (b) L8S2F; (c) L6S4C; (d) L6S4F; (e) de L4S6C; (f) L4S6F e (g) L8S2F6C4, obtidos a 1050 °C.

Em geral, os compostos LSF apresentaram morfologias semelhantes, independente da quantidade de Sr. Já nos filmes de LSC o tamanho das partículas que constituem o filme diminuiu com o aumento da quantidade de Sr e a quantidade de trincas também aumentou com o aumento no Sr. Essas trincas podem ter como causa a incompatibilidade no coeficiente de expansão térmica com o SDC/YSZ. Tsipis, em seu trabalho de revisão (TSIPIS, KHARTON, 2008), compilou os dados do coeficiente de expansão térmica em função da composição no sítio A e B. Nota-se que os maiores valores são encontrados para perovskitas enriquecida em Sr ($\sim 24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Na micrografia apresentada na Figura 5.3.8.g referente ao catodo de L8S2F6C4, verifica-se uma morfologia intermediária, partes com grânulos menores semelhantes ao LSC e outras com grãos tipo placa como LSF.

O tamanho das partículas poderá influenciar nas propriedades eletroquímicas do cátodo sendo esta uma caracterização importante.

A Figura 5.3.8 mostra a seção do catodo de L6S4C. A espessura média é de $16,4 \mu\text{m}$ (*Image Pro*).

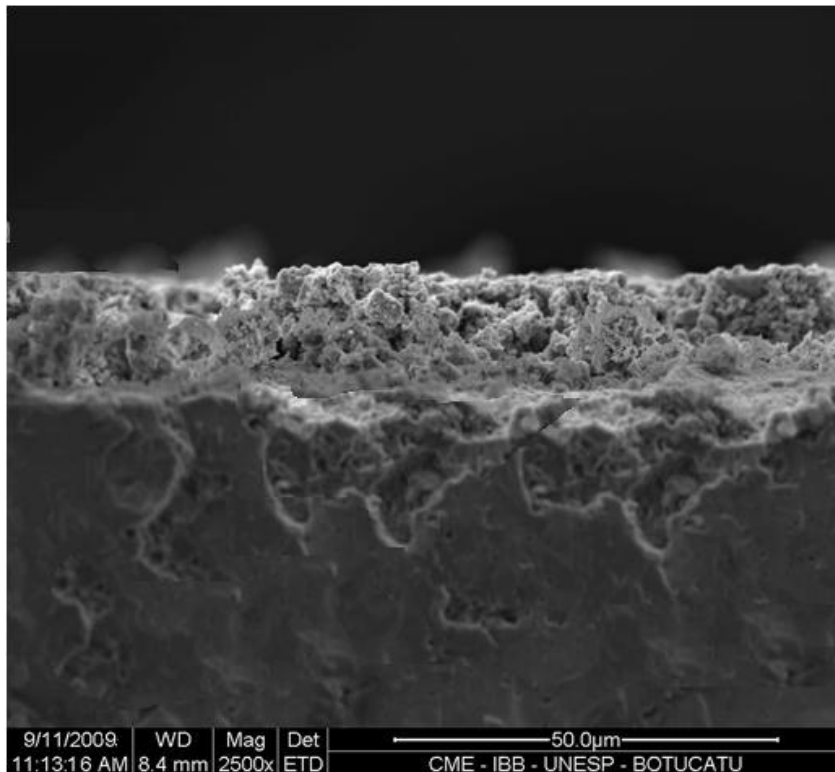


Figura 5.3.8. Micrografias da seção transversal do cátodo de L6S4C preparado por *slurry coating* sobre substrato de YSZ contendo intercamada de SDCIV.

A partir da espessura, massa e densidade (determinada no refinamento pelo Método de Rietveld), calculou-se a porosidade das amostras usando o seguinte conjunto de equações:

$$V_{\text{exp}} = A_{\text{exp}} \cdot e_{\text{exp}} \quad (5.2)$$

$$V_{\text{calculado}} = \frac{m_{\text{exp}}}{\rho_{\text{Rietveld}}} \quad (5.3)$$

$$V_{\text{poros}} = V_{\text{exp}} - V_{\text{calculado}} \quad (5.4)$$

$$\text{porosidade} = \frac{V_{\text{poros}}}{V_{\text{exp}}} \times 100 \quad (5.5)$$

Onde:

V_{exp} = volume experimental estimado pela área de recobrimento e espessura;

$V_{\text{calculado}}$ = volume a 100 % de densificação;

A_{exp} = área recoberta com o filme cerâmico (0,3527 cm²);

e_{exp} = espessura da seção transversal do filme cerâmico;

m_{exp} = massa do filme cerâmico após tratamento a 1150 °C;

ρ_{Rietveld} = densidade da perovskita determinada pelo Método de Rietveld;

V_{poros} = volume de poros;

O resultado para este eletrodo foi de 68,6 %. Seguindo-se os mesmos procedimentos, a porosidade foi calculada para os eletrodos com outras composições e os valores podem ser encontrados na Tabela 5.3.3. Nota-se que não há variação significativa na porosidade, embora a distribuição do tamanho de poros deva ser distinta. Este tipo de análise deve ser feito por adsorção de criptônio ou extrusão de mercúrio, porém não foram feitas neste trabalho.

Tabela 5.3.3 Porosidade dos cátodos.

Composição	Porosidade /%
L6S4C	68,6
L8S2C	63,3
L4S6C	66,1
L8S2F	67,5
L4S6F	67,3
L8S2M	68,3

5.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os desempenhos eletródicos, frente à reação de redução de oxigênio (RRO) sobre os eletrodos de LSFC e LSM, foram avaliados mediante levantamento de curvas de polarização e espectroscopia de impedância com o sistema $\text{H}_2 | \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{SDCIV} | \text{LSFC} | \text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2}=0,21$ atm). As medidas foram feitas alimentando-se o cátodo somente com ar sintético e hidrogênio umidificado a temperatura ambiente no anodo.

A Figura 5.5.3 (curva a) mostra a curva de polarização, sem a correção de queda ôhmica, da reação de redução de oxigênio (RRO) a 1000 °C sobre os eletrodos de L8S2F4C6. Nota-se que a cinética da RRO sobre L8S2F4C6 apresenta as seguintes características: (i) em baixa densidade de corrente, menor que 30 mA cm^{-2} , a RRO está sob regime de transferência de carga. O potencial desvia pouco do potencial de circuito aberto (OCP) e a cinética é determinada pela polarização necessária para a ativação da reação. A inclinação da região linear da relação E vs $\log i$ (Tafel) pode fornecer informações sobre o mecanismo da RRO; (iii) na região onde a densidade de corrente é alta (maior que 80 mA cm^{-2}) e o pequeno incremento na corrente é obtido às custas de um aumento substancial do potencial (polarização por concentração). Neste intervalo de potencial, a corrente é determinada pela difusão da(s) espécie(s) reagente(s) até o sítio ativo ou a remoção do(s) produto(s), pois a ativação já não limita mais a cinética da reação e sim a insuficiência da(s) espécie(s) reativa(s) nos sítios ativos e (ii) uma região intermediária, em que a cinética é controlada tanto pela polarização por

ativação como por concentração. Há de considerar ainda que em todo o intervalo existe a contribuição da polarização ôhmica.

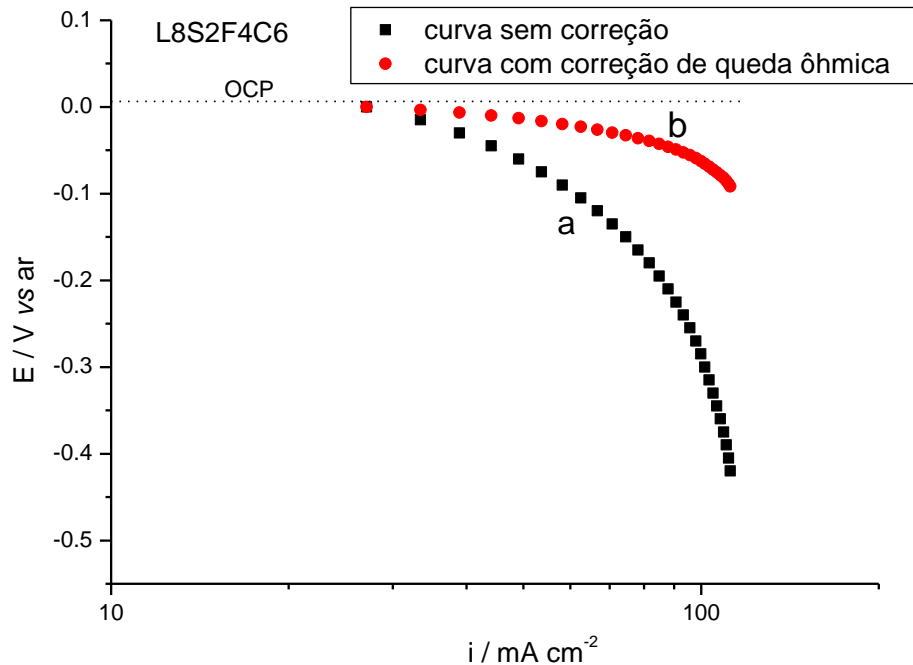


Figura 5.5.3 Curvas de polarização, sem (a) e com correção (b) de queda ôhmica, do cátodo L8S2F4C6 para reação de redução de oxigênio a 1000 °C

Para avaliar a contribuição de cada polarização (que consome a energia da célula) é necessário decompor em três contribuições: a ôhmica, por ativação e concentração. As medidas de impedância permitem separar as contribuições ôhmicas das demais. Quando as respostas são coletadas em diferentes condições (potenciais de polarização, pressão parcial de oxigênio etc), podem-se obter informações discriminadas a respeito das contribuições por ativação e concentração. As polarizações por ativação e concentração assim obtidas (resistências associadas a estas polarizações são designadas como R_p) referem-se apenas ao catodo enquanto que a resistência ôhmica (R_s) é

composta pela soma das resistências no eletrodo, eletrólito (da porção que está entre eletrodo de referência e catodo), interfaces e contatos elétricos. Assim, para avaliar a resistência ôhmica referente ao catodo, é elaborado outro sistema constituído de $\text{H}_2 | \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{SDCIV} | \text{Pt} | \text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2}=0,21$ atm). Da resistência ôhmica do sistema $\text{H}_2 | \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{SDCIV} | \text{LSFC} | \text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2}=0,21$ atm), a sistema do $\text{H}_2 | \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{SDCIV} | \text{Pt} | \text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2}=0,21$ atm) é deduzido para obter a resistência ôhmica do cátodo que é a soma da resistência do cátodo e interfaces catodo-SDC e catodo-contato elétrico.

Os espectros de impedância foram obtidos em cada potencial da curva de polarização e os valores das resistências associadas aos processos que polarizam o eletrodo foram determinados ajustando-se (*fitting*) o espectro do circuito elétrico equivalente, proposto na Figura 5.5.2 (PEREIRA, 2007), ao experimental. Foram testados circuitos com diferentes combinações de elementos, mas o arranjo que apresentou menores percentuais de erros no ajuste foi aquela apresentada nesta figura.

Na Figura 5.5.3 (um exemplo) é possível verificar três semicírculos descentralizados que correspondem a vários processos. Atribui-se normalmente o semicírculo observado em altas frequências ($R_1//CPE_1$) ao transporte de carga no *bulk* do material catódico. Já o segundo semicírculo ($R_2//CPE_2$), observado em frequências intermediárias, está relacionado ao transporte de cargas no contorno de grãos (VLADKOVA, 2003). O terceiro semicírculo ($R_3//CPE_3$), geralmente observado em baixas frequências, está relacionado a reações no eletrodo (FLORIO et al, 2005; VLADKOVA,2003). Estes três componentes constituem a resistência de polarização (R_p). O componente R_s é a somatória das resistências seriais (ôhmica) relativas ao

eletrólito, eletrodo, interfaces e contatos elétricos responsáveis pela queda ôhmica.



Figura 5.5.2 Circuito elétrico equivalente, da reação de redução de oxigênio sobre catodos de LSFC, utilizado no ajuste dos espectros de impedância.

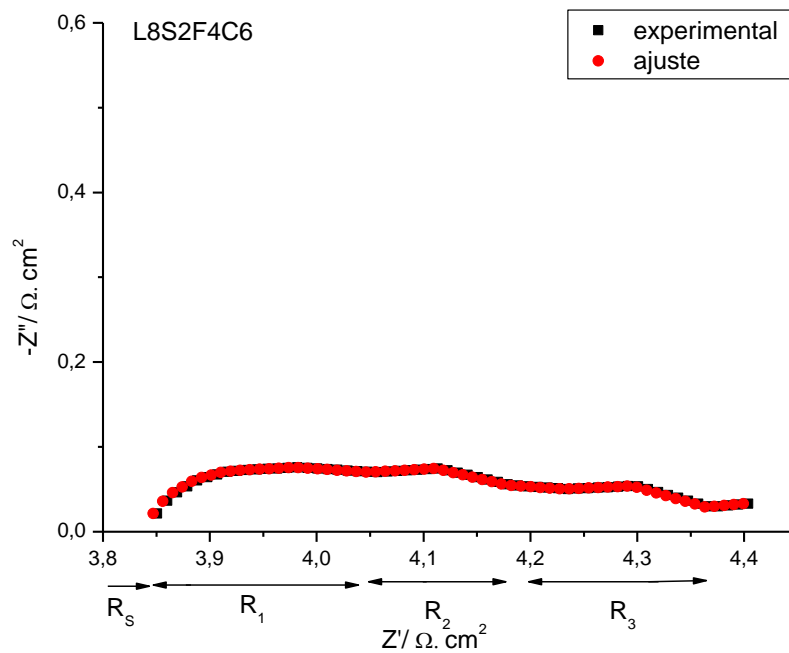


Figura 5.5.3 Espectro de impedância da RRO sobre L8S2F4C6 operando a 1000 °C obtido a um potencial de 0,4 V *versus* eletrodo de referência de Pt/ar. Os dados do ajuste foram obtidos pelo *fitting* partindo do circuito equivalente da Figura 5.3.2.

Os ajustes foram realizados até o erro percentual médio cometido na determinação dos valores de R_s ser menor que 2 % para todos os sistemas estudados. A compensação da polarização ôhmica usando os valores de R_s resulta na curva b da Figura 5.5.1 chamada curva de polarização com correção de queda ôhmica ou livre de iR .

Neste trabalho, os ajustes do espectro experimental com o do circuito elétrico equivalente foram feitos somente para a determinação do R_s uma vez que sob densidade de corrente maiores que 200 mA/cm^2 e nas medidas em menores temperaturas que $900 \text{ }^\circ\text{C}$, os dados tinham influência dos ruídos, principalmente aqueles obtidos em baixas frequências.

Cátodos de LSC

A Figura 5.5.4 apresenta a curva de polarização corrigida da RRO a 1000°C sobre o catodo de LSC, onde a variável é apenas a composição do sítio A da perovskita (La e Sr). Nota-se que quanto maior a concentração de estrôncio no sistema, melhor é o desempenho do cátodo, ou seja, a região (intervalo de potencial ou corrente) em que a ativação determina a cinética da RRO é maior. Significa que o esgotamento da(s) espécie(s) reagente(s) e/ou acúmulo do(s) produto(s) da reação se dá em uma densidade de corrente maior. Os resultados das análises morfológicas (MEV) mostraram que o tamanho das partículas diminui com o aumento da concentração de Sr. Com isso a área superficial ativa deve aumentar. Os resultados da difratometria mostraram também que o tamanho dos cristalitos diminui em cerca de 1,3 vezes quando o teor de Sr aumenta de $x=0,2$ para $0,6$. Se assumir que há uma

relação entre o tamanho de cristalitos e área superficial, a adição de Sr promove um aumento na extensão do TPB e distribuição de porosidade (melhor difusão dos reagentes gasosos), que favorece a cinética da RRO. Há que considerar ainda que a variação da quantidade de estrôncio pode ter mudado as propriedades condutivas de forma que favoreça a cinética. Embora apresente algumas inconsistências, os espectros de impedância da RRO sobre estes materiais (Figura 5.5.5) mostram que a resistência de polarização (transporte de carga no bulk, e contorno de grãos e reações no eletrodo) diminui com o aumento da quantidade de Sr. Isso pode ocorrer mesmo se os contornos aumentarem em consequência do menor tamanho de cristalito.

Esclarece-se que a maior parte dos espectros, principalmente aqueles obtidos em densidade de corrente maior e temperaturas mais baixas, é de semicírculos indistinguíveis. Provavelmente a anisotropia no eletrodo e a semelhança nas constantes de tempo relativa aos processos citados (denotados $R_1//CPE_1$, $R_{12}//CPE_2$ e $R_3//CPE_3$) dificulta a distinção. Assim, não serão exibidos mais espectros e as resistências de ativação e concentração serão discutidas em termos de R_p .

A influência das composições no R_s será discutida adiante.

Antes de prosseguir, cabe comentar que os valores da densidade de corrente para RRO sobre L6S4C a potencial de -0,05V e 950°C foi de 17,8 mA cm⁻² neste trabalho enquanto que no trabalho anterior do grupo (PEREIRA, 2007) a densidade foi de 6,5 mA cm⁻². Sobre o eletrodo de LSF, as densidades foram de 48,9 mA cm⁻² e 48,2 mA cm⁻², respectivamente, sob mesmas condições. Isso indica que a camada de SDC preparada com precursor de Ce (IV) associado a técnica de *slurry coating* constituiu uma

barreira mais eficiente para impedir o contato direto do LSC com eletrólito, bem como promoveu transporte de carga na interface.

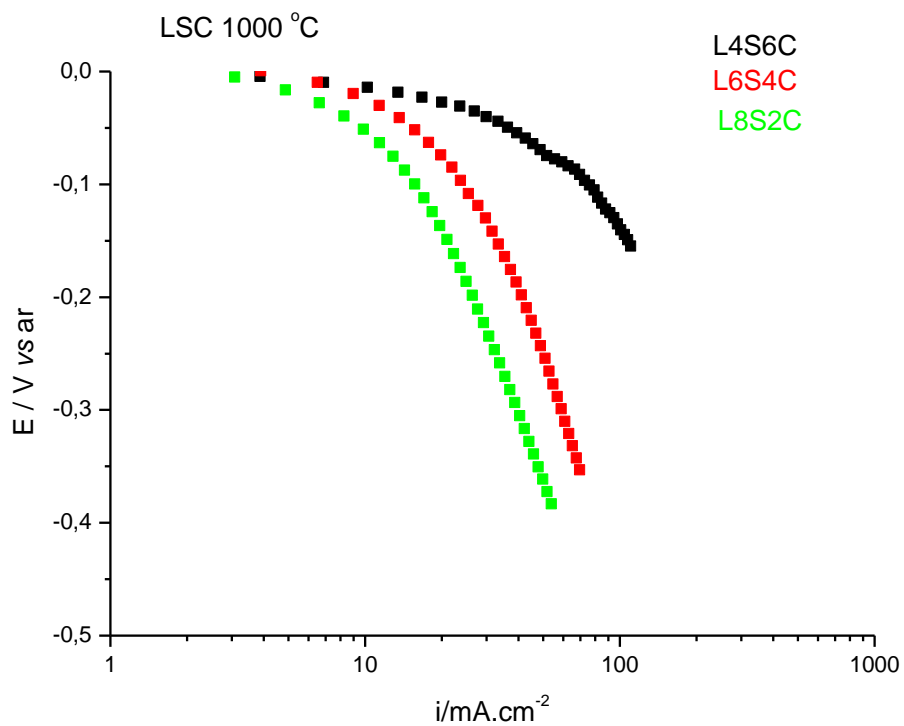


Figura 5.5.4 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSC.

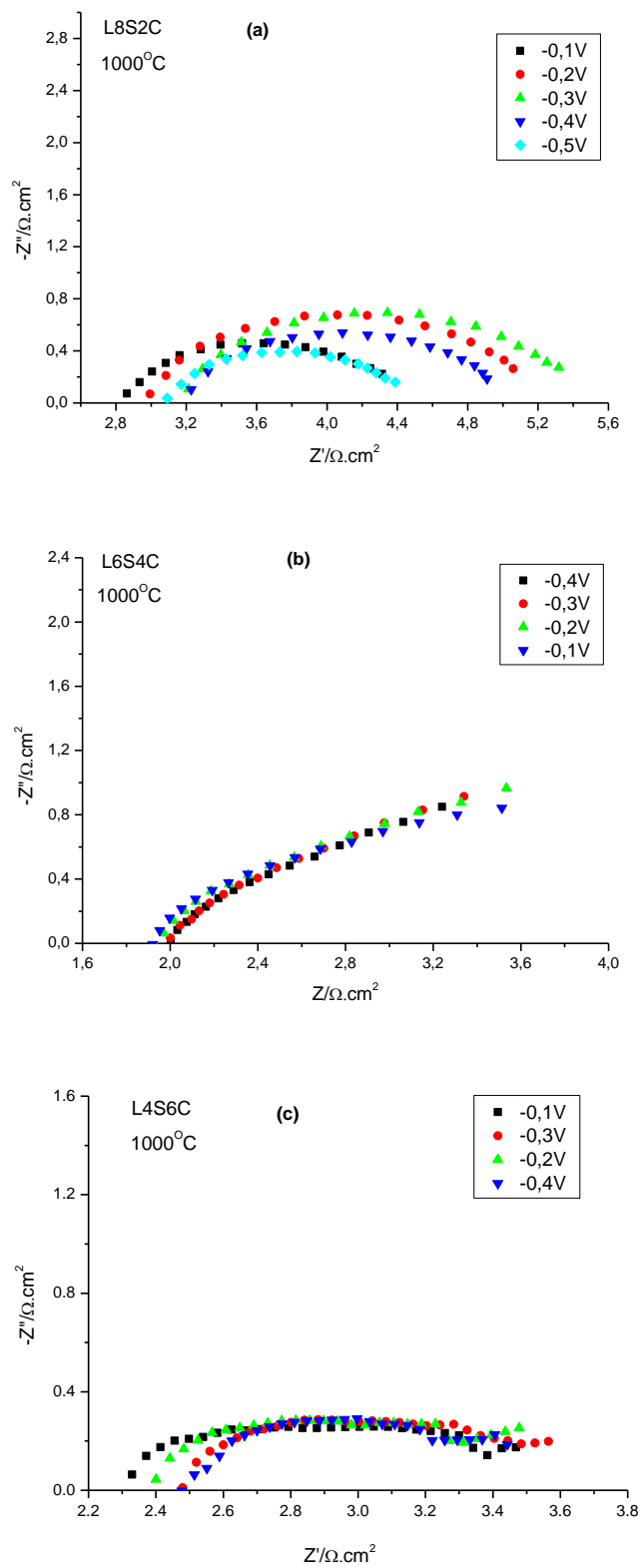


Figura 5.5.5 Espectro de impedância da RRO sobre LSC operando a 1000 °C em função do potencial e a influência da quantidade de Sr: (a) L8S2C; (b) L6S4C e (c) L4S6C.

A Figura 5.5.6 apresenta a curva de polarização corrigida da RRO sobre o catodo de LSF a 1000 °C, onde a variável é a composição também do sítio A da perovskita. Nota-se que, neste caso, quanto maior a concentração de estrôncio no sistema, o desempenho do cátodo é pior, ou seja, a região (intervalo de potencial ou corrente) em que a ativação determina a cinética da RRO é cada vez menor e a polarização devido à concentração inicia em densidade de corrente menores. Os resultados da DRX mostram que o tamanho médio do cristalito aumenta com a quantidade de Sr. A área superficial pode ter diminuído com a quantidade de Sr, embora pelas imagens da Figura 5.3.8 isso não fica evidente.

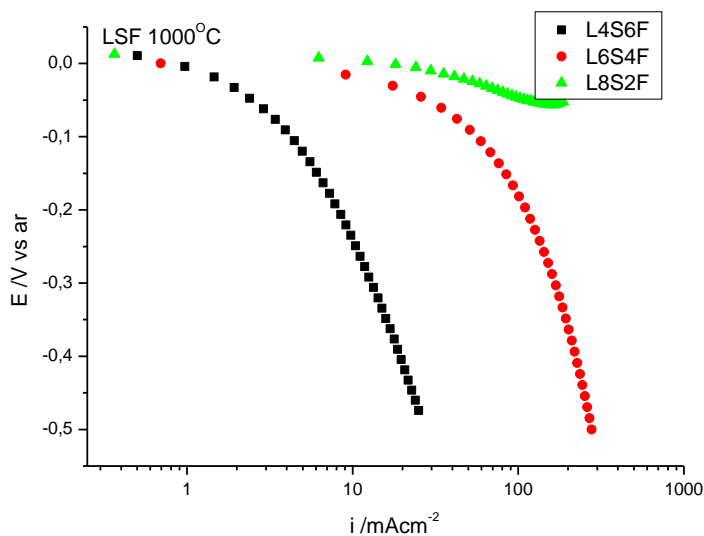


Figura 5.5.6 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSF.

As Figuras 5.5.7, 5.5.8 e 5.5.9 mostram a curva de polarização corrigida em função da composição do sítio B sob composição fixa no sítio A. Analisando as figuras pode-se dizer que quando $x=0,2$ ($\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=0,8:0,2$) o desempenho melhora a medida que a concentração de ferro aumenta sendo que quando $y \geq 0,4$ o desempenho é melhor que o do LSM. Para $x=0,4$ ($\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=0,6:0,4$), todos apresentam um desempenho semelhante ao do LSM, com exceção da amostra a $y=0$ (LSC) cujo desempenho é o pior. Quando $x=0,6$ ($\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=0,4:0,6$), a tendência inverte: o LSC ($y=0$) apresenta um desempenho melhor que a do LSM e o desempenho melhora a medida que se aumenta o teor de ferro até $y=0,6$. Entre $0,6 < y < 1,0$, o desempenho torna substancialmente pior.

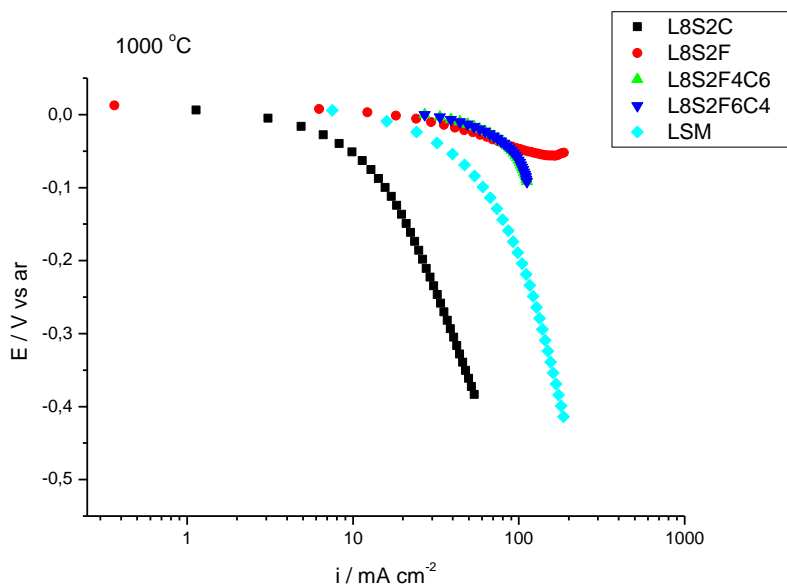


Figura 5.5.7 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSFC: Influência da substituição do cobalto pelo ferro sob La/Sr fixo em 0,8:0,2.

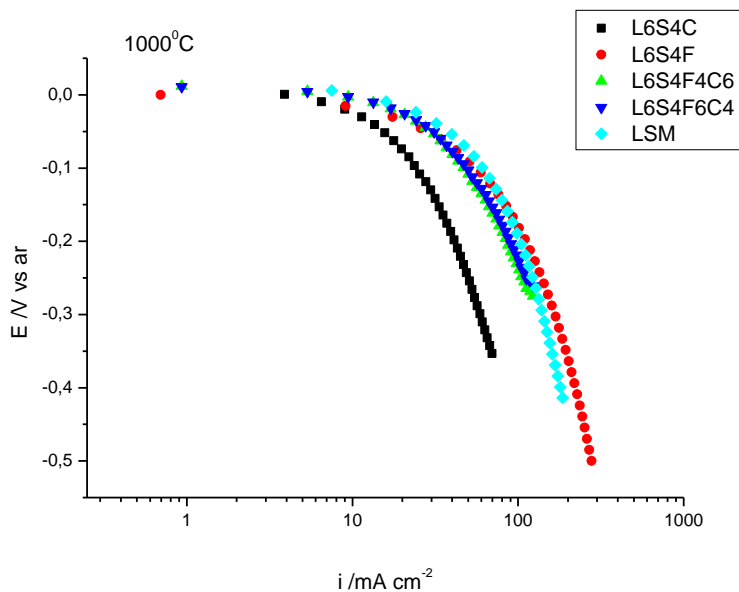


Figura 5.5.8 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSFC: Influência da substituição do cobalto pelo ferro sob La/Sr fixo em 0,6:0,4.

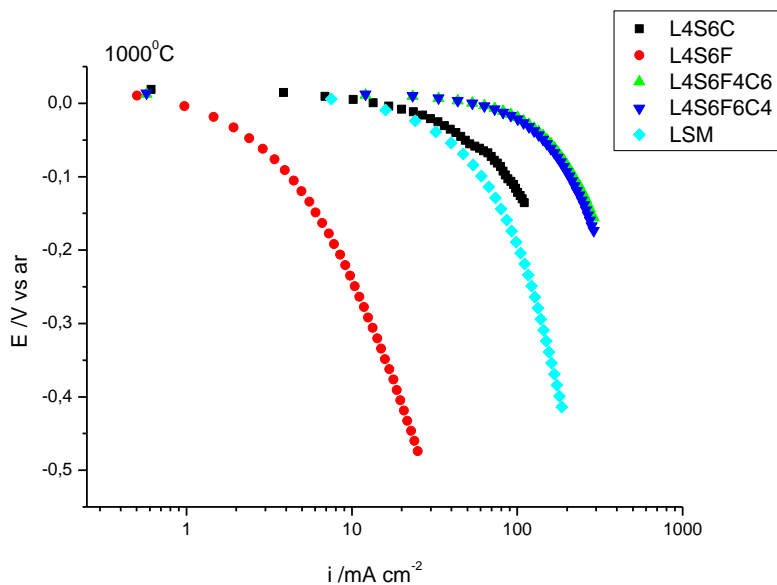


Figura 5.5.9 Curvas de polarização com correção de queda ôhmica da RRO a 1000 °C sobre cátodos de LSFC: Influência da substituição do cobalto pelo ferro sob La/Sr fixo em 0,4:0,6.

Para se ter uma noção mais completa sobre a influência das composições do sítio A e B no desempenho eletrodico, a densidade de

corrente a $E = -0,05$ V foi projetada num gráfico em função destas composições e está mostrada na Figura 5.5.10a e b. Nas mesmas condições a densidade de corrente para LSM é de $79,5 \text{ mA/cm}^2$.

Nota-se que o desempenho é melhor quando $x=0,2$ e $0,6$ (ou $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=0,8:0,2$ e $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=0,4:0,6$) combinados com a composição no sítio B entre $0,4 \leq y \leq 1,0$ para $x=0,2$ e $0,4 \leq y \leq 0,6$ para $x=0,6$, sendo que a última combinação exibiu maior corrente (cerca de 1,4 vezes). Entretanto, é importante que se faça uma análise conjunta deste resultado com o do R_s .

A Figura 5.5.11 mostra a resistência ôhmica do cátodo, determinado conforme descrito no início do item 5.5. Nota-se que a correlação com o resultado mostrado na Figura 5.5.10 existe somente para a composição $x=0,2$ em que, quanto maior a corrente proporcionada para RRO menor é o R_s daquele cátodo. Em outras composições esta correlação não é notada. Por exemplo, o eletrodo de composição $x=0,6$ e $y=0,4$ é aquele que apresentou maior densidade de corrente, entretanto é o que apresenta maior R_s . Assim, um dos eletrodos que exhibe menor polarização (menor resistência de polarização por ativação, concentração e ôhmica) deve ser aquele com composição: $x=0,6$ e $y=0,6$. O outro seria o com composição de $x=0,2$ e $y=0,6$. Entretanto, esclarece-se que a estabilidade, integridade e propriedades mecânicas dos eletrodos não foram avaliadas, o que deve ser assuntos para trabalhos futuros. Cabe informar que o R_s do LSM é de $1,3 \Omega \text{ cm}^2$.

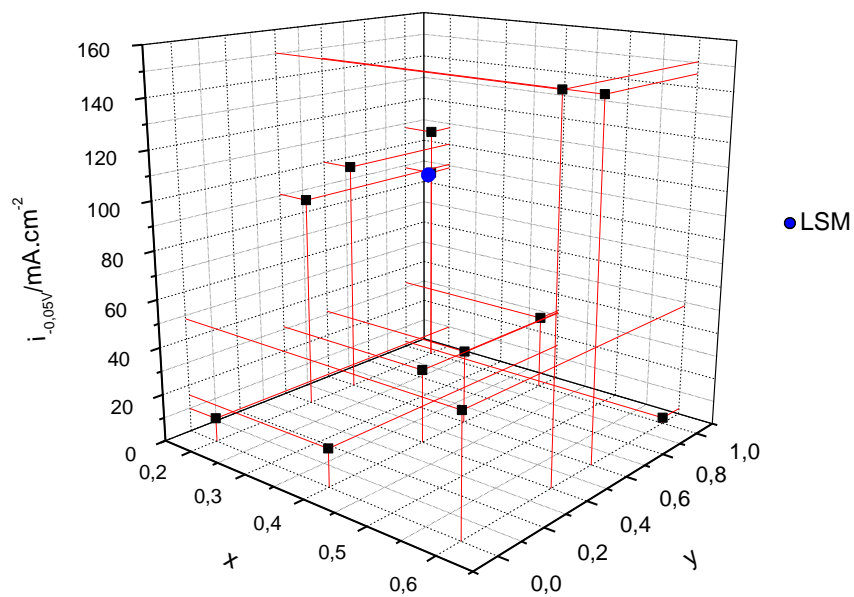


Figura 5.5.10a Densidade de corrente da RRO a 1000 °C e $E = -0,05 \text{ V}$ versus ar sobre eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, em função da composição.

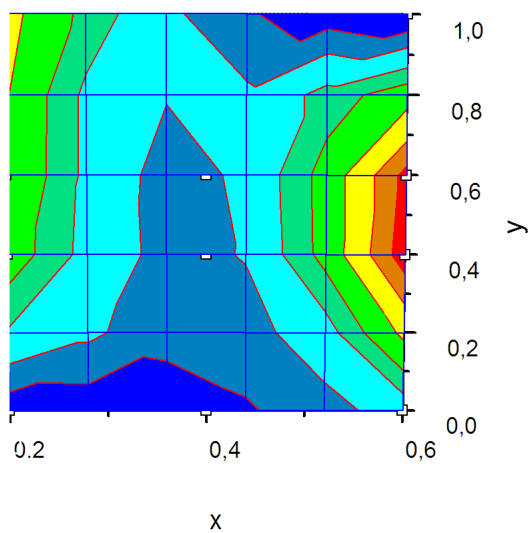
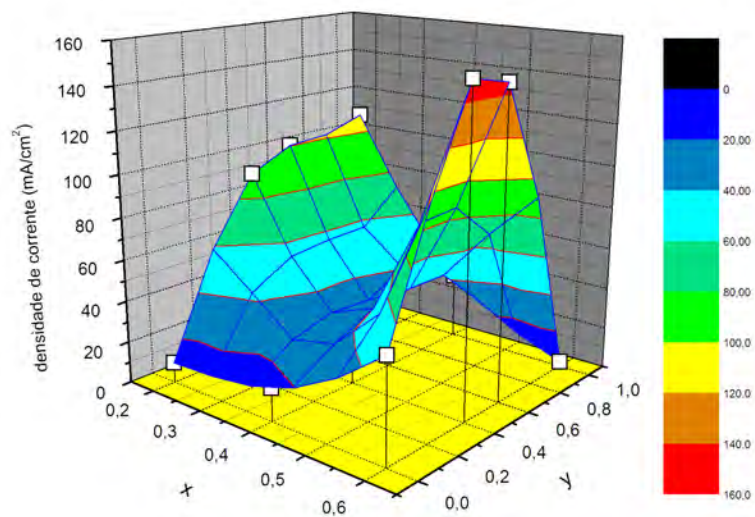


Figura 5.5.10b Densidade de corrente da RRO a 1000 °C e $E = -0,05$ V *versus* ar sobre eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, em função da composição: Superfície (topo) e curvas de nível (em baixo).

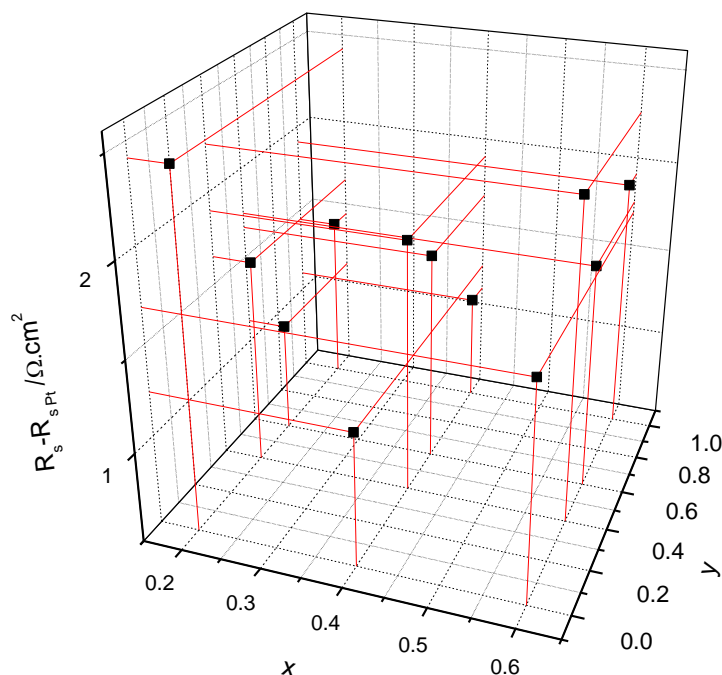


Figura 5.5.11 Média da resistência ôhmica do cátodo de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ sob RRO a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em função da composição.

O mesmo tipo de avaliação foi feito para o desempenho a $800\text{ }^\circ\text{C}$, cuja a influência das composições do sítio A e B no desempenho eletroquímico a densidade de corrente a $E = -0,05\text{ V}$ está mostrada na Figura 5.5.12. A tendência praticamente não varia com a temperatura, ou seja, o desempenho também é melhor quando $x=0,2$ e $0,6$ combinados com a composição no sítio B entre $0,4 \leq y \leq 1,0$ para $x=0,2$ e $0,4 \leq y \leq 0,6$ para $x=0,6$, sendo que a última combinação é a que exibiu maior corrente. Entretanto, devido à falha experimental, o R_s do sistema $\text{H}_2 | \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{SDCIV} | \text{Pt} | \text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2} = 0,21\text{ atm}$) não pôde ser determinada. Este experimento poderá ser feito como trabalho futuro.

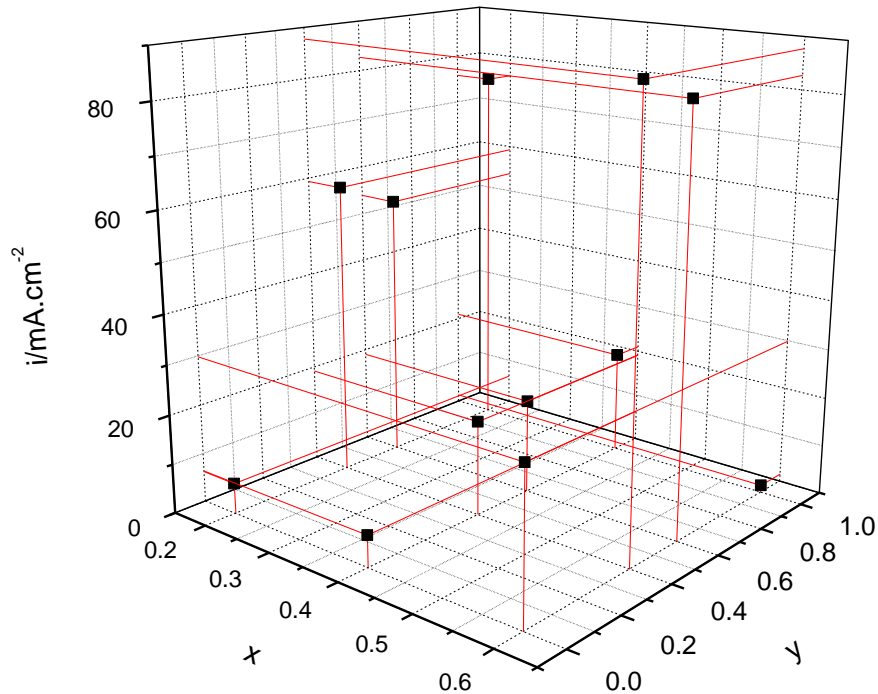


Figura 5.5.12 Densidade de corrente da RRO a 800 °C e $E = -0,05$ V *versus* ar sobre eletrodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, em função da composição.

Com o intuito de conciliar os resultados do desempenho eletroquímico com os da compatibilidade das propriedades térmicas, os coeficientes de expansão térmica publicados pela Tsipis, num trabalho de revisão (TSIPIS, KHARTON, 2008), foram projetadas num grafico em função da composição do sítio A e B (Figura 5.5.13). Considerando que o coeficiente do YSZ é de aproximadamente $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, as composições que proporcionarem menor coeficiente e simultaneamente maior densidade de corrente devem ser escolhidas, ou seja, aquelas que têm menor conteúdo em Sr e maior, em Fe.

Assim, as melhores composições são de: $0,8 \leq y \leq 1,0$ para $x=0,2$ e $y=1,0$ para $x=0,4$.

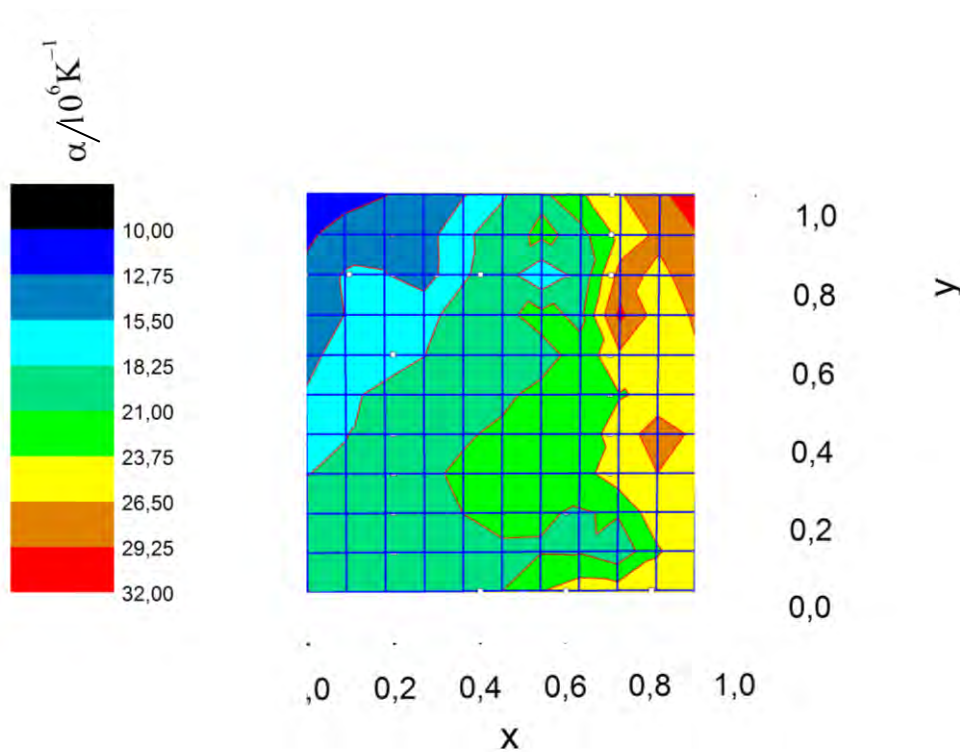


Figura 5.5.13 Média dos valores de coeficiente de expansão térmica de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, determinados na faixa de temperatura de 300 a 1273 K, em função da composição. (TSIPIS, KHARTON, 2008)

Fazendo-se uma análise geral observa-se que, mesmo o eletrodo que apresentou melhor desempenho, a polarização a 300 mA cm^{-2} operando a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ é de cerca de 150 mV. Nesta polarização não está incluído a ôhmica. Assim, melhorias devem ainda ser feitas para diminuir as polarizações e possibilitar a operação em temperaturas mais baixas.

5.6 PCA (*Principal Component Analysis*)

Levando-se em consideração que diversos fatores podem influenciar no desempenho das perovskitas de LSFC para a RRO, e que a correlação entre os fatores (variáveis) é complexa, utilizou-se o método estatístico PCA para auxiliar nesta análise. Os dados de entrada são os obtidos pelas caracterizações por Raios X, EDX, MEV e teste Eletroquímico.

Inicialmente, analisar-se-á apenas as correlações entre os dados obtidos na análise dos resultados da difração de raios X e, posteriormente, os resultados dos testes eletroquímicos e outros.

Conforme descrito no Apêndice 1, a 1ª componente principal é extraída levando em consideração todas as variáveis e é responsável pela porção máxima da variância total das variáveis observadas.

A 2ª componente tem duas características importantes: (i) esta componente será responsável por uma porção máxima de variância no conjunto de dados que não foi contabilizado pela 1ª componente. Novamente, em condições normais, significa que a 2ª componente será correlacionada com algumas das variáveis observadas que não apresentam uma forte correlação com o 1º componente; (ii) a segunda característica da 2ª componente é que ela não está correlacionada matematicamente com a 1ª componente. Em outras palavras, se calcular a correlação entre a 1ª e a 2ª componente, a correlação será zero.

As componentes subseqüentes extraídas na análise exibem duas seguintes características: (i) cada componente é responsável por uma porção máxima de variância nas variáveis observadas, que não foi contabilizada pelas

componentes anteriores, e (ii) não estarão correlacionados com nenhuma das componentes anteriores.

Assim, as análises de componentes principais são processadas dessa forma, com nova componente contabilizando quantidades cada vez menores de variância. É por isso que apenas as primeiras componentes são normalmente usadas para a interpretação. Quando a análise for concluída, as componentes resultantes mostram diferentes graus de correlação com as variáveis observadas, mas não tem correlação nenhuma com outros componentes.

Os autovetores correspondem aos componentes principais e são resultados do carregamento ou carga (ou peso) das variáveis originais em cada uma das componentes. Tais pesos (*loading*) seriam como uma medida da relativa importância de cada variável para cada componente principal e os respectivos sinais (positivos ou negativos) indicam que as relações de importância são diretamente ou inversamente proporcionais. Esses valores de peso poderão então ser dispostos num diagrama, em que os eixos são as duas componentes mais importantes. Sabe-se que não existe correlação entre a 1ª e 2ª componente e, uma vez que os eixos são por elas constituídas, a ortogonalidade é uma condição para a não-existência de correlação ou a não correlação. Em outras palavras, a ortogonalidade significa a inexistência de correlação e a não-ortogonalidade significa existência de correlação em alguma extensão. A análise da correlação entre as variáveis é feita pela não-ortogonalidade dos vetores, que corresponde a cada variável, definidos pelos seus pesos na 1ª e 2ª componente.

A matriz do peso de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz dos *scores* (novas variáveis no novo sistema de coordenadas) de cada caso em relação aos componentes principais. Esses valores poderão então ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são os dois componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

Difração de Raios X

A Figura abaixo mostra o gráfico dos pesos de cada variável indicada na 1ª e 2ª componente principal.

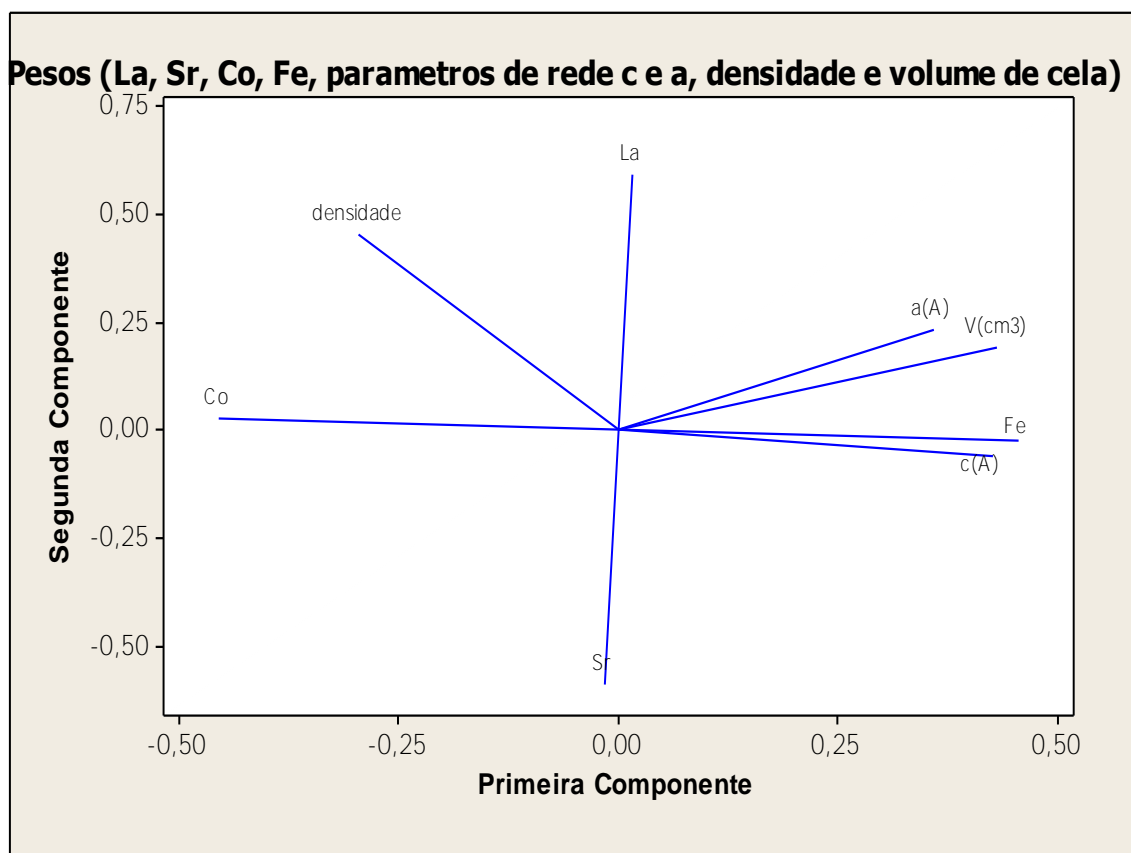


Figura 5.6.1 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSF, método do pó.

No gráfico, La, Sr, Fe e Co são $1-x$, x , y e $1-y$, respectivamente, densidade é a densidade da perovskita, “a” e “c” são os parâmetros de rede deste material e V é o volume da cela unitária.

Nota-se primeiro que há uma correlação inversamente proporcional entre os vetores (La) e (Sr) e entre (Co) e (Fe), ou seja, a diminuição da quantidade de La está diretamente correlacionada com o aumento da quantidade de Sr e a diminuição de Co, ao aumento no Fe. Nota-se ainda que os vetores de (La) e (Sr) são ortogonais em relação aos de (Co) e (Fe), significando que não existe correlação entre as ocupações do sítio A e de B.

No que concerne a outros parâmetros, existem correlações em diferentes graus. O parâmetro de rede “c” está intimamente relacionado com concentração de Fe: o “c” aumenta quando se aumenta a quantidade de Fe (aumento em Fe significa sempre diminuição no Co). Praticamente não há correlação entre “c” e o conteúdo do sítio A (La e Sr).

Porém o parâmetro “a” e o volume de cela são influenciados tanto pela quantidade de La como Fe: quanto maior é a quantidade de Fe (menos Co) e La (menos Sr), tanto maior é o “a” e o volume, sendo que entre deles, o Fe é o metal de maior associação com estes parâmetros de rede.

Entretanto, a densidade é inversamente proporcional à quantidade de Fe e Sr. O grau de correlação, ou peso, do aumento do La e Co no aumento da densidade é similar. Analisando a massa molar destes elementos (Tabela 5.3), nota-se que a do Fe (55,847 uma) é semelhante a do Co (58,933 uma) enquanto que do La (138,91 uma) é superior a do Sr (87,620 uma). Assim, se fixarmos a composição do sítio A, o aumento do Co não alteraria muito a massa da cela, mas diminui o volume, aumentando a densidade. E se fixarmos

a composição no sítio B, a troca de Sr pelo La aumentaria o volume. No entanto isso é compensado pelo aumento na massa da cela, resultando no aumento líquido da densidade.

As correlações das distorções ocorridas na rede da perovskita e distâncias médias entre os átomos ao oxigênio e átomos de sítio A e B podem ser observadas na Figura 5.6.2 .

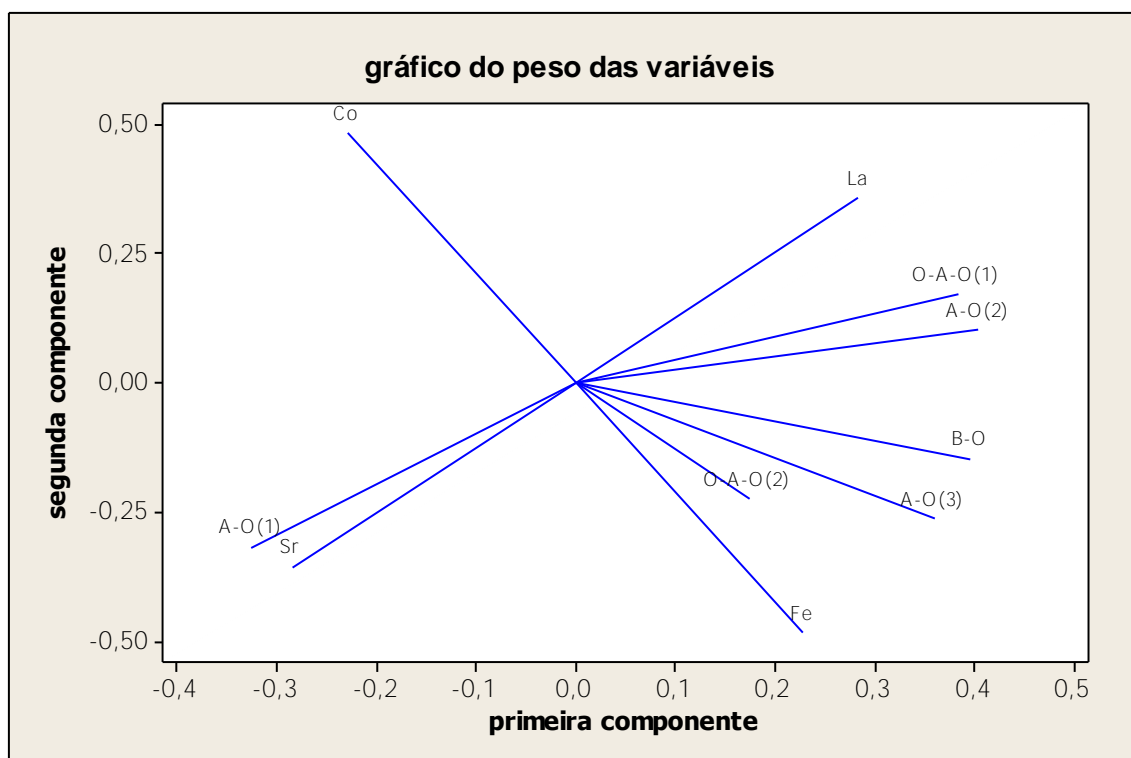


Figura 5.6.2 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSFC, método do pó.

As distorções nos ângulos das ligações [O-A-O (1)] e [O-A-O (2)] estão associadas à presença de lantânio e ferro, respectivamente. O ângulo [O-A-O (1)] está mais fortemente associado à presença de La e [O-A-O (2)], à presença de Fe. A distorção do ângulo de ligação [O-B-O] possui variância muito próxima de 0 e por isso não pode ser utilizada no programa MINITAB 14.

O aumento da distância entre A-O(2) está mais fortemente correlacionada ao aumento da quantidade de lantânio e a distância A-O(3) aumenta com o acréscimo de ferro e diminuição do cobalto.

Pode-se observar uma íntima correlação entre a distância interatômica A-O(1) com a presença de estrôncio. Isso já é esperado, pois o íon estrôncio possui maior raio iônico entre os metais envolvidos e sua presença provocaria alteração no comprimento de alguma ligação A-O.

A distância B-O é favorecida por uma combinação de ferro e lantânio, ou seja, tanto o aumento do Fe como do La contribuem no aumento da distância B-O na mesma proporção. A distância B-O como já descrita no item 5.2 é a que contribui para o aumento da cela unitária.

Esses resultados corroboram com os da difratometria, discutidos na seção 5.2, e mostram ainda a proporção em que cada variável influencia nos fatores analisados.

Relação entre distribuição do tamanho de partículas e tamanho do cristalito com o desempenho catódico

Na Figura 5.6.3 pode-se observar correlação entre desempenho catódico (densidade de corrente a 50 mV) e tamanho de cristalito e distribuição do tamanho de partícula (porcentagem da população como tamanho nos intervalos indicados: 0-1 significa de 0 a 1 μm)

A população de partículas com tamanho entre 0 e 1 μm é favorecida pelo aumento na quantidade de Co e Sr, na mesma proporção para os dois e a população de partículas com tamanho maior que 1 (entre 1 e 5 μm) aumenta

com a diminuição da quantidade de Co e Sr, também na mesma proporção. Isso pode ser confirmado pelas micrografias da superfície do eletrodo.

Quanto ao tamanho do cristalito, este aumenta com o aumento da quantidade de cobalto e estrôncio e que está fortemente correlacionado com a densidade de corrente. Entretanto a Figura 5.2.10 mostra que a tendência da variação do tamanho do cristalito com a composição é mais complexa. Analisando a Figura 5.5.10a nota-se também que não há um comportamento padrão da densidade de corrente com a composição, mas a Figura 5.6.3 mostra que há uma boa correlação entre as variáveis citadas (aumento no tamanho do cristalito significa diminuição da resistência intergrão e atividade da superfície). Sabendo-se que tamanho do vetor que representa as variações dessas duas variáveis não é grande, pode se dizer que, mesmo que a tendência não seja linear há um vetor representa a variação líquida. Sendo assim, pode se afirmar que há correlação entre tamanho e da densidade de corrente e que a tendência líquida é que estas variáveis aumentam com o aumento do Co e Sr, sendo que a correlação é maior com o Co. A análise deve ser feita com cautela no caso destas duas variáveis.

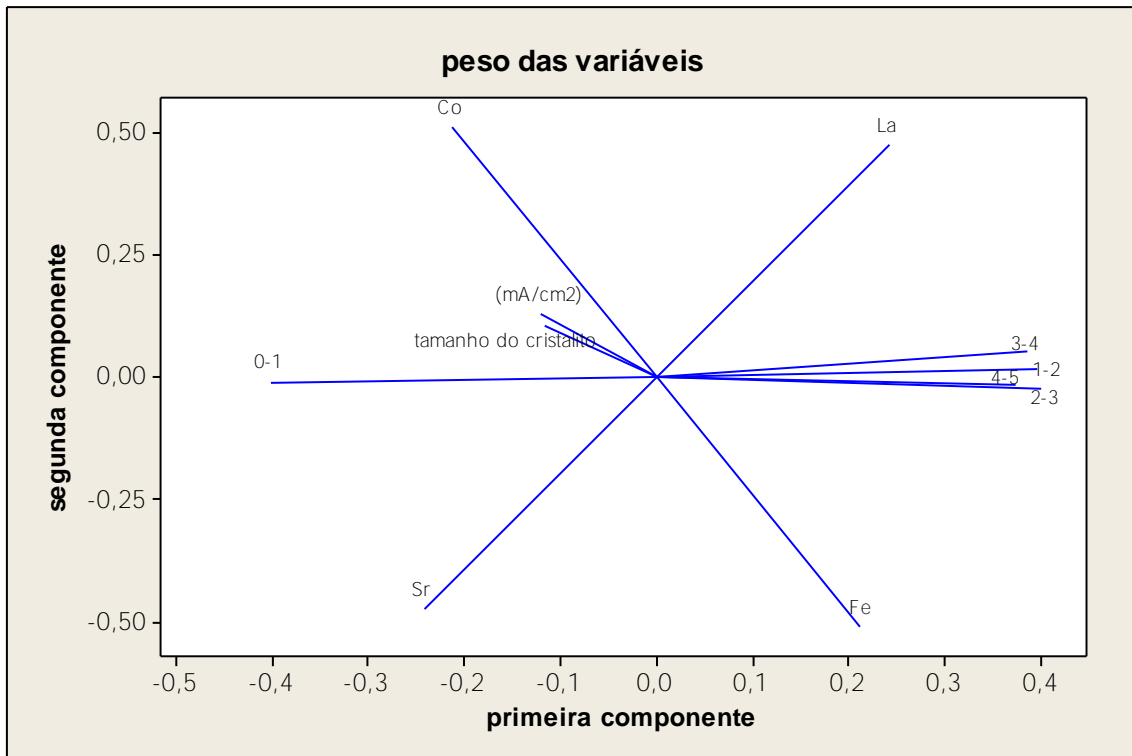


Figura 5.6.3 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis relativo ao tamanho de cristalito, distribuição do tamanho de partículas e testes eletroquímicos.

A Figura 5.6.4 mostra o gráfico do peso dos ocupantes dos sítios A e B, volume de cela, densidade de corrente e tamanho de cristalitos. Nota-se uma correlação inversa entre o volume de cela e corrente. E o volume diminui em função da diminuição do Fe e La. Comparando novamente este resultado com o da Figura 5.5.10a nota-se que a interpretação não pode ser simples e linear.

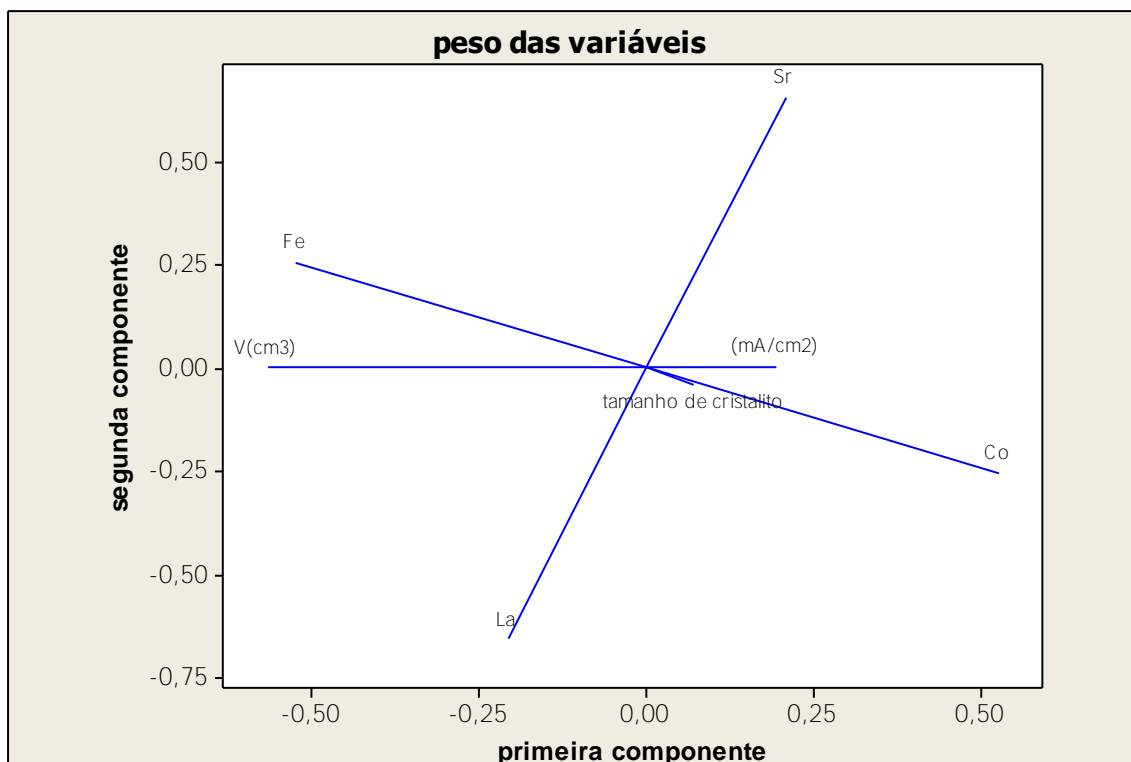


Figura 5.6.4 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSF₂, método do pó, e nos testes eletroquímicos.

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os objetivos propostos, pode-se concluir que:

O método dos precursores poliméricos possibilitou a síntese dos compostos LSFC majoritariamente sob fase de perovskita, sendo necessário temperaturas próximas a 1000 °C para a eliminação dos componentes provindos da síntese. Todas as amostras que possuem cobalto nas composições mostraram segregação da fase Co_3O_4 ; as que possuem somente ferro no sítio B da perovskita apresentaram formação da fase secundária de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. As fases secundárias representam de 3 a 5 % do total de fases.

O refinamento da estrutura mostrou que o fator que influencia no tamanho de cela (aumento no volume da cela unitária) é a distorção de ângulo de ligação O-A-O que é maior com a ocupação do sítio A pelo La^{3+} e do sítio B pelo Fe^{3+} . A substituição do Co pelo Fe provoca um aumento no comprimento médio da ligação B-O e distorção do tetraedro que aumenta por sua vez o comprimento das ligações A-O aumentando o volume da cela unitária. O fato destas tendências atenuarem quando as amostras são enriquecidas em estrôncio mostra que elas podem estar relacionadas com flutuações das valências do ferro e/ou a ocorrência da vacância de oxigênio.

As imagens obtidas no MEV mostraram que: (i) o tratamento por *etching* promoveu rugosidades adequadas na superfície do disco de YSZ e aderência para a deposição de SDC e LSFC; (ii) a intercamada com características adequadas é obtida sobre YSZ se for utilizado o precursor de cério de valência IV (SDCIV) e a técnica *slurry coating* de deposição; (iii) o cátodo depositado por

screen printing e tratado termicamente possui morfologia adequada para a RRO; (iv) as partículas são praticamente menores que 1 μ m (em torno de 90 %). As análises por EDX mostraram que as composições dos materiais sintetizados (SDC, LSM e LSFC) estão muito próximas às nominais, e próximas também da composição estimada pelo refinamento estrutural.

O desempenho eletródico para a reação de redução de oxigênio (RRO) a 1000 °C é melhor para os eletrodos cuja composição no sítio A é tal que $x=0,2$ ou $0,6$ e no sítio B, $y=0,4$ e $0,6$. Os eletrodos que apresentaram melhores desempenhos foram: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ ou $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$, sendo que a última composição é a melhor se considerar a resistência ôhmica. Tendências semelhantes que as observadas a 1000 °C foram encontradas para a temperatura de operação de 800 °C. Este estudo mostrou que melhorias são necessárias para diminuir a temperatura de operação.

A Quimiometria possibilitou planejar o experimento de forma que as combinações fossem escolhidas de maneira dispersa e elegeu um número de combinações viável para experimentação.

A análise dos dados por PCA confirmou as correlações observadas isoladamente e auxiliou na visualização das relações existente entre todas as variáveis testadas.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos propõe-se como trabalho futuro:

- otimizar a intercamada de SDC e experimentar outras intercamadas como a de GDC (céria dopada com gadolínio);
- estudar materiais com composições em torno daqueles que apresentaram bom desempenho eletrodico;
- elaborar um procedimento de preparação de perovskitas que diminua e/ou suprima a formação de fases secundárias;
- preparar compósitos de cátodos que apresentaram melhor desempenho e SDC e GDC, bem como dispersar metais finamente divididos sobre o compósito cerâmico para ativar o eletrodo;
- estudar a influência da porosidade adicionando formadores de poros, bem como analisar a distribuição de poros.

8. REFERÊNCIAS

ADLER, S.B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. **Chemical Reviews**, v.104, n.10, p. 4791 - 4843, 2004.

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

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.

AN, B. M.; ZHOU, W.; GUO, Y. M.; RAN R.; SHAO, Z. P. A composite oxygen-reduction electrode composed of $\text{SrSc}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite and $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 5601-5610, 2010.

BADWAL, S. P. S.; FOGER K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, **Ceramics International**, v.22, p. 257-265, 1996.

CHEN, D.; RAN, R.; SHAO, Z. P. Effect of firing temperature on the microstructure and performance of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode on $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolytes fabricated by spray deposition-firing processes. **Journal of Power Source**, v.195, p. 4667-4675, 2010.

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.

CO, A. C. **Oxygen Reduction Kinetics and Mechanism in High Temperatures Solid Oxide Fuel Cells**. 2005. 200f. Tese, University of Calgary, Alberta – Canadá.

DAROUKH, A. AL; VASHOOK, V. V; ULLMANN H.; TIETZ, F.; ARUAL RAJ, I. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. **Solid State Ionics**, v.158, p.141-150, 2003.

DING, H. P.; XUE, X. J.; . LIU, X. Q; MENG, G. Y. High performance layered $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Source**, v.194, p.815-817, 2009.

DUTTA, A.; MUKHOPADHYAY, J.; BASU, R. N. Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode or intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of European Ceramics Society**, v.29, p.2003-2011, 2009.

FIGUEIREDO, F.M.; MARQUES, F.M.B.; FRADE, J.R. Electrochemical permeability of LaSrCoO materials. **Solid State Ionics**, v. 111, p. 273–281, 1998.c

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.

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.

GOLDEMBERG, J. **Agenda Elétrica Sustentável 2020- Estudo de cenários para um setor elétrico brasileiro eficiente, seguro e competitivo**. Brasília, Eletricidade sustentável. I. WWF- Brasil. II. Série Técnica v 12. 80 p, 2006.

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.

GU, H.; CHEN, H.; GAO L.; GUO, L. Electrochemical properties of LaBaCo₂O_{5+δ}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.54, p.7094-7098, 2009^a.

GU, H.; CHEN, H.; GAO, L. Y.; ZHENG, F.; ZHU, X. F.; GUO L. Electrochemical characterization of Co-doped Sr_{0.8}Ce_{0.2}MnO_{3-δ} cathodes on Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}-electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.54, p.3532-3537, 2009^b.

GUO, W.; LIU, J.; JIN, C.; BO. H.;GAO, Y.; ZHANG H. Electrochemical evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} - La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ} composite cathode for La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ} electrolyte SOFCs. **Journal of Alloys and Compounds**, v.473, p.43-47, 2009.

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.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981 -6000, ago. 2003.

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.

JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Chem. Mater.**, v.22, p.660-674, 2010.

JIANG, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. **J. Mater. Sci.**, v.43, p.6799-6833, 2008.

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.

KIM, J. H.; CASSIDY, M. J.; IRVINE T. S. and BAE, J. M. Electrochemical investigation of composite cathodes with SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. **Chem. Mater.**, p.22, v.883-892, 2010^a.

KIM, J. H.; MANTHIRAM A. Low Thermal Expansion RBa(Co,M)₄O₇ cathode materials based on tetrahedral-site cobalt ion for solid oxide fuel cell. **Chem. Mater.**, v.22, p.822-831, 2010^b.

KOSTOGLLOUDIS, G. C.; FTIKOS, C. Properties of A-site-deficient La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} -based perovskite oxides. **Solid State Ionics**, v.126, p.143-151, 1999.

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.

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.

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.

MENZLER, N. H.; TIETZ, F. S., UHLENBRUCK, H.; BUCHKREMER, P.; STÖVER, D. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **J. Materials Science**, v.45, p.3109-3135, 2010

MINESHIGE, A.; IZUTSU, J.; NAKAMURA, M.; NIGAKI, K.; ABE, J.; KOBUNE, M.; FUJII, S.; YAZAWA T. Introduction of A-site deficiency into La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} and its effect on structure and conductivity. **Solid State Ionics**, v.176, p.1145– 1149, 2005.

MIYOSHI, S.; HONG, J.O.; YASHIRO, K.; KAIMAI, A.; NIGARA, Y.; KAWAMURA, K. **Solid State Ionics**, v.154, p.257, 2002.

MIZUSAKI, J.; YONEMURA, Y.; KAMATA, H.; OHYAMA, K.; MORI, N.; TAKAI, H. **Solid State Ionics**, v.132, p.167, 2000.

MURATA, K.; FUKUI, T.; ABEB, H.; NAITO, M.; NOGI, K. Morphology control of La(Sr)Fe(Co)O_{3-a} cathodes for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 257 - 261, 2005.

PEREIRA, T. J. **Síntese e caracterização de cátodos de Perovskitas La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_yCo_{1-y}O_{3-δ}, para células a combustível de eletrólito sólido (SOFC) operando em temperaturas intermediárias**. 2007. 133f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Botucatu-SP.

PRIMDAHL, S. ; M. MOGENSEN **J. Electrochem. Soc.**, v.145, p.2431, 1998.

PRIMDAHL, S. ; M. MOGENSEN, **J. Electrochem. Soc.**, v.144, p.3409, 1997.

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

QIANG, F.; SUN, K. N.; ZHANG, N. Q.; LE, S. R., ZHU, X. D.; PIAO, J. H. Optimization on fabrication and performance of A-site-deficient La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O₃ cathode for SOFC. **J. Solid. State Electrochem.**, v.13, p.455-467, 2009.

RESEARCH SOLUTIONS & RESOURCES. GAMRY INSTRUMENTS. The Constant Phase Element (CPE). Disponível em: <<http://www.consultsr.com/resources/eis/cpe1.htm>> Acesso em 5 dez. 2006.

RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L. J. Review in Materials design for perovskite SOFC cathode. **Monatsh Chem.**, v.140, p.985-999, 2009

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

SCRIBNER ASSOCIATES, Inc. **Zplot for Windows: Electrochemical Impedance Software Operating Manual**, v.2.8, Southern Pines, 2005.

SHIONO M.; KOBAYASHI K.; NGUYEN T. L.; HOSODA K.; KATO T.; OTA K.; DOKIYA M. Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte/La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 170, p. 1-7, 2004.

SILVA, R. C.; **Quimiometria conceitos e aplicações**, UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, Monografia de conclusão de graduação, Vitória, 2006

SIMIONI, C. A.; O uso de energia Renovável Sustentável na Matriz Energética Brasileira: obstáculos para o planejamento e ampliação de políticas sustentáveis 2006. 300f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006

SIMNER, S.P.; SHELTON, J.P.; ANDERSON, M.D.; STEVENSON, J.W. Interaction between La(Sr)FeO₃ SOFC cathode and YSZ electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 161 p. 11-18, 2003.

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, n.9, p. A1851-A1859, 2005.

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.

SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **J. Solid State Electrochem.**, v.14, p.1125-1144, 2010.

THOMAS, C. E. Market penetration scenarios for fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p 949-966, 1998.

TSIPIS, E. V.; KHARTON, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cell. **J. Solid State Electrochemical**, v.12, p.1367-1391, 2008.

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.

ULLMANN, H.; TROFIMENKO, N.; TIETZ, F.; STÖVER, D.; AHMAD-KHANLOU, A. Correlation between thermal expansion and oxides ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v.138, p.79-90, 2000.

VLADIKOVA, D. Conductivity Studies of solid oxide materials for electrical applications. **European Internet Centre for impedance Spectroscopy**, v1, p. L3-1 - L34, 2003.

WANG, S.; YOON; KIM, J. G.; HUANG; WANG, D. H.; JACOBSON, A. J. Electrochemical properties of nanocrystalline La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x} thin films. **Chem. Mater.**, v.22, p.776-782, 2010.

WINCEWICZ, C.; COOPER, S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, v.140, p. 280–296, 2005.

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.

YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2423 -2435, 2000.

ZHANG, J.; JIA, Y.; GAO, H.; HE, 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.

ZHANG, X. L.; JIN, M. F. Layered $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Source**, v.195, p.1076-1078, 2010.

ZHOU, W.; RAN, R.; SHAO, Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - based cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell: A review. **Journal of Power Sources**, v.192, p.231-246, 2009.

APÊNDICE A

ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Esse texto foi baseado na Monografia do aluno Rênzo Corrêa Silva, apresentado sob orientação do Prof. Dr. Eustáquio Vinícius de Castro para Universidade Federal de Espírito Santo como pré-requisito na obtenção do diploma de Bacharel em Química em 2006 (SILVA, 2006).

A PCA é um método antigo de ordenação de dados. É um método estatístico útil para encontrar padrões de comportamento nos dados de muitas variáveis (várias dimensões). Quando há padrões no comportamento, correlações podem ser estabelecidas e, desde que haja correlação, o número de variáveis observadas podem ser reduzidas em um número menor de componentes principais (variáveis artificiais). Nestes componentes principais estará computada a maior parte das variações das variáveis observadas.

A PCA consiste em transformar as variáveis originais, que são os dados organizados em forma de uma matriz X de n observações (amostras ou indivíduos) e p variáveis ($n \times p$), em forma de produto de duas matrizes: uma de tamanho $n \times i$ (matriz Z de scores) e outra de $i \times p$ (matriz e de pesos), deixando o ruído ou outras perturbações na matriz de resíduo W de tamanho $n \times p$, conforme mostra a Figura A1.

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ x_{31} & x_{32} & \dots & x_{3p} \\ x_{41} & x_{42} & \dots & x_{4p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_{11} & \dots & z_{1i} \\ z_{21} & \dots & z_{2i} \\ z_{31} & \dots & z_{3i} \\ z_{41} & \dots & z_{4i} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ z_{n1} & \dots & z_{ni} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1p} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ e_{i1} & e_{i2} & \dots & e_{ip} \end{pmatrix} + \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{1p} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2p} \\ w_{31} & w_{32} & \dots & w_{3p} \\ w_{41} & w_{42} & \dots & w_{4p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ w_{n1} & w_{n2} & \dots & w_{np} \end{bmatrix} \quad (1)$$

Figura A.1. Esquema de transformação da matriz de dados X ($n \times p$) em matrizes de tamanho $n \times i$ (matriz de scores, Z) e $i \times p$ (matriz de peso, e) e de resíduo ($n \times p$, W).

Após a transformação espera-se que a maior parte da variabilidade dos dados se concentre em poucas variáveis (novas variáveis) e que a variância da maioria seja negligenciável, permitindo dividir a matriz de dados em variáveis significativas e “ruídos”.

Fisicamente, nada mais é do que a apresentação dos dados num novo sistema de espaço dimensional onde os *scores* são as novas coordenadas ou simplesmente a projeção dos pontos do conjunto original de variáveis no novo conjunto.

Em outras palavras, uma matriz de dados \mathbf{X} é transformada em:

$$\mathbf{X} = z_1 e'_1 + z_2 e'_2 + \dots + z_i e'_i + \dots + z_p e'_p + \mathbf{W} \quad (2)$$

onde \mathbf{X} é uma matriz ($n \times p$) de n observações e p variáveis, z_i são os valores de *escores* (do inglês *scores*) para a i -ésima componente, e representam as coordenadas das observações no novo espaço dimensional, e_i são os valores dos pesos (do inglês *loadings*) da i -ésima componente, e são as projeções das variáveis originais no novo espaço dimensional e \mathbf{W} é uma matriz de resíduos ($n \times p$), representando a parte da informação que pode ser descartada por ser ruído ou desnecessária para a análise.

SEQUÊNCIA DE CÁLCULOS

Considere uma matriz \mathbf{X} sendo que as variáveis X_1 e X_2 , representadas em colunas, são os coeficientes estequiométricos de Sr (x) e Fe (y) no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, respectivamente.

$$\mathbf{X} = \begin{matrix} & \begin{matrix} X_1 & X_2 \end{matrix} \\ \begin{matrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \\ x_{31} & x_{32} \\ x_{41} & x_{42} \\ x_{51} & x_{52} \\ x_{61} & x_{62} \\ x_{71} & x_{72} \\ x_{81} & x_{82} \\ x_{91} & x_{92} \\ x_{10\ 1} & x_{10\ 2} \\ x_{11\ 1} & x_{11\ 2} \\ x_{12\ 1} & x_{12\ 2} \end{matrix} & = & \begin{matrix} \begin{matrix} X_1 & X_2 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0,2 & 1,0 \\ 0,2 & 0,6 \\ 0,2 & 0,4 \\ 0,2 & 0,0 \\ 0,4 & 1,0 \\ 0,4 & 0,6 \\ 0,4 & 0,4 \\ 0,4 & 0,0 \\ 0,6 & 1,0 \\ 0,6 & 0,6 \\ 0,6 & 0,4 \\ 0,6 & 0,0 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (3)$$

Os coeficientes estequiométricos de Sr e Fe são representados então como x_{ij} sendo que os coeficientes do Sr são x_{i1} (ou seja, $x_{11} = 0,2$; $x_{21} = 0,2 \dots x_{12\ 1} = 0,2$) e os do Fe, x_{i2} ($x_{12} = 1,0$; $x_{22} = 0,6 \dots x_{12\ 2} = 0,0$). Cada par: (x_{11} e x_{12}), (x_{21} e x_{22}) ... ($x_{12\ 1}$ e $x_{12\ 2}$), representa uma amostra ou observação.

Nesta matriz estão todas as combinações de composições dos sítios A e B testadas neste trabalho (12 amostras).

A partir desta matriz calcula-se a matriz de covariância e/ou correlação.

Calculando a Matriz de covariância e/ou matriz de correlação

Para obter a matriz de covariância, a média aritmética de cada variável é calculada inicialmente. Suponha uma variável j , onde $1 \leq j \leq p$, a média amostral de dados dessa variável \bar{X}_j é dada por:

$$\bar{X}_j = \sum_{i=1}^n x_{ij} / n . \quad (4)$$

onde os valores para a j -ésima variável em uma amostra de dados são $x_{1j}, x_{2j}, x_{3j}, \dots, x_{nj}$.

Para o conjunto de dados deste apêndice, $j = 1$ e 2 e as médias, \bar{X}_1 e \bar{X}_2 , são respectivamente:

$$\bar{X}_1 = \frac{0,2+0,2+0,2+0,2+0,4+0,4+0,4+0,4+0,6+0,6+0,6+0,6}{12} = 0,4; (5)$$

$$\bar{X}_2 = \frac{1+0,6+0,4+0+1+0,6+0,4+0+1+0,6+0,4+0}{12} = 0,5; \quad (6)$$

A covariância é uma grandeza semelhante ao desvio padrão. Este é dado pela equação familiar abaixo e é uma medida que diz quão um conjunto de dados é espalhado em relação a sua média.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{X}_j)^2}{(n-1)}} \quad (7)$$

Variança é uma outra forma de medida de espalhamento de dados, idêntica ao desvio padrão, e é dada pela seguinte equação:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{X}_j)^2}{(n-1)} \quad (8)$$

Entretanto, tanto o desvio padrão como a variância opera apenas em uma dimensão (variável), ou seja, eles podem ser calculados, mas para cada dimensão independentemente. Uma medida similar que expressasse a variação em várias dimensões a partir da “média” seria útil, que é a covariância. A covariância é sempre avaliada considerando duas dimensões [se tiver duas variáveis, será medida entre (x e y); se tiver três, serão entre (x e y), (x e z) e (y e z)].

A variância (equação 8) pode ser re-escrita como:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{X}_j)(x_{ij} - \bar{X}_j)}{(n-1)}$$

Assim, a covariância entre duas variáveis qualquer X_j e X_k é definida como:

$$c_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{X}_j)(x_{ik} - \bar{X}_k)}{(n-1)}$$

sendo $j = 1, 2...p$ e $k = 1, 2...p$. A covariância é uma medida do quanto as duas variáveis consideradas (j e k) são relacionadas, sendo a matriz C de covariância de dimensão $p \times p$ dada por:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1p} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2p} \\ \vdots & & & \\ c_{p1} & c_{p2} & \cdots & c_{pp} \end{bmatrix} \quad (8)$$

Uma vez que a covariância não depende do ordenamento das variáveis,

$$c_{ij} = c_{ji}.$$

A variância é então um caso particular da covariância, que é a medida da covariância entre a mesma variável.

No exemplo do presente trabalho, a covariância amostral é:

$$c_{11} = [(x_{11} - \bar{X}_1)(x_{11} - \bar{X}_1) + (x_{21} - \bar{X}_1)(x_{21} - \bar{X}_1) + (x_{31} - \bar{X}_1)(x_{31} - \bar{X}_1) + (x_{41} - \bar{X}_1)(x_{41} - \bar{X}_1) + (x_{11} - \bar{X}_1)(x_{11} - \bar{X}_1) + \cdots + (x_{121} - \bar{X}_1)(x_{121} - \bar{X}_1)]/11 \quad (9)$$

$$= [(0,2 - 0,4)^2 + (0,2 - 0,4)^2 + (0,2 - 0,4)^2 + (0,2 - 0,4)^2 + (0,4 - 0,4)^2 + (0,4 - 0,4)^2 + (0,4 - 0,4)^2 + (0,4 - 0,4)^2 + (0,6 - 0,4)^2 + (0,6 - 0,4)^2 + (0,6 - 0,4)^2 + (0,6 - 0,4)^2]/11 = \underline{0,029090909}; \quad (10)$$

$$c_{22} = [(1 - 0,5)^2 + (0,6 - 0,5)^2 + (0,4 - 0,5)^2 + (0 - 0,5)^2 + (1 - 0,5)^2 + (0,6 - 0,5)^2 + (0,4 - 0,5)^2 + (0 - 0,5)^2 + (1 - 0,5)^2 + (0,6 - 0,5)^2 + (0,4 - 0,5)^2 + (0 - 0,5)^2]/11 = \underline{0,141818182}; \quad (11)$$

$$c_{12} = [(0,2 - 0,4)(1 - 0,5) + (0,2 - 0,4)(0,6 - 0,5) + (0,2 - 0,4)(0,4 - 0,5) + (0,2 - 0,4)(0 - 0,5) + (0,4 - 0,4)(0,6 - 0,5) + (0,4 - 0,4)(0,4 - 0,5) + (0,4 - 0,4)(0 - 0,5) + (0,6 - 0,4)(1 - 0,5) + (0,6 - 0,4)(0,6 - 0,5) + (0,6 - 0,4)(0,4 - 0,5) + (0,6 - 0,4)(0 - 0,5)]/11 = 0 \quad (12)$$

$$c_{12} = c_{21} = 0 \quad (13)$$

Logo, a matriz de covariância C é:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 0,0291 & 0 \\ 0 & 0,1418 \end{bmatrix}$$

A variância amostral de X_j , no caso particular da covariância amostral, é:

$$s_j^2 = \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{X}_j)^2 / (n-1) \quad (14)$$

O coeficiente de correlação (r_{jk}) entre as duas variáveis X_j e X_k é relacionado

com a covariância pela expressão:

$$r_{jk} = c_{jk} / (s_j s_k) \quad (15)$$

A covariância e a correlação não dependem do ordenamento das variáveis, ou seja, $c_{jk} = c_{kj}$ e $r_{jk} = r_{kj}$, e ainda $r_{kk} = 1$.

A matriz de correlação é então definida como:

$$R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & & & \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (16)$$

sendo que r_{ij} representa o grau de dependência entre as variáveis i e j .

Em seguida, os autovetores e autovalores da matriz C ou R são determinados.

Calculando os autovetores e autovalores

Considere o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} c_{11}e_1 + c_{12}e_2 + \cdots + c_{1p}e_p &= \lambda e_1 \\ c_{21}e_1 + c_{22}e_2 + \cdots + c_{2p}e_p &= \lambda e_2 \\ \vdots & \\ c_{p1}e_1 + c_{p2}e_2 + \cdots + c_{pp}e_p &= \lambda e_p \end{aligned} \quad (17)$$

que podem ser escritas na forma de matriz como

$$\mathbf{C}\mathbf{e} = \lambda\mathbf{e}, \quad (18)$$

ou

$$(\mathbf{C} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{e} = \mathbf{0}, \quad (19)$$

onde I é a matriz identidade $n \times n$ e $\mathbf{0}$ é o vetor nulo $n \times 1$. Equações como esta só podem ser satisfeitas para valores particulares de λ que são chamados de autovalores da matriz C . A condição aplicada na resolução do sistema de equações lineares em (19) é:

$$\det(C - \lambda I) = 0. \quad (20)$$

Assim, os autovetores e autovalores da matriz de covariância são determinados através desta equação característica. No caso dos dados em estudo, a equação se torna:

$$\begin{vmatrix} 0,0291 - \lambda & 0 \\ 0 & 0,1418 - \lambda \end{vmatrix} = 0; \quad (21)$$

$$(0,0291 - \lambda)(0,1418 - \lambda) - (0)^2 = 0 \quad (22)$$

Como raízes deste polinômio de segundo grau têm-se que: $\lambda' = 0,1418$ ou $\lambda'' = 0,0291$, que são os autovalores da matriz de covariância C . Isso significa que a componente principal 1 encarregar-se-á de 83% [$\% \lambda = \lambda' / (\lambda' + \lambda'')$] da variância total e a segunda componente, pelos 17%.

Os autovetores (matriz e) associados a cada autovalor são então obtidos usando a relação (18). No caso do autovalor $\lambda = 0,1418$ (1ª raiz), relacionado à primeira componente principal, tem-se que:

$$\begin{bmatrix} 0,0291 & 0 \\ 0 & 0,1418 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{12} \end{bmatrix} = 0,1418 \begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{12} \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Logo

$$\begin{bmatrix} 0,0292e_{11} + 0e_{12} \\ 0e_{11} + 0,1418e_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,14142e_{11} \\ 0,14182e_{12} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{cases} -0,11273e_{11} + 0e_{12} = 0 \\ 0e_{11} + 0e_{12} = 0 \end{cases} \quad (24)$$

Para resolver o sistema de equação, aplica-se a condição de normalização:

$$e_{11}^2 + e_{12}^2 = 1. \quad (25)$$

A solução possível para o sistema de equações é o vetor $\begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix}$.

Para o caso de $\lambda=0,0291$, relacionado à segunda componente principal, tem-se que:

$$\begin{bmatrix} 0,0291 & 0 \\ 0 & 0,1418 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{21} \\ e_{22} \end{bmatrix} = 0,0291 \begin{bmatrix} e_{21} \\ e_{22} \end{bmatrix}. \quad (26)$$

Logo,

$$\begin{bmatrix} 0,0291e_{21} + 0e_{22} \\ 0e_{21} + 0,1418e_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,0291e_{21} \\ 0,0291e_{22} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{cases} 0e_{21} + 0e_{22} = 0 \\ 0e_{21} + 0,11273e_{22} = 0 \end{cases}$$

Para resolver o sistema de equação, aplica-se a condição de normalização:

$$e_{21}^2 + e_{22}^2 = 1. \quad (27)$$

A solução possível para o sistema de equações é o vetor $\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \end{bmatrix}$.

Calculando as componentes principais

As coordenadas das amostras em cada componente principal obtido são dadas por:

$$Z_j = e_{j1}X_1 + e_{j2}X_2 + e_{j3}X_3 + \dots + e_{jp}X_n, \quad (28)$$

onde Z_j corresponde ao score da variável no novo sistema e X_1 e X_2 são as variáveis originais

ou seja,

$$z_{ij} = e_{j1}x_{i1} + e_{j2}x_{i2} + e_{j3}x_{i3} + \dots + e_{jp}x_{ip}, \quad (30)$$

onde z_{ij} corresponde ao score da amostra i (observação) e x_{i1} , x_{i2} , ... e x_{ip} são

as amostras das variáveis originais. No exemplo desse apêndice, a equação se torna:

$$z_{i1} = e_{11}x_{i1} + e_{12}x_{i2}, \quad (31)$$

$$z_{i2} = e_{21}x_{i1} + e_{22}x_{i2}. \quad (32)$$

Substituindo os valores dos pesos (e_{11} , e_{12} , e_{21} e e_{22}), tem-se que:

$$z_{i1} = 0.x_{i1} - 1.x_{i2} \quad (33)$$

para a componente principal 1 (PC-1). Para a componente principal 2 (PC-2) essa expressão é:

$$z_{i2} = -1.x_{i1} + 0.x_{i2}. \quad (34)$$

Dessa forma, para a amostra 1 (1ª observação) tem-se que:

$$z_{11} = 0x0,2 - 1x1,0 = -1,0$$

$$z_{12} = -1x0,2 + 0x1,0 = -0,2$$

Para a amostra 2 (2ª observação) tem-se,

$$z_{21} = 0x0,2 - 1x0,6 = -0,6$$

$$z_{22} = -1x0,2 + 0x0,6 = -0,2$$

Para a amostra 3 (3ª observação),

$$z_{31} = 0x0,2 - 1x0,4 = -0,4$$

$$z_{32} = -1x0,2 + 0x0,4 = -0,2$$

Para a amostra 12 (12ª observação) tem-se que:

$$z_{12\ 1} = 0x0,6 - 1x0,0 = -0,0$$

$$z_{12\ 2} = -1x0,6 + 0x0,0 = -0,6$$

Os valores de *scores* obtidos dessa forma estão na Tabela A1.

Tabela A1. Valores de *scores*

Amostra (i)	z_{i1}	z_{i2}
1	-1,0	-0,2
2	-0,6	-0,2
3	-0,4	-0,2
4	0,0	-0,2
5	-1,0	-0,4
6	-0,6	-0,4
7	-0,4	-0,4
8	0,0	-0,4
9	-1,0	-0,6
10	-0,6	-0,6
11	-0,4	-0,6
12	0,0	-0,6

A matriz X de dados originais foi transformada então na multiplicação dos vetores pesos e scores da seguinte forma:

$$X = z_1 e_1' + z_2 e_2'$$

ou seja,

$$\mathbf{X} = \begin{array}{cc} X_1 & X_2 \\ \begin{bmatrix} 0,2 & 1,0 \\ 0,2 & 0,6 \\ 0,2 & 0,4 \\ 0,2 & 0,0 \\ 0,4 & 1,0 \\ 0,4 & 0,6 \\ 0,4 & 0,4 \\ 0,4 & 0,0 \\ 0,6 & 1,0 \\ 0,6 & 0,6 \\ 0,6 & 0,4 \\ 0,6 & 0,0 \end{bmatrix} & \Rightarrow & \begin{array}{cc} Z_1 & Z_2 \\ \begin{bmatrix} -1,0 & -0,2 \\ -0,6 & -0,2 \\ -0,4 & -0,2 \\ 0,0 & -0,2 \\ -1,0 & -0,4 \\ -0,6 & -0,4 \\ -0,4 & -0,4 \\ 0,0 & -0,4 \\ -1,0 & -0,6 \\ -0,6 & -0,6 \\ -0,4 & -0,6 \\ 0,0 & -0,6 \end{bmatrix} \end{array} \end{array} \quad (36)$$

$$\begin{array}{c} \text{PC=1} \\ \underbrace{\hspace{15em}} \\ \text{Scores 1} \hspace{10em} \text{Pesos 1} \\ \underbrace{\hspace{10em}} \underbrace{\hspace{2em}} \\ X = [-1 \quad -0,6 \quad -0,4 \quad 0 \quad -1 \quad -0,6 \quad -0,4 \quad 0 \quad -1 \quad -0,6 \quad -0,4 \quad 0] \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} + \\ [-0,2 \quad -0,2 \quad -0,2 \quad -0,2 \quad -0,4 \quad -0,4 \quad -0,4 \quad -0,4 \quad -0,6 \quad -0,6 \quad -0,6 \quad -0,6] \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \underbrace{\hspace{15em}} \hspace{10em} \underbrace{\hspace{2em}} \\ \text{Scores 2} \hspace{10em} \text{Pesos 2} \\ \underbrace{\hspace{15em}} \\ \text{PC=2} \end{array} \quad (37)$$

Observe que a correlação entre as duas novas variáveis obtidas é zero, já que seu produto interno é zero, conforme:

$$e_1 \cdot e_2 = 0 \times (-1) + (-1) \times 0 = 0$$

Nota-se também que a maior parte da variabilidade dos dados concentra-se na primeira componente principal.

Resumindo, as variáveis originais (dados organizados como matriz \mathbf{X})

foram transformadas outro conjunto de variáveis num novo sistema de coordenadas (**Z**).

Abaixo se encontram autovalores (pesos) e scores do exemplo apresentado neste apêndice e também dos referentes às Figuras 5.6.1 a 5.6.4, todos gerados pelo programa Minitab 14.

Principal Component Analysis: x; y

Eigenanalysis of the Covariance Matrix

Eigenvalue	0,14182	0,02909
Proportion	0,830	0,170
Cumulative	0,830	1,000

Variable	PC1	PC2
x	0,000	-1,000
y	-1,000	0,000

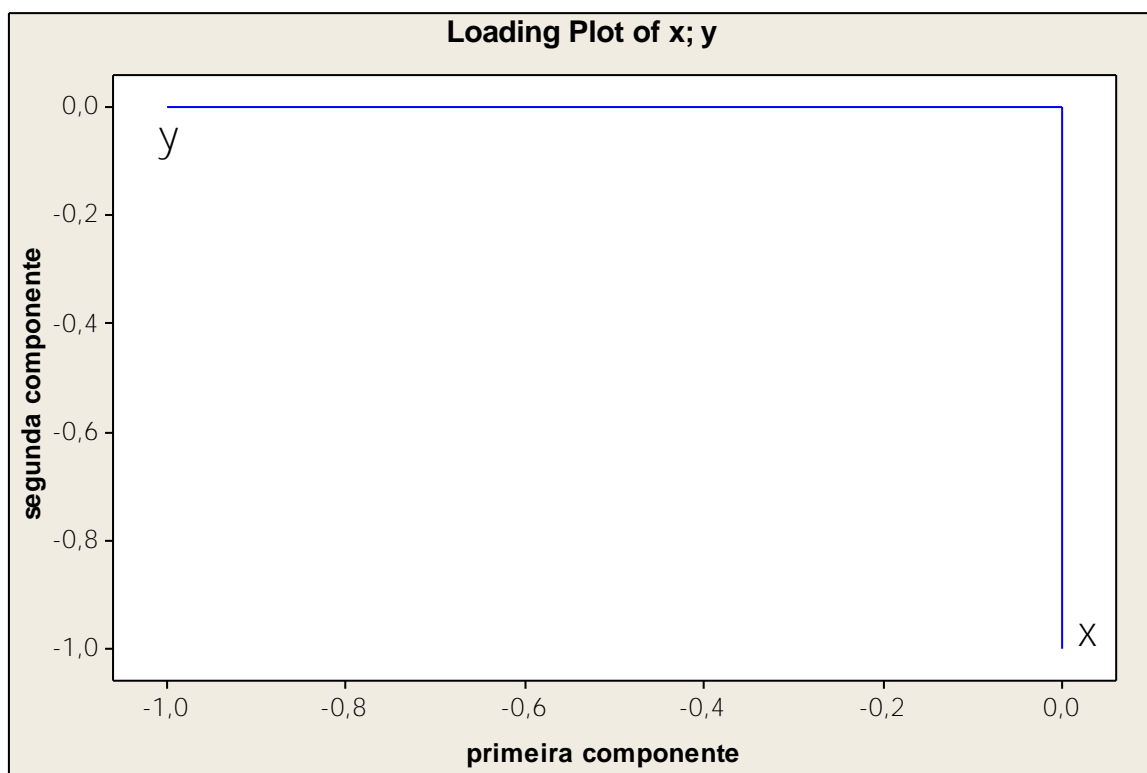


Figura A1. Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis x e y do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$.

Principal Component Analysis: La; Sr; Fe; Co; a(A); c(A); V(cm3); densidade

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	4,6518	2,8236	0,3063	0,1786	0,0267	0,0130	0,0000	0,0000
Proportion	0,581	0,353	0,038	0,022	0,003	0,002	0,000	0,000
Cumulative	0,581	0,934	0,973	0,995	0,998	1,000	1,000	1,000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
La	0,016	0,592	-0,160	0,051	0,246	-0,246	0,000	-0,707
Sr	-0,016	-0,592	0,160	-0,051	-0,246	0,246	0,000	-0,707
Fe	0,455	-0,026	-0,132	0,396	0,167	0,301	0,707	0,000
Co	-0,455	0,026	0,132	-0,396	-0,167	-0,301	0,707	0,000
a(A)	0,359	0,233	0,897	-0,111	0,027	0,002	0,000	-0,000
c(A)	0,427	-0,061	-0,264	-0,808	0,264	0,149	-0,000	0,000
V(cm3)	0,432	0,190	-0,200	-0,032	-0,829	-0,223	0,000	-0,000
densidade	-0,296	0,453	-0,009	-0,126	-0,256	0,791	0,000	0,000

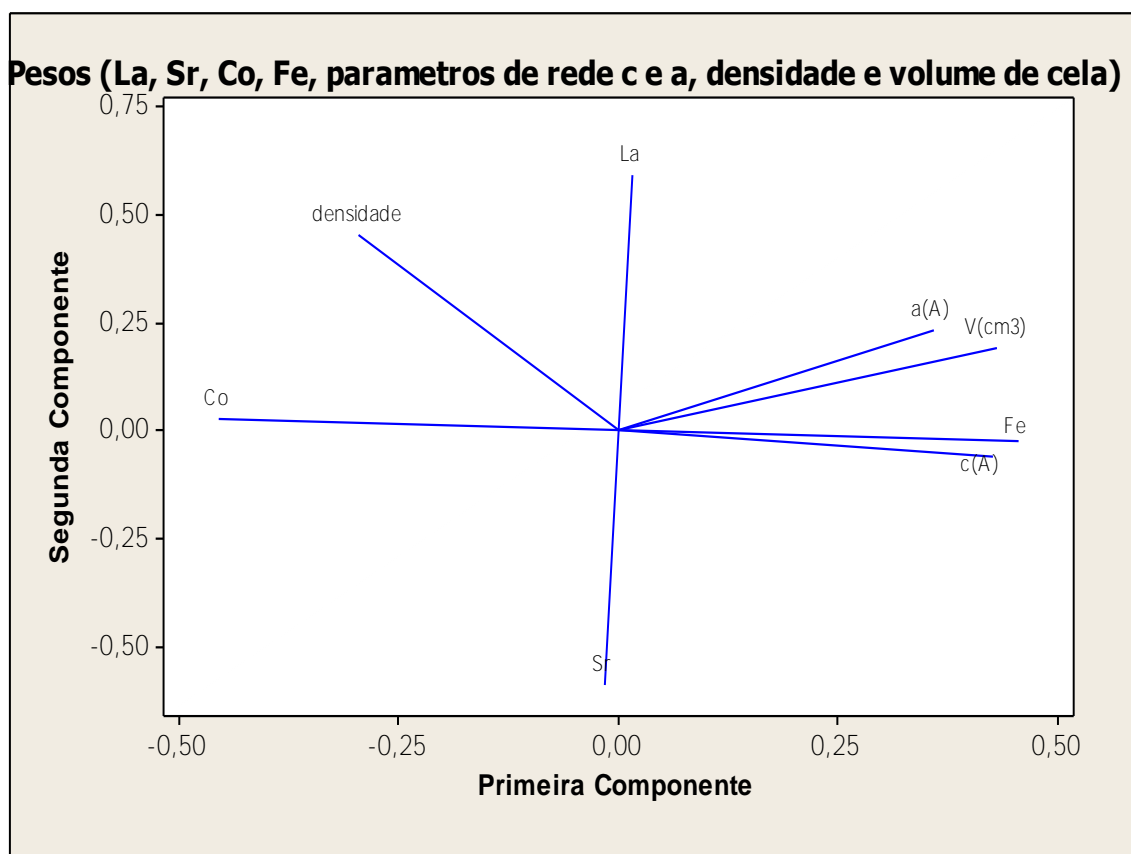


Figura 5.6.1 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSFC, método do pó.

Principal Component Analysis: La; Sr; Fe; Co; A-O(1); A-O(2); A-O(3); O-A-O(1);

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	5,7117	2,7239	0,8942	0,5729	0,0896	0,0074	0,0003	0,0000
------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Proportion	0,571	0,272	0,089	0,057	0,009	0,001	0,000	0,000
Cumulative	0,571	0,844	0,933	0,990	0,999	1,000	1,000	1,000

Eigenvalue	-0,0000	-0,0000
Proportion	-0,000	-0,000
Cumulative	1,000	1,000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
La	0,284	0,356	0,308	0,436	-0,057	0,066	0,008	0,001
Sr	-0,284	-0,356	-0,308	-0,436	0,057	-0,066	-0,008	-0,001
Fe	0,229	-0,482	0,219	0,150	0,372	-0,079	-0,006	-0,002
Co	-0,229	0,482	-0,219	-0,150	-0,372	0,079	0,006	0,002
A-O(1)	-0,325	-0,318	0,279	0,226	-0,492	-0,158	0,366	0,513
A-O(2)	0,405	0,102	-0,128	-0,171	-0,116	-0,706	0,476	-0,203
A-O(3)	0,360	-0,264	0,132	-0,260	-0,407	0,583	0,318	-0,330
O-A-O(1)	0,384	0,172	-0,187	-0,267	0,263	0,241	0,225	0,735
O-A-O(2)	0,174	-0,224	-0,751	0,565	-0,163	0,097	0,005	0,001
B-O	0,397	-0,147	0,056	-0,192	-0,447	-0,217	-0,698	0,217

Variable	PC9	PC10
La	0,000	-0,707
Sr	0,000	-0,707
Fe	-0,707	-0,000
Co	-0,707	-0,000
A-O(1)	0,000	0,000
A-O(2)	-0,000	-0,000
A-O(3)	-0,000	-0,000
O-A-O(1)	0,000	0,000
O-A-O(2)	0,000	0,000
B-O	0,000	0,000

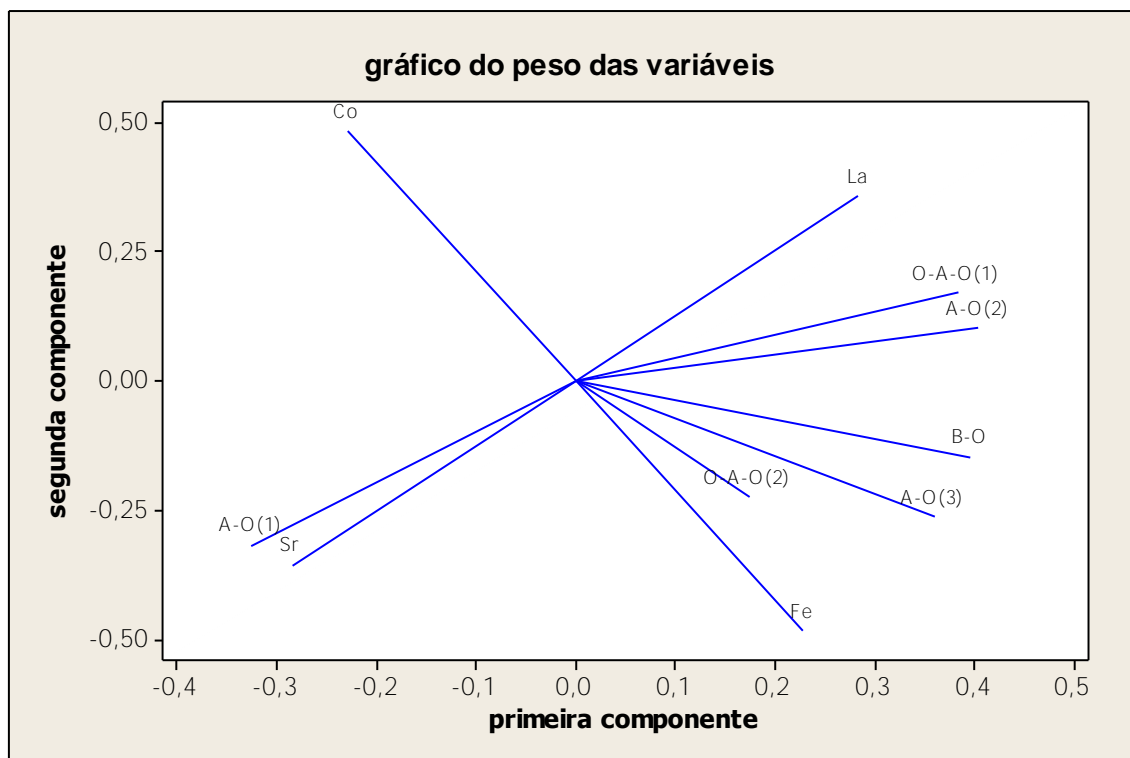


Figura 5.6.2 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSFC, método do pó.

Principal Component Analysis: La; Sr; Fe; Co; plano (110); (mA/cm²); 0-1; 1-2;

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	5,9214	2,0243	1,4847	0,9353	0,4234	0,1453	0,0514	0,0142
Proportion	0,538	0,184	0,135	0,085	0,038	0,013	0,005	0,001
Cumulative	0,538	0,722	0,857	0,942	0,981	0,994	0,999	1,000

Eigenvalue	0,0000	-0,0000	-0,0000
Proportion	0,000	-0,000	-0,000
Cumulative	1,000	1,000	1,000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
La	0,242	0,474	0,144	-0,414	-0,146	0,045	0,016	0,043
Sr	-0,242	-0,474	-0,144	0,414	0,146	-0,045	-0,016	-0,043
Fe	0,212	-0,510	0,273	-0,307	-0,129	0,024	0,012	0,092
Co	-0,212	0,510	-0,273	0,307	0,129	-0,024	-0,012	-0,092
plano (110)	-0,117	0,103	0,684	0,034	0,690	0,057	-0,125	-0,109
(mA/cm ²)	-0,121	0,128	0,583	0,486	-0,599	-0,128	0,118	0,059
0-1	-0,402	-0,011	0,021	-0,189	-0,045	0,200	0,253	0,026
1-2	0,396	0,015	-0,025	0,191	-0,017	-0,281	-0,684	0,024
2-3	0,399	-0,024	-0,005	0,080	0,110	-0,414	0,529	-0,584
3-4	0,385	0,052	-0,037	0,272	0,265	0,019	0,398	0,729
4-5	0,373	-0,015	-0,003	0,280	-0,063	0,827	-0,014	-0,300

Variable	PC9	PC10	PC11
La	-0,292	-0,644	-0,003
Sr	-0,292	-0,644	-0,003
Fe	-0,002	-0,002	0,707
Co	-0,002	-0,002	0,707
plano (110)	-0,000	0,000	0,000
(mA/cm ²)	0,000	-0,000	0,000
0-1	-0,760	0,344	-0,002
1-2	-0,463	0,210	-0,001
2-3	-0,158	0,071	-0,000
3-4	-0,105	0,047	-0,000
4-5	-0,050	0,023	-0,000

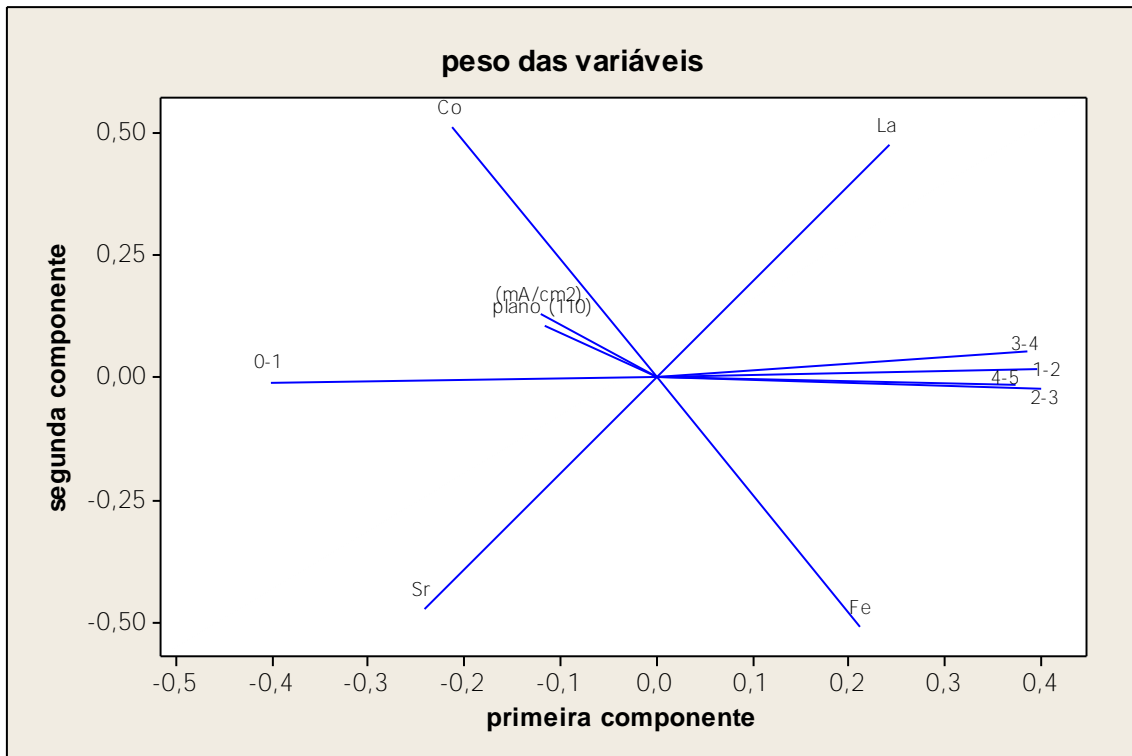


Figura 5.6.3 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis relativo ao tamanho de cristalito, distribuição do tamanho de partículas e testes eletroquímicos.

Principal Component Analysis: La; Sr; Fe; Co; plano (110); (mA/cm²); V(cm³)

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	3,0315	2,0017	1,4909	0,4445	0,0314	0,0000	-0,0000
Proportion	0,433	0,286	0,213	0,063	0,004	0,000	-0,000
Cumulative	0,433	0,719	0,932	0,996	1,000	1,000	1,000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
La	-0,207	-0,658	0,028	-0,058	-0,141	0,653	0,271
Sr	0,207	0,658	-0,028	0,058	0,141	0,653	0,271
Fe	-0,525	0,257	0,126	-0,093	-0,366	0,271	-0,653
Co	0,525	-0,257	-0,126	0,093	0,366	0,271	-0,653
plano (110)	0,069	-0,040	0,720	0,688	-0,053	-0,000	0,000
(mA/cm ²)	0,194	0,001	0,667	-0,707	0,132	0,000	0,000
V (cm ³)	-0,566	-0,000	0,061	0,056	0,820	0,000	0,000

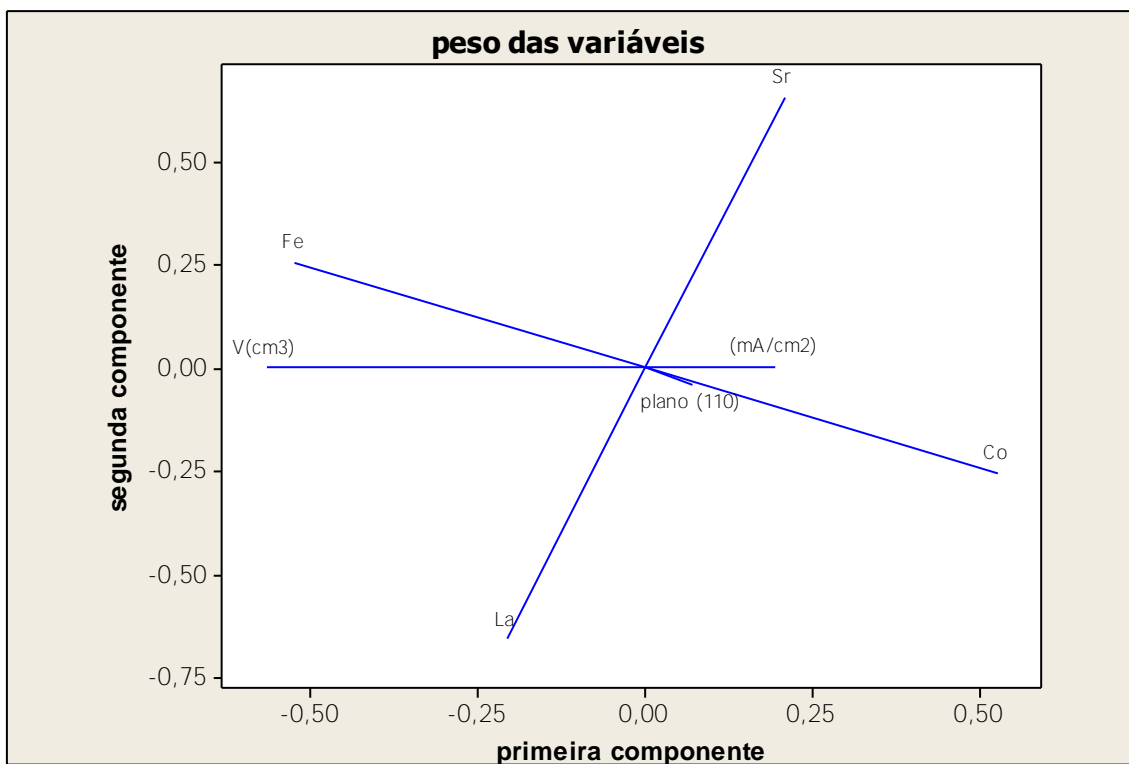


Figura 5.6.4 Representação do PCA: Gráfico do peso das variáveis determinadas no Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld do padrão de difração das amostras de LSCF, método do pó, e nos testes eletroquímicos.

APÊNDICE B

ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS POR MEV

Na análise da distribuição de tamanho de partículas, os pós calcinados a 1050 °C foram inicialmente dispersos em isopropanol. Para cada amostra, uma gota da sua suspensão foi espalhada sobre lamínula de vidro, que estava colada com a base (*stub*). Após a secagem, a lâminula foi metalizada e as imagens, obtidas em diferentes áreas. As imagens obtidas com magnificação de 250 vezes foram então mapeadas quanto a distribuição de tamanho (contraste) usando o programa ImagePro Plus 4.1.

A Figura B.1 mostra a imagem obtida por MEV. O contraste da imagem sem modificação possibilita a marcação das partículas para contagem conforme mostra a Figura B.2. Em seguida, as partículas que não foram consideradas automaticamente pelo programa ImagePro são marcadas manualmente. Ao fornecer dimensão da barra de magnificação, o programa relaciona a área da partícula (área clara) com o tamanho e fornece a distribuição em forma de histogramas, como mostram as Figuras B.3, B.4 e B.5. A Tabela 5.3.2 resume a distribuição por faixa de tamanhos.

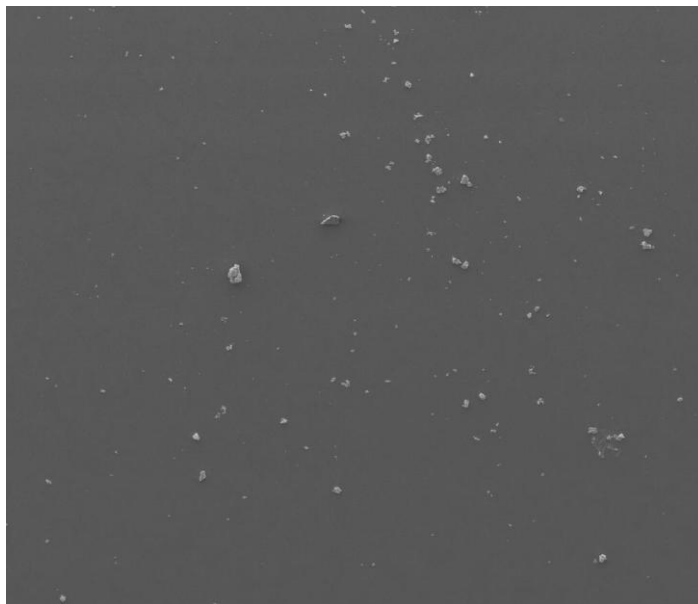


Figura B.1 Micrografia das partículas do pó da amostra L4S6C.

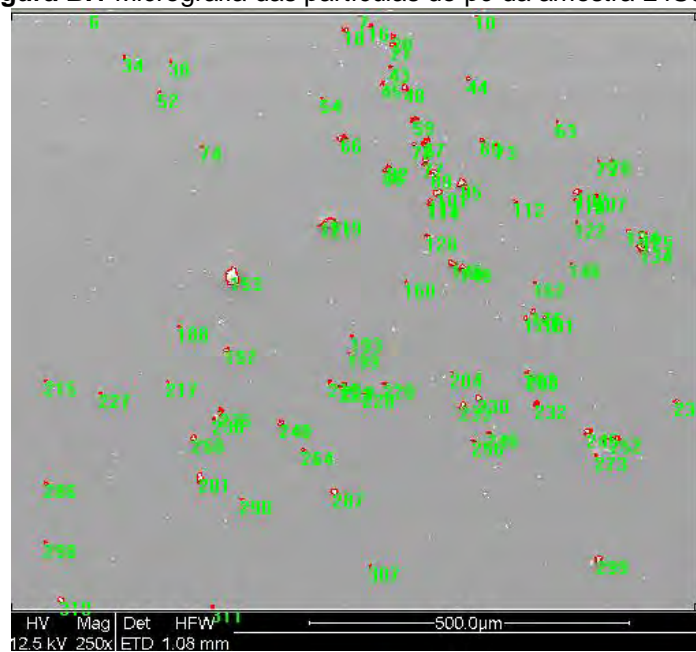


Figura B.2 Micrografia marcação automática das partículas para contagem pelo ImagePro.

Esse procedimento foi repetido para as 13 amostras de LSFC e LSM e os histogramas obtidas da distribuição estão mostradas na Figura B.3.

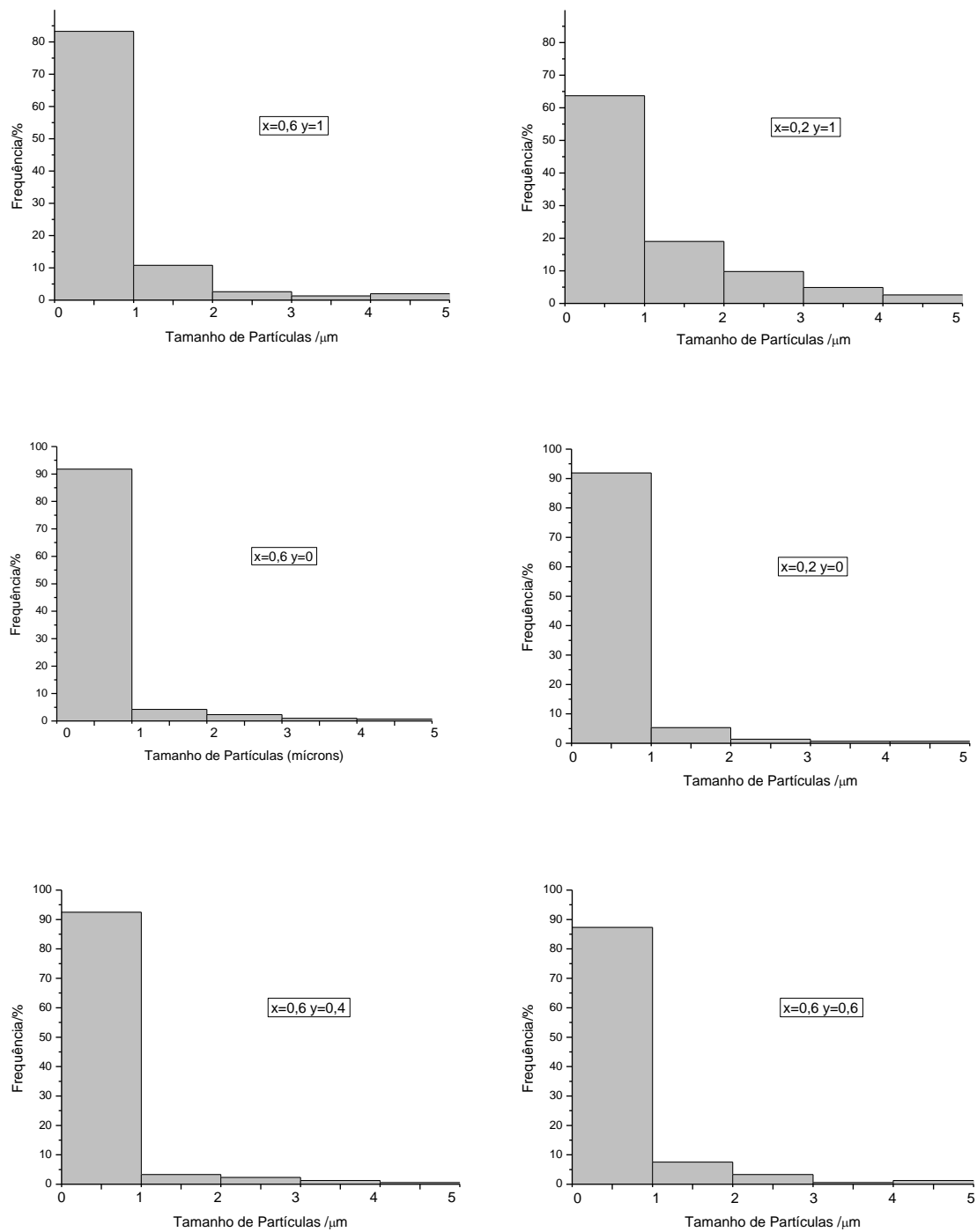


Figura B.3 Distribuição de partícula das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, tratadas a 1050°C , para as composições indicadas de x e y .

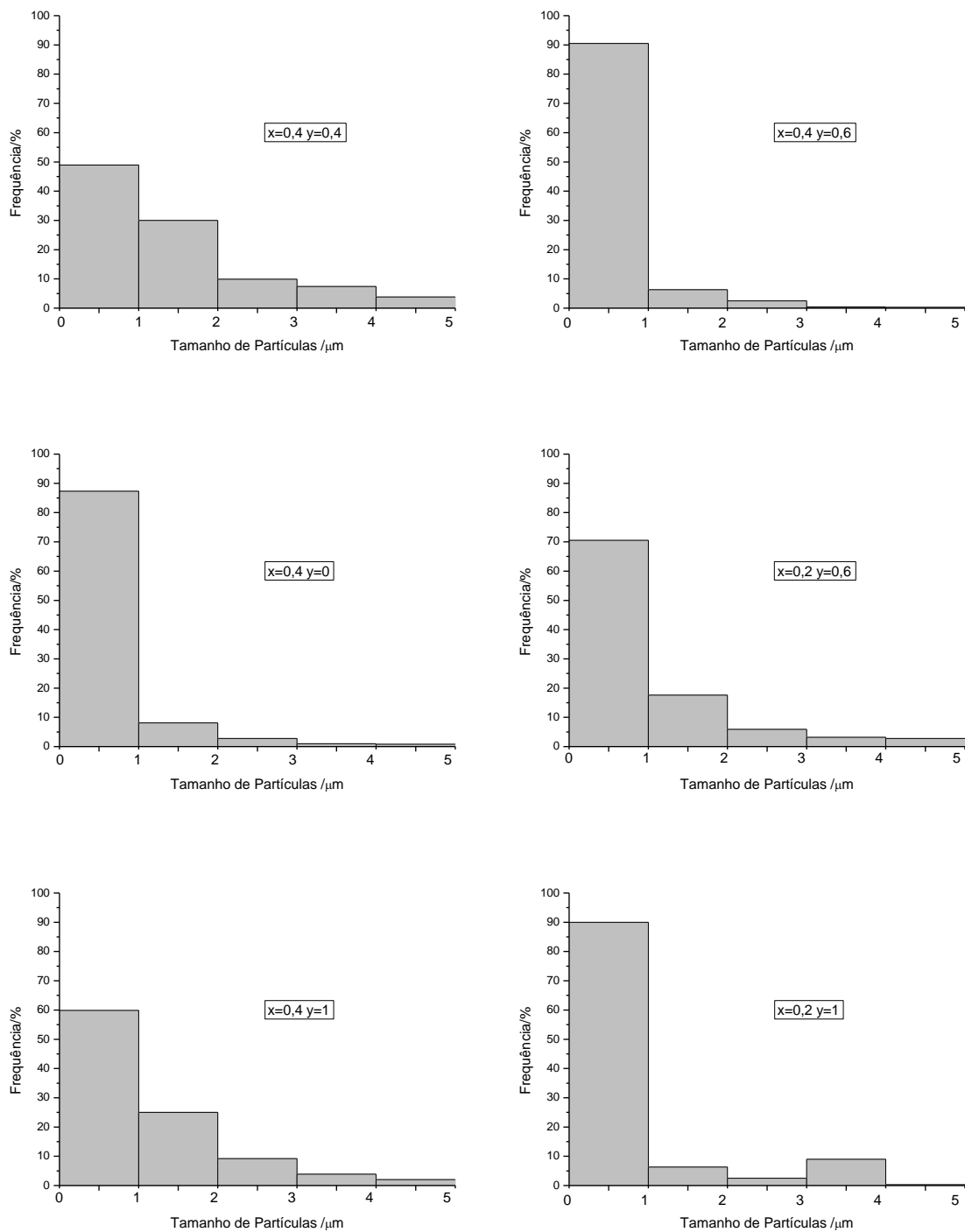


Figura B.4 Distribuição de partícula das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, tratadas a 1050°C , para as composições indicadas de x e y.

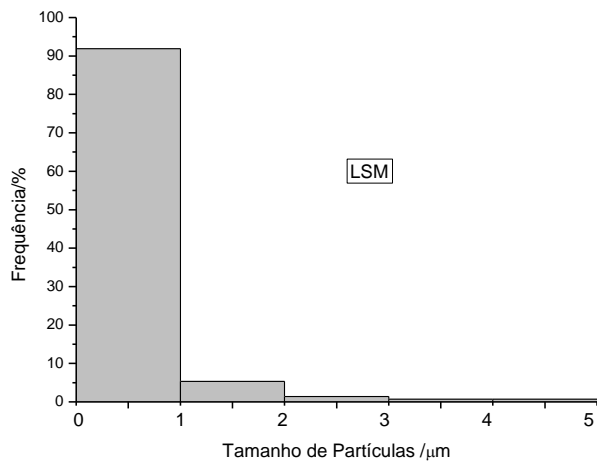


Figura B.5 Distribuição de partícula da amostra de LSM, tratadas a 1050 °C.

Tabela 5.3.2 Porcentagem da população em função do tamanho de partículas de LSFC.

Composição		Contagem de partículas (%)				
x	y	$0 \leq d \leq 1 \mu$	$1 \mu\text{m} < d \leq 2 \mu$	$2 \mu\text{m} < d \leq 3 \mu$	$3 \mu\text{m} < d \leq 4 \mu$	$4 \mu\text{m} < d \leq 5 \mu$
0,6	1	83,3	10,8	2,6	1,3	2
0,4	1	59,9	25	9,2	3,9	2
0,2	1	63,7	19	9,8	4,9	2,6
0,6	0	91,8	4,2	2,3	1	0,7
0,4	0	87,3	8,1	2,8	1	0,8
0,2	0	91,9	5,3	1,4	0,7	0,7
0,6	0,4	92,5	3,3	2,3	1,3	0,6
0,6	0,6	87,3	7,5	3,3	0,6	1,3
0,4	0,4	48,9	30	9,9	7,4	3,8
0,4	0,6	90,5	6,3	2,5	0,4	0,3
0,2	0,4	70,5	17,6	5,9	3,2	2,8
0,2	0,6	47	33,5	10,5	6	3