



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA
FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM
ESTRÔNCIO PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO
COMO CÁTODO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC**

Por,
José Antonio Euzébio Paiva

Brasília, 30 de Junho de 2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA
FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM
ESTRÔNCIO PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO
COMO CÁTODO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC**

POR,

José Antonio Euzébio Paiva

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM SISTEMAS MECATRÔNICOS.

Banca Examinadora

Prof. Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, UnB/ FGA
(Orientador)

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, UnB/ ENM

Prof. Daniel Monteiro Rosa, UnB/ ENM

Brasília, 30 de Junho de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

JOSÉ ANTONIO EUZÉBIO PAIVA

Síntese e propriedades elétricas da ferrita de lantânio dopada com estrôncio para possível aplicação como cátodo em células a combustível do tipo SOFC. [Distrito Federal] 2020.

132 p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Sistemas Mecatrônicos, 2020).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Ferrita de lantânio dopada com estrôncio 2. Comportamento elétrico 3. Espectroscopia de impedância 4. Célula combustível unitária

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

PAIVA, J. A. E. (2020). Síntese e propriedades elétricas da ferrita de lantânio dopada com estrôncio para possível aplicação como cátodo em células a combustível do tipo SOFC.

Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos.

Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília. Brasília DF, 132p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: José Antonio Euzébio Paiva.

TÍTULO: Síntese e propriedades elétricas da ferrita de lantânio dopada com estrôncio para possível aplicação como cátodo em células a combustível do tipo SOFC.

GRAU: Mestre ANO: 2020

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

José Antonio Euzébio Paiva.
SQN 209 Bloco G Apto 602.
Brasília-DF-Brasil.

Dedicatória(s)

*Primeiramente a Deus.
Dedico também aos meus familiares e
amigos.*

José Antonio Euzébio Paiva

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por tornar tudo isso possível. Agradeço a minha família, de modo especial meus pais Alexandre e Jacimary, meu irmão João Paulo, minha tia Sueli, meus avós Jacyr e José Euzébio, Celuy e Castro (in memoriam), meus padrinhos Kelly e Carlos, além de meus primos, pois sempre acreditaram e me incentivaram desde o início. Agradeço a minha namorada Beatriz Christina por todo apoio, por entender os longos dias gastos em laboratório e por toda ajuda durante essa dura caminhada de dissertação de mestrado.

Agradeço a todos que me orientaram e que contribuíram para meu aprendizado, de modo especial os professores Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, Paola Cristina Cajas Daza e Cosme Roberto Moreira da Silva da Universidade de Brasília.

Agradeço também à CAPES pela concessão da bolsa de estudo no curso de mestrado, à FAPDF pelo apoio financeiro para desenvolvimento do projeto, ao Laboratório de Caracterização de Materiais da FGA, ao Laboratório de Ensaios de Materiais e Tratamentos Térmicos da UnB, ao Laboratório de Análises Instrumentais da FGA (UnB), ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas da UnB, ao Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB, ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser da UnB, à Central Analítica do Instituto de Química da UnB, ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG e ao Laboratório de Materiais Vítreatos da UFSCar.

Agradeço, ainda, aos técnicos Jackson Paz do Laboratório de Caracterização de Materiais da FGA (UnB), Ingrid do Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas da UnB, Rafael do Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB, Ivan Reis do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser da UnB, Lennine da Central Analítica do Instituto de Química da UnB, Tatiane e Nathany do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da UFG, ao Laboratório de Materiais Vítreatos (LaMaV) da UFSCar, ao aluno de doutorado Ernesto Ramos do Instituto de Física da UnB, ao aluno de mestrado Celso Galeno da UnB, à aluna de graduação Fernanda da UnB por toda ajuda ao longo do mestrado com os experimentos.

Além, agradeço a meus amigos Alysson Peron, Pedro Guimarães, Lucas Phelipe, Leonardo Albuquerque, Igor Barroso, João Matheus, Miguel Vasconcelos, Sarah Vasconcelos, Francisco Luan, Gustavo Fonseca, Ana Clara Macedo, Priscila Gonçalves, Luciana Salmito e outros que observaram meu esforço para que esse projeto fosse realizado e apoiaram, além de entender as horas gastas necessárias para que esse mestrado fosse realizado com êxito. Agradeço aos amigos Pe. Norbey e Pe. Wilker da Paróquia Nossa Senhora do Lago, além do Pe. Vagner da Paróquia do Verbo Divino por toda orientação espiritual e apoio.

José Antonio Euzébio Paiva

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar ferrita de lantânio dopado com estrôncio (LSF), de fórmula química $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (sendo $x = 0, 20, 40, 60, 80$ e 100% de Sr^{2+}), para possível aplicação em cátodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC). As amostras propostas para estudo foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). O material particulado obtido após a síntese foi caracterizado por várias técnicas, entre elas: análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de raios-X (DRX). Resultados de ATD/TG sugerem a temperatura de tratamento térmico para obtenção do óxido de interesse como $450\text{ }^\circ\text{C}$ e a DRX confirma a formação da estrutura do tipo perovskita em todas as amostras sintetizadas com a presença de fases não desejadas, como LaFeO_3 , Fe_2O_3 e SrO . Corpos de prova foram compactados (187 MPa), sinterizados ($1150\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$) e então caracterizados. Após sinterização verificou-se que o tamanho de grão e a fração de fases cristalinas das amostras foram influenciados com o teor de dopagem. Por outro lado, com espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foi possível verificar que a energia de ativação diminui conforme aumenta o teor de dopado, enquanto o valor da condutividade tem um aumento acentuado com posterior diminuição desta grandeza. A amostra mais condutora foi a com 40% de Sr^{2+} , apresentando condutividade de $3,71 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $95\text{ }^\circ\text{C}$ e energia de ativação de $0,29\text{ eV}$. Finalmente, com a matéria prima que permitiu obter a amostra mais condutora, foi confeccionado o cátodo de célula combustível unitária. Esta célula combustível foi construída usando um eletrólito sólido de óxido de zircônio com suportes porosos tanto para ânodo (NiO) como para cátodo (LSF). Para deposição do material catalítico foi utilizando o método da impregnação. Caracterização física via MEV foi realizada confirmando qualitativamente a aderência do material catalítico na superfície da célula combustível. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que as amostras com $20, 40$ e 60% de Sr^{2+} são adequadas para uso como material catalítico em cátodos de células combustíveis do tipo SOFC, embora seja necessário caracterizar este material no dispositivo eletroquímico.

Palavras-chave

Ferrita de lantânio dopada com estrôncio, comportamento elétrico, espectroscopia de impedância, célula combustível unitária.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize strontium-doped lanthanum ferrite (LSF) of the chemical formula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (where $X = 0, 20, 40, 60, 80$ and 100% Sr^{2+}) for application in fuel cell cathodes of solid oxide (SOFC). The samples proposed for study were synthesized by the polymeric precursor method (Pechini). The particulate material obtained after the synthesis was characterized by several techniques, among them: differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TGA), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD). DTA/TGA results suggest the heat treatment temperature to obtain the oxide of interest as $450\text{ }^\circ\text{C}$ and the XRD confirms the formation of the perovskite type structure in all samples synthesized with the presence of unwanted phases, such as LaFeO_3 , Fe_2O_3 and SrO . Specimens were compacted (187 MPa), sintered at $1150\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ and then characterized. After sintering, it was found that the grain size and the fraction of crystalline phases of the samples were influenced by the doping content. On the other hand, with electrochemical impedance spectroscopy (EIS), it was possible to verify that the activation energy decreases as the doped content increases, while the conductivity value has a marked increase with a subsequent decrease in this quantity. The most conductive sample was the one with 40% Sr^{2+} , showing a conductivity of $3.71 \times 10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ at $95\text{ }^\circ\text{C}$, 4.17 S.cm^{-1} at $750\text{ }^\circ\text{C}$ (projected) and energy of activation of 0.29 eV . Finally, with the raw material that made it possible to obtain the most conductive sample, the unit fuel cell cathode was made. This fuel cell was built using a solid zirconium oxide electrolyte with porous supports for both anode (NiO) and cathode (LSF). For deposition of the catalytic material, the impregnation method was used. Physical characterization via SEM was performed to qualitatively confirm the adherence of the catalytic material to the fuel cell surface. The results obtained in this work suggest that samples with $20, 40$ and 60% Sr^{2+} are suitable for use as a catalytic material in fuel cell cathodes of the SOFC type, although it is necessary to characterize this material in the electrochemical device.

Key words

Strontium-doped lanthanum ferrite, electrical behavior, impedance spectroscopy, unitary fuel cell.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	1
1.2 JUSTIFICATIVA	2
1.3 OBJETIVOS	3
1.3.1 Objetivo geral	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL	5
2.2 CARACTERÍSTICAS DE CADA TIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL	6
2.2.1 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)	6
2.2.2 Outros tipos de células a combustível	8
2.2.2.1 Células a combustível de membrana polimérica (PEMFC) e de ácido fosfórico (PAFC)	8
2.2.2.2 Célula a combustível alcalina (AFC)	9
2.2.2.3 Célula a combustível de álcool direto (DAFC)	9
2.2.2.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)	10
2.2.2.5 Comparativo de tecnologias de células a combustível	11
2.3 ANÁLISE SOBRE A COMPOSIÇÃO DA SOFC	12
2.3.1 Eletrólito	12
2.3.2 Ânodo	13
2.3.3 Cátodo	13
2.3.4 Suporte poroso <i>scaffold</i> e impregnação	15
2.3.4.1 Outros métodos de fabricação do suporte poroso <i>scaffold</i>	17
2.4 MATERIAIS PRESENTES NA SOFC	18
2.4.1 Material do suporte poroso <i>scaffold</i> : zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	18
2.4.2 Material impregnado no ânodo: óxido de níquel (NiO)	20
2.4.3 Material impregnado no cátodo: ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF)	20
2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSF)	21
2.5.1 Obtenção por método Pechini	21
2.5.2 Precipitação controlada	22
2.5.3 Combustão	22
2.5.4 Reação de estado sólido	23
2.5.5 Sol-gel	24
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO USADAS NESTE TRABALHO	24
2.6.1 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)	25
2.6.2 Difratometria de raios X (DRX)	26
2.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	27
2.6.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	29
2.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
2.6.5 Espectros de impedância eletroquímica (EIS)	32
2.6.6 Microanálise eletrônica por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e por comprimento de onda dispersivo (WDS)	34
2.6.7 Massa específica pelo método de Arquimedes	35
3 METODOLOGIA	37
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NO CÁTODO	37
3.2 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO E DO SUPORTE POROSO: ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM CONCENTRADO DE TERRAS RARAS (ReSZ)	37
3.3 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DO ÂNODO: ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO)	37
3.4 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DO CÁTODO: FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSF)	37
3.5 OBTENÇÃO DE MATERIAL CRISTALINO	38
3.6 FABRICAÇÃO DO ELETRÓLITO	39
3.7 FABRICAÇÃO DE CORPOS DE PROVA DE LSF	41
3.8 FABRICAÇÃO DO SUPORTE POROSO PARA ÂNODO E CÁTODO	41
3.9 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO	43
3.9.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)	43
3.9.2 Difração de raios-X (DRX)	44
3.9.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	44
3.9.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	45
3.10 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45

3.10.1	Rampas de sinterização da ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF), da zircônia estabilizada (ReSZ) e do óxido de Níquel (NiO)	45
3.11	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	47
3.11.1	Difração de raios X (DRX)	47
3.11.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.11.3	Espectroscopia de Impedância (EIS)	48
3.11.4	Massa específica aparente usando o método de Arquimedes	49
3.12	IMPREGNAÇÃO DO MATERIAL CATALITICO	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSF)	51
4.1.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	51
4.1.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	52
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	56
4.1.3.1	Análises empregando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) das amostras de LSF	57
4.1.3.2	Análises empregando HRTEM nas amostras NiO e Z10-Pch	58
4.1.4	Massa específica pelo método de Arquimedes das amostras de LSF	59
4.1.5	MEV dos corpos de prova de LSF	60
4.1.6	EDS dos corpos de prova de LSF	61
4.1.7	EIS dos corpos de prova de LSF	63
4.1.8	Escolha das amostras adequadas para a aplicação como cátodo em células a combustível do tipo SOFC	68
4.2	TESTES COMPLEMENTARES NAS AMOSTRAS DE Z10-Pch E NiO	69
4.2.1	Análise por MEV da adesão do suporte poroso de Z10-Pch após a sinterização	69
4.2.2	EDS das amostras de Z10-Pch: eletrólito e suporte poroso	70
4.3	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA SOFC E IMPREGNAÇÃO DE LSF E NiO NO SUPORTE POROSO DA SOFC	72
5	CONCLUSÕES	74
5.1.	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	74
5.2.	CONDUTIVIDADE	74
5.3.	ESCOLHA DAS AMOSTRAS ADEQUADAS PARA A APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC	74
5.4.	FUTUROS TRABALHOS	75
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	76
	ANEXOS	82

LISTA DE FIGURAS

2.1	Exemplo de experimento realizado por William Grove em 1842 para eletrólise da água (Hoogers, 2003).....	5
2.2	Francis Thomas Bacon na demonstração de sua célula de combustível de Hydrox em Cambridge, Eng., 1959. (< https://www.britannica.com/biography/Francis-Thomas-Bacon >. Acesso em 17 março 2018).....	6
2.3	Célula combustível SOFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)....	7
2.4	Célula combustível PEMFC ou PAFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)	8
2.5	Célula combustível AFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)	9
2.6	Célula combustível DAFC com membrana protônica em operação (Corti, Gonzalez, 2014)	10
2.7	Célula combustível DAFC com membrana aniônica em operação (Corti, Gonzalez, 2014)	10
2.8	Célula combustível MCFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018).	11
2.9	Exemplo esquemático de uma reação no cátodo de uma SOFC. Adaptado de Fehribach, O’Hayre (2009)	15
2.10	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de interface cátodo-eletrólito de <i>scaffold</i> YSZ após sinterização (Cheng, et al., 2017). Os dados são apresentados para: (a) um <i>scaffold</i> YSZ puro; (b) um <i>scaffold</i> composto 50:50 LSF91-YSZ; (c) um <i>scaffold</i> LSF91 puro. LSF91 - La 90%, Sr, 10%.....	16
2.11	Processo de impregnação em <i>scaffold</i> poroso. Adaptado de Ruiz-Trejo, et al. (2015).....	17
2.12	Estrutura cristalina fluorita: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica da zircônia (Hannick, Kelly, Muddle, 2000)	18
2.13	Diagrama de fases $Y_2O_3 - ZrO_2$. Adaptado de Kisi (1998)	19
2.14	Defeitos e/ou vazios de oxigênio gerados na estrutura cristalina do óxido de zircônio para conservar a neutralidade do composto. Adaptado de Cajas (2012).....	19
2.15	Estrutura cristalina perovskita (Boukamp, 2003).....	21
2.16	Reação entre ácido cítrico e etileno glicol (Danks, et al., 2016).....	22
2.17	Moagem com bolas. Adaptado de Richerson (1992).....	24
2.18	Exemplo de teste de uma amostra utilizando a técnica de ATG. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2019)	25
2.19	Exemplo de teste de uma amostra utilizando a técnica de ATD. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2019)	26
2.20	Difratograma de um cristal. Adaptado de Cullity (1978).....	26
2.21	Esquemático do parâmetro de alargamento à meia altura do pico a ser analisado pela equação de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito. Adaptado de Cullity (1978).....	27
2.22	Imagem obtida via MET de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ calcinada a 700 °C com respectivo histograma para cálculo do tamanho médio de partícula. Adaptado de Andrade, et al. (2014).....	28
2.23	(a) Imagem MET de campo claro de uma película fina policristalina de bismuto, incluindo contornos de curvatura que aparecem escuros. (b) imagem de campo escuro da mesma área; Contornos aparecem brilhantes. Cortesia de Marek Malac, Instituto Nacional de Nanotecnologia, Canadá. (Egerton, 2005).....	29
2.24	(A) Padrão de Moiré translacional; (B) Padrão de Moiré rotacional; (C) Padrão de Moiré misto (Williams, Barry Carter, 2009).....	29
2.25	(c) padrão de difração do anel obtido a partir de muitos cristalitos; para fins de registro, o ponto de difração central (0,0,0) foi mascarado por um fio. (d) Padrão de difração de ponto registrado a partir de um único cristalito de Bi, cujo eixo de cristal trigonal era paralelo ao feixe incidente. Cortesia de Marek Malac, Instituto Nacional de Nanotecnologia, Canadá. (Egerton, 2005).....	31
2.26	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de YSZ <i>scaffold</i> poroso (Küngas, et al., 2011)	32
2.27	Impedância Z representada nos planos real e complexo. Adaptado de Barsoukov, Macdonald (2005)	33
2.28	Célula eletroquímica básica. Adaptado de Sousa (2013).....	33

2.29	Espectros de impedância eletroquímica de Nyquist (EIS) em OCV e temperaturas variadas entre 700 e 800 °C para células SOFC de configuração Ni-YSZ/YSZ/LSF-YSZ (Fan, Zhang, Han, 2017)..	33
2.30	Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados. Adaptado de Dedavid (2007).....	35
3.1	Fluxograma da obtenção do pó amorfo de LSF	38
3.2	Fluxograma da obtenção do pó cristalino	39
3.3	Prensagem do material Z10-Pch	40
3.4	Moldes metálicos para prensagem de eletrólito de 1 cm de diâmetro.....	40
3.5	Configuração dos moldes metálicos para remover eletrólito de 1 cm de diâmetro	41
3.6	Moldes metálicos para prensagem de corpo de prova de 4 mm de diâmetro.....	41
3.7	Fluxograma de fabricação da mistura <i>slurry</i>	42
3.8	Mistura <i>slurry</i>	42
3.9	Deposição da mistura <i>slurry</i> no eletrólito	42
3.10	Eletrólito posicionado no molde antes (a) e depois (b) da deposição do suporte poroso.....	43
3.11	Eletrólito com suporte poroso depositado antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 1500 °C	43
3.12	Diâmetro médio de Feret	45
3.13	Amostras de LSF posicionadas sobre superfície de alumina	46
3.14	Amostras de YSZ posicionadas sobre superfície de alumina	46
3.15	Rampa de sinterização de LSF a 1150 °C.....	46
3.16	Rampa de sinterização de ReSZ a 1500 °C.....	46
3.17	Rampa utilizada em tratamento térmico de NiO.....	47
3.18	Amostras de LSF metalizadas para MEV	47
3.19	Dispositivo para colocar amostra metalizada para EIS	48
3.20	Suporte para aferição de massa aparente do monólito poroso imerso no líquido no momento em que se analisa uma amostra	49
3.21	Fluxograma com o processo de impregnação em <i>scaffold</i> poroso do cátodo	50
4.1	ATD/TG da amostra LSF 100:0.....	52
4.2	ATD/TG da amostra LSF 80:20.....	52
4.3	ATD/TG da amostra LSF 60:40.....	52
4.4	ATD/TG da amostra LSF 40:60.....	52
4.5	ATD/TG da amostra LSF 20:80.....	52
4.6	ATD/TG da amostra LSF 0:100.....	52
4.7	Comparativo do DRX das amostras LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100.....	53
4.8	Comparativo do DRX das amostras LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 sinterizadas a 1150 °C.....	55
4.9	MET da amostra LSF 60:40 a 450 °C com respectivo histograma.....	56
4.10	SAED da amostra LSF 60:40 a 450 °C.....	57
4.11	HRTEM da amostra LSF 60:40 a 450 °C	58
4.12	HRTEM da amostra NiO a 400 °C	59
4.13	HRTEM da amostra Z10-Pch a 500 °C.....	59
4.14	MEV da amostra LSF 60:40 calcinada a 450 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma	61
4.15	EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 60:40 a 450 °C após sinterização a 1150 °C.....	62
4.16	Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 60:40 a 450 °C após sinterização a 1150 °C	62
4.17	Gráfico de Nyquist da amostra LSF 100:0 após sinterização a 1150 °C	64
4.18	Gráfico de Nyquist da amostra LSF 80:20 após sinterização a 1150 °C	64
4.19	Gráfico de Nyquist da amostra LSF 60:40 após sinterização a 1150 °C	65
4.20	Gráfico de Nyquist da amostra LSF 40:60 após sinterização a 1150 °C	65
4.21	Gráfico de Nyquist da amostra LSF 20:80 após sinterização a 1150 °C	66
4.22	Gráfico de Nyquist da amostra LSF 0:100 após sinterização a 1150 °C	66

4.23	Gráfico de Arrhenius das amostras LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 após sinterização a 1150 °C	68
4.24	Suporte poroso <i>scaffold</i> de Z10-Pch aderido ao eletrólito após sinterização via MEV	69
4.25	Superfície do suporte poroso <i>scaffold</i> de Z10-Pch após sinterização via MEV (a) com respectivo histograma do tamanho de grãos (b) e do tamanho de poros (c).....	70
4.26	EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente no eletrólito composto de Z10-Pch após a sinterização a 1500 °C	71
4.27	EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente no suporte poroso <i>scaffold</i> de Z10-Pch após a sinterização a 1500 °C.....	71
4.28	Espectro de raios-X obtidos via EDS do eletrólito composto de Z10-Pch (a) e do suporte poroso <i>scaffold</i> de Z10-Pch (b) após sinterização a 1500 °C.....	72
4.29	<i>Scaffold</i> de Z10-Pch sendo impregnado de LSF 60:40	73
4.30	MEV do <i>scaffold</i> de Z10-Pch sendo impregnado de LSF 60:40.....	73
4.31	EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra SOFC de YSZ e LSF 60:40 após sinterização a 1150 °C	73

LISTA DE QUADROS

2.1	Comparação das tecnologias de células a combustível (Corti, H. R., Gonzalez, E. R., 2014, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2018).....	12
2.2	Características do material NiO (Crystallographica, 2004)	20
2.3	Características de cada material LSF (Crystallographica, 2004)	21
2.4	Comparativo EDS e WDS (Dedavid, 2007).....	34
2.5	Massa específica da água em função da temperatura (Marsh, 1987).....	36
3.1	Material precursor necessário para a fabricação de 2 g de LSF.....	38
4.1	Características de cada impureza presente em LSF (Crystallographica, 2004)	54
4.2	Comparativo de dados obtidos via DRX das amostras de LSF.....	54
4.3	Comparativo do tamanho de partícula obtido por MET de cada amostra de LSF	57
4.4	Diâmetro de cada amostra LSF sinterizada e variação correspondente	60
4.5	Massa específica pelo método de Arquimedes de cada amostra LSF.....	60
4.6	Comparativo do tamanho de grão de cada amostra após a sinterização a 1150 °C	61
4.7	Condições para realização de EDS para as amostras LSF após a sinterização	62
4.8	Comparativo de condutividade e energia de ativação das amostras LSF.....	67
4.9	Condições para realização de EDS para as amostras Z10-Pch após a sinterização	71

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

a	Aresta da célula cristalina	[nm]
b	Aresta da célula cristalina	[nm]
c	Aresta da célula cristalina	[nm]
CV	Constante da velocidade da luz no vácuo ($CV = 2,998 \cdot 10^8$)	[m/s]
d	Diâmetro	[nm]
d	Distância	[nm]
h	Índice de Miller	
h	Constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$)	[J·s]
I	Corrente	[A]
k	Índice de Miller	
l	Índice de Miller	
L	Distância do corpo de prova	[nm]
m	Massa	[g]
n	Número inteiro	
P	Potência	[W]
p	Pressão parcial	[Pa]
R	Raio	[nm]
T	Temperatura	[K]

Símbolos Gregos

α	Ângulo da célula cristalina unitária entre b e c	[°]
β	Ângulo da célula cristalina unitária entre a e c	[°]
γ	Ângulo da célula cristalina unitária entre a e b	[°]
δ	Alargamento aferido à meia altura do pico	[rad]
δ'	Alargamento aferido à meia altura do pico	[°]
θ	Ângulo de difração no DRX	[°]
θ	Ângulo de fase em EIS	[°]
λ	Comprimento de onda de raios-X	[nm]
π	Pi ($\pi = 3,141592$)	
ρ	Massa específica	[kg/m ³]
ϕ	Ângulo azimutal	[°]
ν	Frequência eletromagnética	[1/s]
ω	Frequência angular	[1/s]

Elementos, Íons e Compostos Químicos

C	Átomo de carbono
Ca ²⁺	Íon de cálcio com carga +2
Fe	Átomo de ferro
Fe ³⁺	Íon de ferro com carga +3
Fe ⁴⁺	Íon de ferro com carga +4
H	Átomo de hidrogênio
H ⁺	Íon de hidrogênio
La	Átomo de lantânio
La ³⁺	Íon de lantânio com carga +3
La _{1-x} Sr _x CoO _{3-δ}	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
La _{1-x} Sr _x Co _y Fe _{1-y} O _{3-δ}	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
La _{1-x} Sr _x FeO _{3-δ}	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio

$\text{La}_{1,0}\text{Sr}_{0,0}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ferrita de lantânio dopada com 0% de estrôncio
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ferrita de lantânio dopada com 20% de estrôncio
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ferrita de lantânio dopada com 40% de estrôncio
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ferrita de lantânio dopada com 60% de estrôncio
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ferrita de lantânio dopada com 80% de estrôncio
$\text{La}_{0,0}\text{Sr}_{1,0}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ferrita de lantânio dopada com 100% de estrôncio
LaFeO_3	Ferrita de lantânio
N	Átomo de nitrogênio
Ni	Átomo de níquel
NiO	Óxido de níquel
O	Átomo de oxigênio
O^{2-}	Íon de oxigênio com carga -2
OH^-	Íon hidroxila com carga -1
Sr	Átomo de estrôncio
Sr^{2+}	Íon de estrôncio com carga +2
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	Ferrita de estrôncio
Y	Átomo de ítrio
Y_2O_3	Óxido de ítrio; ítria
$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,9}$	Zircônia estabilizada com 10% de ítria
Zr	Átomo de zircônio
ZrO_2	Óxido de zircônio; zircônia

Subscritos

<i>AP</i>	Aparente
<i>C</i>	Corpo de prova
<i>hkl</i>	Planos paralelos mais próximos com os mesmos índices de Miller
<i>L</i>	Líquido
maior	Maior
menor	Menor
R	Real
<i>ref</i>	Referência
<i>S</i>	Seca
<i>t</i>	Teórica do material
<i>U</i>	Úmida

Sobrescritos

P	Monólito poroso
---	-----------------

Siglas

0:100	Com 100% de dopante
100:0	Com 0% de dopante
20:80	Com 80% de dopante
40:60	Com 60% de dopante
60:40	Com 40% de dopante
80:20	Com 20% de dopante
90:10	Com 10% de dopante
AFC	Célula a combustível alcalina
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
BBP	Butil benzil ftalato
CaC	Célula a combustível

CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CS	Cúbica simples
DAFC	Célula a combustível de álcool direto
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difratometria de raios-X
EIS	Espectros de impedância eletroquímica
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FGA	Universidade de Brasília campus Gama
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
LabMic	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
LaMaV	Laboratório de Materiais Vítreos
LMM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
LSC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio
LSF91	Ferrita de lantânio dopada com 10% de estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBD	Difração de feixe nano
OCV	Voltagem de corrente aberta
PAFC	Células a combustível de ácido fosfórico
PAG	Polialquileno glicol
PEMFC	Células a combustível de membrana polimérica
PDF	Arquivo de difração de pó
PVB	Polivinil butiral
SADP	Padrão de difração de área selecionada
SAED	Difração eletrônica de área selecionada
SG-09	Laboratório de Engenharia Mecânica no Campus Darcy Ribeiro
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
TPB	Limite trifásico entre o material do cátodo, o oxigênio e o material do eletrólito
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UnB	Universidade de Brasília
US	Estados Unidos
VSM	Magnetômetro de amostra vibratória
WDS	Espectroscopia por comprimento de onda dispersivo
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria
Z10-Pch	Zircônia estabilizada com 10% de ítria por Pechini

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Com base no Índice Global de Inovação (Universidade Cornell, INSEAD e OMPI, 2018) da Organização Mundial de Propriedade Intelectual verifica-se uma projeção que até 2040 o mundo estará usando 30% mais eletricidade do que atualmente, sendo necessário priorizar métodos limpos e de energias renováveis. Esta perspectiva diverge do que é verificado atualmente nas tecnologias energéticas dominantes, que geralmente são baseadas em combustíveis fósseis (Universidade Cornell, INSEAD e OMPI, 2018). Com isso, necessita-se uma busca por fontes alternativas renováveis de energia, com desenvolvimento de novas tecnologias.

Uma das novas tecnologias possíveis é a de célula a combustível (CaC), que é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica continuamente (Minh, 2004), com alta eficiência de conversão de energia (Ishihara, 2009), podendo alcançar 60% de eficiência elétrica (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2018). A CaC é constituída por dois eletrodos (ânodo e cátodo), sendo estes separados por um eletrólito condutor iônico (Silva, et al., 2007). Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio ou substâncias que geram hidrogênio, como gás natural e metanol (Amado, et al., 2007).

Existem diferentes tipos de CaC, classificadas de acordo com: material empregado no eletrólito, faixa de temperatura de operação e espécie iônica transportada no eletrólito. As células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são um dos tipos com destaque, que utiliza zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) no eletrólito e possui alta potência, mas que necessita temperaturas intermediárias ou altas para operação (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2018).

O cátodo de uma célula a combustível é o eletrodo em que ocorre a interface entre o eletrólito e o ar, que contém oxigênio. As principais funções do cátodo são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Florio, et al., 2004). Algumas características do cátodo (Amado, et al., 2007) são a alta condutividade eletrônica e porosidade suficiente, com o intuito de auxiliar no transporte de oxigênio para a fase gasosa.

Os materiais cerâmicos com bastante destaque são os bons condutores de elétrons, sendo a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) um destaque inicialmente (De Almeida, 2014). Outros materiais vêm substituindo a LSM, com destaque para a ferrita de lantânio dopada com estrôncio por possuir atividade eletrocatalítica mais alta que a LSM (Kong, et al., 2009).

Estes materiais possuem uma estrutura de perovskita e geralmente são dopados para aumentar a quantidade de vagas de oxigênio, de modo que o transporte de íons de oxigênio possa ser melhorado (Lakshminarayanan, et al., 2010). A dopagem afeta, neste tipo de material, suas propriedades estruturais, de transporte e elétricas. O estrôncio (Sr^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) são considerados os íons mais apropriados para este tipo de dopagem nestes materiais, tendo em vista a combinação de uma baixa

energia da solução e energias mínimas de ligação que eles oferecem (Taylor, Buckeridge, Catlow, 2017).

Contudo, estes materiais condutores não aderem adequadamente ao eletrólito de YSZ, sendo necessário um suporte poroso para não reduzir a eficiência (Cheng, et al., 2017), tornando o cátodo um composto de suporte poroso e cerâmica condutora. Outro fator que deve ser considerado na eficiência da SOFC é o tamanho de partícula de LSF, com relação aos tamanhos dos poros do suporte poroso.

Fenômenos interfaciais correlacionados ao transporte de massa e carga elétrica por meio de interfaces e superfícies influenciam o desempenho de diversos tipos de dispositivos de geração de energia, como as CaC (Curi, 2015). Condições físico-químicas destas interfaces dispõem sobre os processos que limitam a estabilidade e a vida útil destes sistemas, sendo que estas condições tem se tornado mais importante por conta da tendência de estruturação dos materiais em escala nanométrica (Curi, 2015). Diante disso, há a necessidade de se realizar estudos para a otimização em escala nanométrica de cátodos para o desenvolvimento de SOFC de alto desempenho e duráveis.

1.2 JUSTIFICATIVA

Para a aplicação como cátodo de uma SOFC, a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) é um material que possui desempenho promissor com relação à densidade de potência e estabilidade a 750 °C (Ralph, Rossignol, Kumar, 2003). A LSF apresenta uma atividade eletrocatalítica mais alta que a da manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) (Kong, et al., 2009) e maior estabilidade que as perovskitas de cobalto, devido à configuração eletrônica do íon Fe^{3+} (Sun, Hui, Roller, 2009). Ainda, em Cheng, et al. (2016), é possível obter uma densidade de potência semelhante à de LSM para temperatura de operação mais baixa em 100 °C.

Assim, neste trabalho foram fabricadas 6 proporções estequiométricas diferentes de LSF: 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de estrôncio (Sr^{2+}) substituindo o lantânio (La^{3+}). Com isso, foram analisadas propriedades elétricas e morfológicas que impactam na eficiência da SOFC. A espectroscopia de impedância permite verificar o comportamento elétrico das amostras, verificando valores de energia de ativação de ordem de grandeza verificados nas referências (Cherry, Islam, Catlow, 1995) (Xie et al., 2014). Conforme Sun, Hui, Roller (2009), a maior condutividade teórica esperada pela adição de Sr^{2+} seria em $X = 0,5$, criando uma relação máxima de Fe^{4+} e Fe^{3+} de 1:1, verificando um aumento da condutividade elétrica do $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ em $X < 0,5$, com posterior diminuição da condutividade com $X > 0,5$.

O conjunto de resultados de cada amostra foi comparado para realizar a impregnação das amostras com melhores resultados em um suporte poroso *scaffold* de zircônia estabilizada com concentrado de terras raras (ReSZ), ou seja, um compósito de ReSZ e cerâmica condutora. A utilização do suporte poroso é relevante para que não ocorra redução de eficiência e auxilie na adesão do material catalítico ao eletrólito (Cheng, et al., 2017), permitindo a união da alta condutividade

eletrônica da LSF com a porosidade considerável do *scaffold*. Este compósito (LSF e ReSZ) atende as características de um cátodo de SOFC (Amado, et al., 2007).

A proposta de estudo apresenta-se como inovadora, tendo em vista que não foi encontrada na literatura consultada uma análise sobre as propriedades tanto morfológicas quanto elétricas das seis amostras analisadas de ferrita de lantânio dopada com estrôncio em apenas um estudo.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Verificar a influência da dopagem com estrôncio (Sr^{2+}) no comportamento elétrico das ferritas de lantânio para possível uso como cátodo de células combustíveis do tipo SOFC.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF), nas proporções estequiométricas de 0, 20, 40, 60, 80 e 100% de Sr^{2+} , com tamanho de partícula nanométrico usando o método dos precursores poliméricos (Pechini);
- Identificar via análise térmica diferencial e termogravimétrica a temperatura adequada para obtenção do óxido de interesse;
- Usar a difração de raios-X para verificar a fase cristalina obtida após o processo de síntese;
- Avaliar o tamanho de partícula do material sintetizado fazendo uso da Microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Verificar a influência da dopagem com estrôncio no tamanho de grão do material sinterizado com ajuda da Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar os corpos de prova sinterizados com espectroscopia de impedância eletroquímica para verificar a influência da dopagem com estrôncio nas propriedades elétricas das amostras;
- Fabricar eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com concentrado de terras raras (ReSZ) usando prensagem uniaxial a frio e sinterização;
- Fabricar suportes porosos *scaffold* para deposição dos eletrodos nas células a combustível de óxido sólido unitária;
- Realizar impregnação de óxido de níquel no ânodo e de material selecionado no cátodo com o intuito de se fabricar uma SOFC unitária.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado em cinco capítulos. No primeiro está apresentada a motivação do trabalho, que justificativa a realização desse trabalho de pesquisa, além dos objetivos (principais e específicos) a serem alcançados. No segundo está presente uma revisão bibliográfica sobre tópicos como células a combustível, o suporte *scaffold*, além dos materiais e análises a serem realizados. No terceiro é apresentada a metodologia empregada para a fabricação, caracterização e sinterização de cada amostra. No quarto são apresentados os resultados de cada análise realizada. Neste capítulo também são discutidos os resultados e apresentadas as decisões porque certos materiais foram selecionados. No quinto foram expostas as conclusões obtidas através de todos os procedimentos e resultados desta pesquisa. Após, há um tópico em que são apresentadas todas as referências bibliográficas empregadas para embasamento teórico e análise dos resultados. Por fim, existem anexos de cada análise realizada em que são apresentados dados e imagens relevantes de cada amostra.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A tecnologia de célula a combustível tem origem com os experimentos de William Robert Grove para a fabricação de uma bateria voltaica gasosa em 1839 (Hoogers, 2003). Esta bateria tinha como princípio de funcionamento a utilização de células contendo dois eletrodos de platina, que estavam parcialmente submersos em um béquer de ácido sulfúrico aquoso, e tubos, um contendo gás hidrogênio e o outro contendo gás oxigênio, que foram invertidos sobre cada um dos eletrodos (Hoogers, 2003). Ao final do experimento, com as células conectadas em séries elétricas, conforme apresentado na figura 2.1, ele foi capaz de atingir seu objetivo de realizar a eletrólise da água, gerando hidrogênio e oxigênio (Hoogers, 2003).

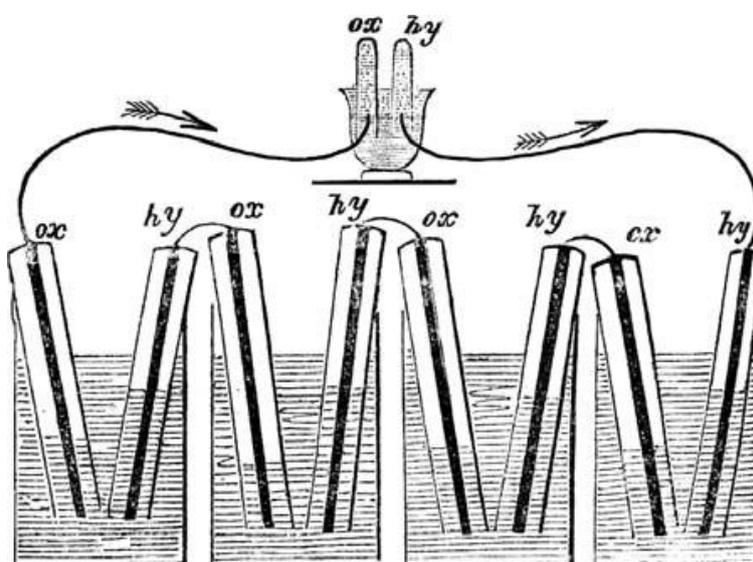


Figura 2.1. Exemplo de experimento realizado por William Grove em 1842 para eletrólise da água (Hoogers, 2003)

O termo “célula a combustível” só foi cunhado com Ludwig Mond e Carl Langer em 1889, com um protótipo para uma célula a combustível viável (Hoogers, 2003). O princípio a ser utilizado na célula a combustível é o inverso da eletrólise da água, como está verificado na equação (2.1).



Em 1932, com o engenheiro Francis Thomas Bacon, foram realizados os primeiros trabalhos bem sucedidos de célula a combustível (Hoogers, 2003). Este engenheiro possibilitou a construção de

uma célula a combustível de hidrogênio e oxigênio com seis núcleos que gerou 150 W operando à pressão de 15 bar (600 psi) e à temperatura de 200°C, tendo eletrodos de 5 polegadas de diâmetro (Hoogers, 2003).



Figura 2.2. Francis Thomas Bacon na demonstração de sua célula de combustível de Hydrox em Cambridge, Eng., 1959. (<<https://www.britannica.com/biography/Francis-Thomas-Bacon>>. Acesso em 17 março 2018)

2.2 CARACTERÍSTICAS DE CADA TIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

2.2.1 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

A célula a combustível SOFC é formada basicamente por um cátodo (eletrodo positivo), um eletrólito e um ânodo (eletrodo negativo), conforme verificado na figura 2.3, onde é possível verificar uma célula combustível hidrogênio/oxigênio.

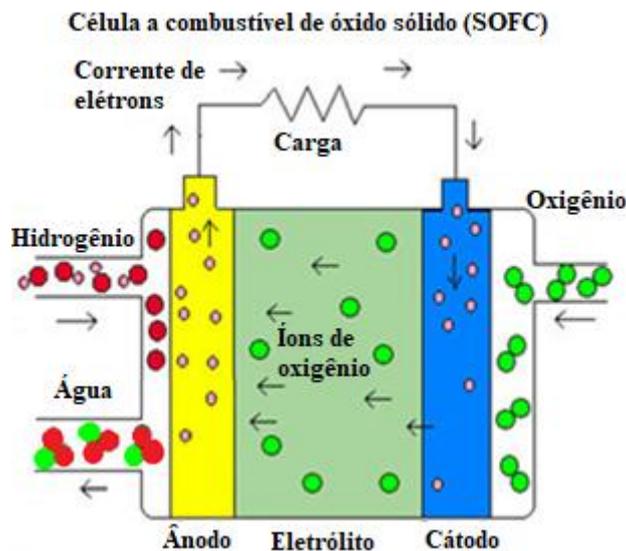


Figura 2.3. Célula combustível SOFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)

Na célula a combustível SOFC, apresentada na figura 2.3, os íons de oxigênio percorrem o eletrólito e entram em contato com os íons de hidrogênio, formando água. A reação química que ocorre ao longo do processo deste tipo de célula é apresentada na equação (2.1). A equação 2.1 pode ser subdividida nas equações 2.2 a 2.4, que ocorrem ao longo da SOFC.

Inicialmente, o sistema é alimentado pelo combustível, neste exemplo o hidrogênio. O combustível em contato com o ânodo sofre uma reação de oxidação, conforme a equação 2.2. Assim, ocorre a separação em cátions de hidrogênio e elétrons (Gonzales, 2012). Estes elétrons devem ser conduzidos por meio de um circuito externo, gerando corrente elétrica até chegar ao cátodo (que está em contato com uma atmosfera rica em oxigênio). No cátodo, os elétrons integram o processo de redução do oxigênio, gerando íons O^{2-} (Gonzales, 2012), conforme apresentado na equação 2.3. Estes íons O^{2-} são transportados por meio do eletrólito, que apresenta vacâncias em sua estrutura, até atingir o íon H^+ no ânodo, gerando elétrons (conduzidos para o circuito externo gerando corrente elétrica na célula) e uma molécula de água (Gonzales, 2012), conforme a equação 2.4.



A célula SOFC possui aplicações como potência auxiliar, geração distribuída, podendo ser aplicada a companhias distribuidoras de energia. Uma vantagem com relação aos ciclos é a

possibilidade de utilização em ciclos híbridos e com turbina a gás, podendo ser utilizado para a cogeração. Outras vantagens são a alta eficiência e a flexibilidade de combustível, além do eletrólito ser sólido. As dificuldades verificadas são o tempo de arranque que é longo, as paradas serem limitadas, além da alta temperatura que causa a corrosão e a degradação de componentes da célula (Illinois Institute of Technology, 2018).

2.2.2 Outros tipos de células a combustível

2.2.2.1 Células a combustível de membrana polimérica (PEMFC) e de ácido fosfórico (PAFC)

Na célula a combustível PEMFC e PAFC, apresentada na figura 2.4, os íons de hidrogênio percorrem o eletrólito e entram em contato com os íons de oxigênio, formando água.

A célula PEMFC possui aplicações como potência de reserva, potência portátil geração distribuída, transporte e veículos especiais. Algumas vantagens são a utilização em baixas temperaturas, tempo necessário para início e recarga rápidos, além de que o eletrólito sólido reduz corrosão e problemas para manter eletrólito. Algumas dificuldades são a alta sensibilidade às impurezas de combustível, além dos catalisadores serem caros (Illinois Institute of Technology, 2018).

A célula PAFC possui aplicações como geração distribuída. Algumas vantagens são uma tolerância maior às impurezas do combustível, além de ser utilizado em cogeração. Algumas dificuldades são a sensibilidade ao enxofre, o tempo necessário para início maior, além dos catalisadores serem caros (Illinois Institute of Technology, 2018).

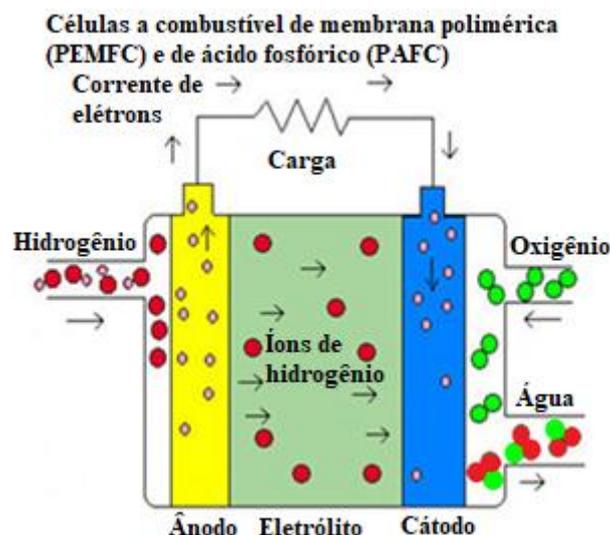


Figura 2.4. Célula combustível PEMFC ou PAFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)

2.2.2.2 Célula a combustível alcalina (AFC)

Na célula a combustível AFC, que é apresentada na figura 2.5, os íons de hidroxila (OH^-) percorrem o eletrólito e entram em contato com os íons de hidrogênio, formando água.

A célula AFC possui aplicações como potência de reserva, militares, transporte e especiais. Algumas vantagens são a utilização em baixas temperaturas, tempo necessário para início rápido, além de possuir maior variedade de materiais estáveis, o que permite componentes de baixo custo. Algumas dificuldades estão relacionadas ao eletrólito, como a necessidade de mantê-lo, quando este é aquoso, e a condutividade eletrolítica. Outra dificuldade é a sensibilidade deste tipo de célula a combustível ao dióxido de carbono presente no combustível e no ar (Illinois Institute of Technology, 2018).

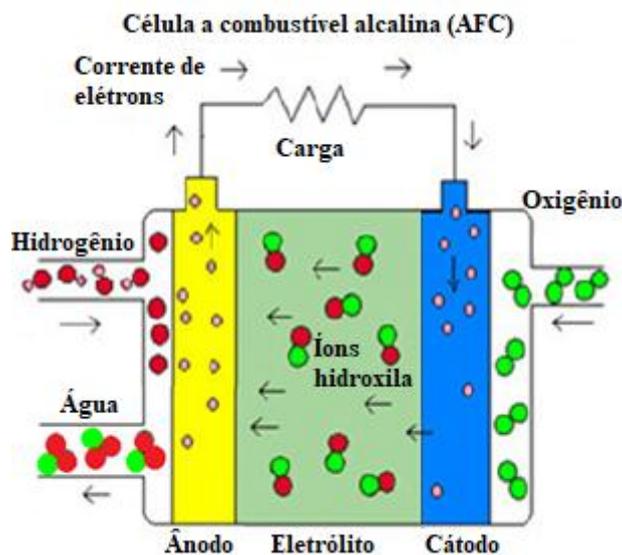


Figura 2.5. Célula combustível AFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)

2.2.2.3 Célula a combustível de álcool direto (DAFC)

Na célula a combustível DAFC apresentada na figura 2.6, tendo em vista a membrana ser protônica, os íons de hidrogênio percorrem o eletrólito e entram em contato com os íons de oxigênio, formando água.

Na célula a combustível DAFC apresentada na figura 2.7, tendo em vista a membrana ser aniônica, os íons de hidroxila (OH^-) percorrem o eletrólito e entram em contato com os íons de hidrogênio, formando água.

A célula DAFC possui aplicações como substituir atuais baterias, utilizando a carga como energia auxiliar. Uma vantagem é a baixa temperatura utilizada neste tipo de célula, o que evita problemas de materiais devido à alta temperatura, como a expansão térmica. Outra vantagem é a possibilidade de se utilizar diferentes tipos de álcool, o que facilita o fornecimento de combustível e o manuseio do armazenamento deste. Além dessas vantagens, o combustível pode ser obtido a partir de

fontes renováveis, como o biogás e a biomassa. As dificuldades verificadas são a necessidade de miniaturização da célula, do equilíbrio do eletrocatalisador, além da redução de custos da produção e a durabilidade do material (Corti, Gonzalez, 2014).

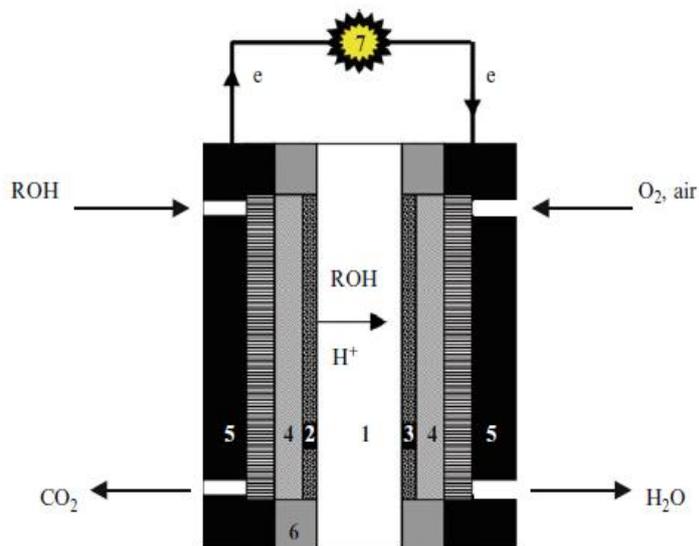


Figura 2.6. Célula combustível DAFC com membrana protônica em operação (Corti, Gonzalez, 2014)

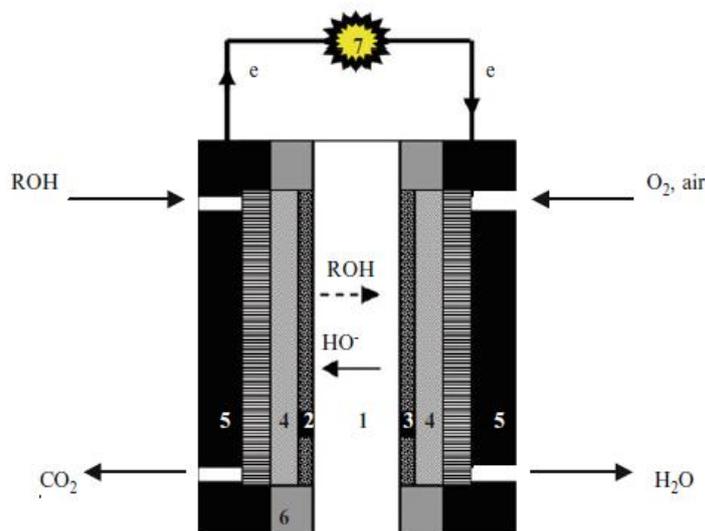


Figura 2.7. Célula combustível DAFC com membrana aniônica em operação (Corti, Gonzalez, 2014)

2.2.2.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)

Na célula a combustível MCFC apresentada na figura 2.8, os íons trióxido de carbono percorrem o eletrólito e entram em contato com os íons de hidrogênio, formando água.

A célula MCFC possui aplicações como a geração distribuída, podendo ser aplicada a companhias distribuidoras de energia. Uma vantagem com relação aos ciclos é a possibilidade de

utilização em ciclos híbridos e com turbina a gás, podendo ser utilizado para a cogeração. Outras vantagens são a alta eficiência e a flexibilidade de combustível. As dificuldades verificadas são o tempo de arranque que é longo, a baixa densidade de potência, além da alta temperatura que causa a corrosão e a degradação de componentes da célula (Illinois Institute of Technology, 2018).

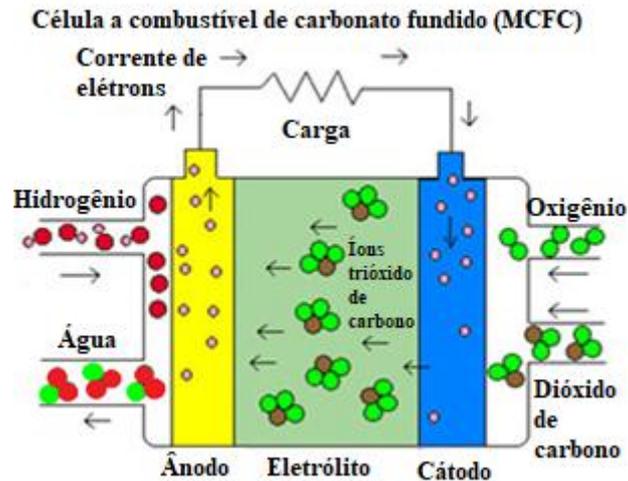


Figura 2.8. Célula combustível MCFC em operação. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2018)

2.2.2.5 Comparativo de tecnologias de células a combustível

No quadro 2.1, são apresentados os tipos de células a combustível mais comumente verificados, membrana polimérica (PEMFC), alcalina (AFC), ácido fosfórico (PAFC), álcool direto (DAFC), carbonato fundido (MCFC) e óxido sólido (SOFC), e suas particularidades.

Pode-se verificar um comparativo entre esses valores para cada um dos tipos de célula a combustível. Para cada um dos tipos de célula, há diferentes aplicações desejadas. Nas células dos tipos PEMFC, PAFC, DAFC e AFC, que são as que operam em baixas temperaturas, os íons hidrogênio (para PEMFC, PAFC e DAFC) e hidroxila (para AFC) são os portadores de carga no eletrólito, enquanto para as células MCFC e SOFC, que são as que operam em altas temperaturas, os portadores de carga são respectivamente os íons carbonato e íons oxigênio (Pereira, 2009).

Quadro 2.1. Comparação das tecnologias de células a combustível (Corti, Gonzalez, 2014, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2018)

Tipo de Célula a Combustível	Eletrólito comumente utilizado	Temperatura de operação	Potência
Membrana Polimérica (PEMFC)	Ácido perfluorosulfônico	< 120 °C	< 1 kW – 100 kW
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potássio aquoso embebido em uma matriz porosa ou membrana de polímero alcalino	< 100 °C	1 – 100 kW
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico embebido em uma matriz porosa ou absorvido em uma membrana polimérica	150 °C – 200 °C	5 – 400 kW, módulo de 100 kW (PAFC líquido) < 10 kW (membrana de polímero)
Álcool Direto (DAFC)	Membrana de troca aniônica ou protônica	< 145 °C	< 390 mW/cm ²
Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonatos de lítio, sódio e / ou potássio fundidos, embebidos em uma matriz porosa	600 °C – 700 °C	300 kW – 3 MW, 300 kW por módulo
Óxido Sólido (SOFC)	Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	500 °C – 1000 °C	1 kW – 2 MW

2.3 ANÁLISE SOBRE A COMPOSIÇÃO DA SOFC

2.3.1 Eletrólito

O eletrólito sólido, que deve ser de um material que seja um condutor iônico e um isolante eletrônico, possui como funções: separar reagentes, forçar a corrente eletrônica a fluir em um circuito externo (impedindo fluxos eletrônicos internamente no eletrólito) e promover a condução de portadores de carga iônicos, sendo essa corrente iônica interna balanceada com a corrente eletrônica do circuito externo (Florio, et al., 2004). Devido aos requisitos necessários, os materiais cerâmicos e poliméricos são utilizados como eletrólitos sólidos (Amado, et al., 2007). Contudo, para uma aplicação

de SOFC, os materiais cerâmicos são os empregados por conta de sua estabilidade em altas temperaturas, diferentemente dos poliméricos que não podem ser utilizados em aplicações de temperatura alta ou intermediária (Amado, et al., 2007).

A depender do material do eletrólito, existem diferentes tipos de estruturas possíveis. Conforme verificado no quadro 2.1, verifica-se que a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), um dos mais utilizados em temperaturas acima de 750 °C (Florio, et al., 2004), é o material mais comumente empregado na aplicação de eletrólito de uma SOFC (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, 2018) devido à condutividade iônica, às propriedades mecânicas do material e à estabilidade nas atmosferas oxidante e redutora (Amado, et al., 2007).

2.3.2 Ânodo

O ânodo de uma célula a combustível é o eletrodo em que entra em contato com o eletrólito e o hidrogênio (combustível). As principais funções do ânodo são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Florio, et al., 2004). Algumas características do ânodo são a alta condutividade eletrônica e porosidade suficiente, com o intuito de auxiliar no transporte de oxigênio para a fase gasosa (Amado, et al., 2007).

O material empregado no ânodo pode ser um metal, usualmente compostos à base de níquel por apresentar propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas adequadas à aplicação (Florio, et al., 2004). Outros metais podem ser aplicados, como cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio, mas apresentam custo superior se comparado com o níquel (Amado, et al., 2007). No caso dos compostos com níquel, é importante a utilização de um composto (“*cermet*”) com o material cerâmico zircônia estabilizada com ítria (YSZ) (Florio, et al., 2004) para evitar problemas relacionados à expansão térmica do níquel, que é consideravelmente mais alta que a da YSZ, e à diminuição na porosidade do eletrodo, devido à possível sinterização do níquel na temperatura de operação de uma SOFC (Amado, et al., 2007).

2.3.3 Cátodo

O cátodo de uma célula a combustível é o eletrodo em que entra em contato com o eletrólito e o ar, que contém oxigênio. As principais funções do cátodo são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Florio, et al., 2004). Assim, a atividade eletrocatalítica é um parâmetro considerável, sendo considerada uma boa medida para a atividade catalítica quando se afere uma taxa de reação superficial constante na troca de isótopos de oxigênio (Ishihara, 2009). A partir disso, foi verificada uma correlação positiva entre esses parâmetros por meio de comparativos entre vários óxidos em termos de coeficiente de difusão

isotópica (Kilner, De Souza, Fullarton, 1996). Um condutor misto (eletrônico e iônico) pode ser um candidato potencial em termos de desempenho do eletrodo (Ishihara, 2009).

Algumas outras características do cátodo são a alta condutividade eletrônica e porosidade suficiente, com o intuito de auxiliar no transporte de oxigênio da fase gasosa (Amado, et al., 2007), como apresentado na figura 2.9, em que o material do cátodo realiza a catálise das moléculas de oxigênio, sendo dissociadas em átomos, carregadas e depois incorporadas ao eletrólito (Ishihara, 2009). Esta reação ocorre mais facilmente em um eletrodo poroso, pois se verifica o limite trifásico (ou TPB como na figura 2.9) entre o material do cátodo, o oxigênio e o material do eletrólito (Fehribach, O'Hayre, 2009), com três possibilidades de caminhos para a reação da equação 2.3: pela superfície do cátodo (figura 2.9a), pelo material do cátodo (figura 2.9b) e pela superfície do eletrólito (figura 2.9c). As características de cada caminho estão listadas a seguir.

No primeiro caso, em que se verifica o caminho da reação pela superfície do cátodo, verifica-se a adsorção do oxigênio na superfície do cátodo, com posterior migração ao longo da superfície do eletrodo em direção ao TPB, seguido por ionização completa e transferência iônica no eletrólito (Fehribach, O'Hayre, 2009). No segundo caso, em que se verifica o caminho da reação pelo material do cátodo, verifica-se a adsorção de espécies de oxigênio na superfície do cátodo, assim como o caminho anterior que ocorre pela superfície. No entanto, para este caso, as espécies de oxigênio são localmente dissociadas, ionizadas e incorporadas ao cátodo. O transporte de íons óxidos prossegue pelo volume deste eletrodo, seguido pela transferência iônica para o eletrólito (Fehribach, O'Hayre, 2009).

No terceiro caso, em que se verifica o caminho da reação pela superfície do eletrólito, verifica-se a adsorção de espécies de oxigênio na superfície do eletrólito com posterior migração ao longo da superfície do eletrólito em direção ao TPB (Fehribach, O'Hayre, 2009). Frequentemente, este último caminho é ignorado em favor do caminho da superfície do eletrodo (figura 2.9a) devido à menor área total da superfície e à condutividade eletrônica extremamente baixa das superfícies eletrolíticas mais relevantes (Fehribach, O'Hayre, 2009).

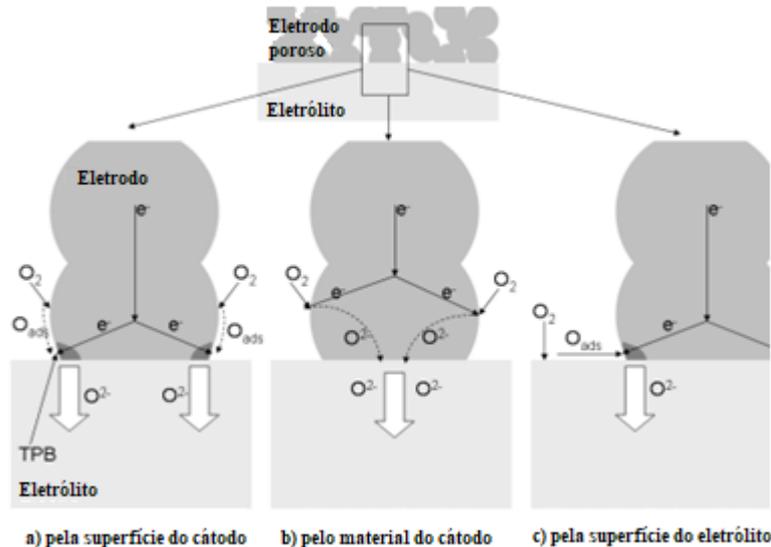


Figura 2.9. Exemplo esquemático de uma reação no cátodo de uma SOFC. Adaptado de Fehribach, O'Hayre (2009)

Os materiais cerâmicos com bastante destaque são os bons condutores de elétrons, sendo que ainda deve apresentar para serem empregados no cátodo de uma SOFC: estabilidade térmica e química durante a operação e fabricação de células, coeficiente de expansão térmica similar aos demais componentes da célula, compatibilidade e reatividade mínima com componentes celulares adjacentes e baixo custo (Koteswararao, et al., 2017).

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) foi o material mais utilizado inicialmente nesta aplicação (De Almeida, 2014), sendo ainda consideravelmente aplicada em SOFC de temperaturas acima de 800 °C (Ishihara, 2009). A ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) oferece atividade eletrocatalítica mais alta que a LSM (Kong, et al., 2009) e uma densidade de potência semelhante à da LSM a uma temperatura operacional de 100 °C (Cheng, et al., 2016). Outros materiais bastante utilizados nesta aplicação são a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC) e a ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto (LSCF) (Hanna, et al., 2014).

2.3.4 Suporte poroso *scaffold* e impregnação

Ao se verificar a figura 2.3, verifica-se que sobre a superfície do eletrólito é importante a presença de materiais condutores que componham o ânodo e o cátodo. O suporte poroso *scaffold* tem como objetivo o aumento da concentração do material catalítico na superfície ativa da célula, sendo também verificável um aumento da superfície por conta da porosidade aberta no eletrodo.

Outra vantagem do desenvolvimento do suporte poroso é melhorar a aderência da interface entre eletrodo e eletrólito, tendo em vista que certos materiais condutores não aderem adequadamente ao eletrólito de YSZ, como ferritas de lantânio e compostos de níquel (Jiang, 2013). Um exemplo verificável nesta interface é apresentado na figura 2.10, em que são apresentadas três condições de

interface entre cátodo e eletrólito (composto de YSZ): um *scaffold* YSZ puro, um *scaffold* composto de 50% de LSF91 e de 50% de YSZ e um *scaffold* LSF91 puro. Verificou-se uma adesão maior quando o material do eletrólito estava presente no cátodo, não possuindo modificações visuais significativas entre o *scaffold* YSZ puro e o *scaffold* composto de 50% de LSF91 e de 50% de YSZ. Já no *scaffold* LSF91 puro verificou-se uma falta de adesão por conta dos materiais distintos entre o eletrólito e o *scaffold*. Assim, é necessária a presença do suporte poroso para não reduzir a eficiência (Cheng, et al., 2017), tornando os eletrodos um composto de suporte poroso e cerâmica condutora.

Ainda, um fator importante para a interface entre eletrólito e suporte poroso é a compatibilidade do material de cada um destes elementos. Conforme apresentado em Jiang (2013), emprega-se o suporte poroso de YSZ com impregnação de Ni no ânodo, que estão aderidos ao eletrólito de YSZ. Esta composição no ânodo possui o objetivo de mitigar impactos negativos do Ni, como listados na seção 2.3.2. Para o cátodo, são verificados *scaffold* de YSZ, bem como céria dopada com gadolínio (GDC) (Jiang, 2013).

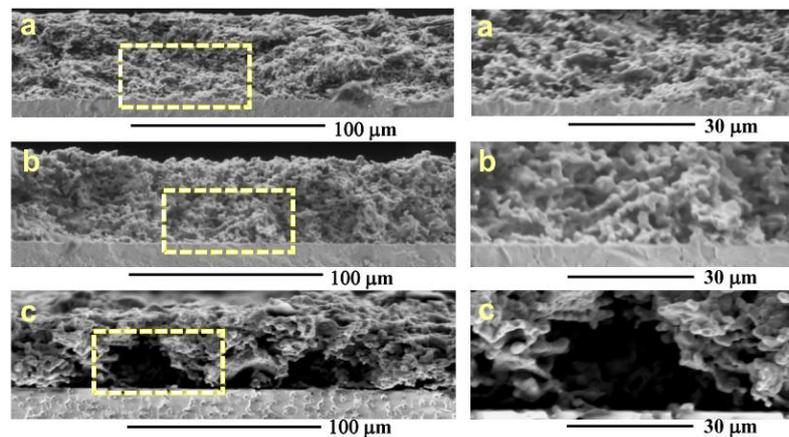


Figura 2.10. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de interface cátodo-eletrólito de *scaffold* YSZ após sinterização (Cheng, et al., 2017). Os dados são apresentados para: (a) um *scaffold* YSZ puro; (b) um *scaffold* composto 50:50 LSF91-YSZ; (c) um *scaffold* LSF91 puro. LSF91 - La 90%, Sr, 10%.

A forma selecionada para a deposição do suporte poroso foi empregando da impregnação apresentado em Rodrigues (2019), pois é possível obter resultados adequados utilizando menos materiais necessários que em Doyle (2017), além de ser de menor custo. Inicialmente, prepara-se uma solução de *slurry* contendo YSZ, etanol, polialquilenoglicol (PAG), polivinil butiral (PVB) e butóxido butiral de polivinila (BBP) nas proporções citadas por Rodrigues (2019) e mantendo com agitação constante. PAG e BBP foram utilizados como plastificantes e PVB como ligante, conforme Doyle (2017). Em seguida, utiliza-se a deposição dessa solução na face do eletrólito com auxílio de um aerógrafo e moldes (Rodrigues, 2019). A seguir, realiza-se a sinterização completa do material, verificando a adesão do suporte poroso ao eletrólito, como apresentado na figura 2.10. Após, pode-se

realizar a impregnação de forma similar ao apresentado em Ruiz-Trejo, et al. (2015), em que uma solução do material catalítico é impregnada com posterior tratamento térmico e resfriamento. Com isso, o material impregnado é aderido à superfície do suporte poroso como um óxido (Ruiz-Trejo, et al., 2015). Essa etapa pode ser repetida por quantas vezes forem necessárias. Na figura 2.11, verifica-se uma forma de geral de impregnação em *scaffold* poroso.

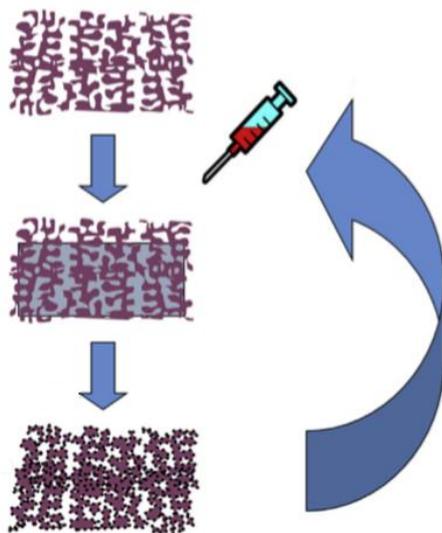


Figura 2.11. Processo de impregnação em *scaffold* poroso. Adaptado de Ruiz-Trejo, et al. (2015)

2.3.4.1 Outros métodos de fabricação do suporte poroso *scaffold*

Em Doyle (2017), inicialmente prepara-se uma solução de *slurry* contendo o material catalítico, óleo de peixe como dispersante, etanol e xileno como solventes, grafite como formador de poros, polialquilenoglicol (PAG) e butóxido butiral de polivinila (BBP) como plastificantes, além de polivinil butiral (PVB) como ligante. Em seguida, utiliza-se da pulverização, ou *sputtering* (Doyle, 2017), para a deposição em fita (*tape casting*) dessa solução na face do eletrólito. A seguir, o material depositado é colocado no vácuo para evitar a formação de bolhas, com posterior secagem e sinterização (Doyle, 2017). Em Doyle (2017), o caso foi analisado no cátodo, sendo utilizado apenas o material LSCF no suporte poroso.

Outra forma de fabricação é empregando a reação de estado sólido por meio da mistura dos óxidos, podendo ser utilizado grafite para a formação de poros. Os óxidos foram misturados utilizando ligantes e um dispersante para a formação de um *slurry* aquoso (Kim, et al., 2002). Conforme Kim, et al. (2002), pode-se fabricar um suporte poroso composto para o ânodo de dois materiais (NiO e YSZ) com 50% de cada material com porosidade adequada empregando uma mistura dos dois materiais com grafite (20% do peso total dos dois materiais), sendo calcinados a 1800 K. No cátodo, utilizou-se uma mistura de LSM e YSZ na proporção 1:1 com tratamento térmico a 1500 K (Kim, et al., 2002).

Ainda, é possível realizar a fabricação do suporte poroso fixando um substrato a um disco rotativo e empregando a técnica de *spin coating*, com a espessura do filme sendo mensurada a partir do controle de velocidade e de tempo de rotação, além da viscosidade da solução, conforme analisado em Chen, Nasrallah, Anderson (1994), em que o substrato é impregnado com solvente que contém as moléculas dissolvidas em um solvente, com posterior rotação em alta velocidade, sendo a maior parte lançada para o lado e secagem da maioria do solvente empregando um fluxo de ar, deixando um filme que contém moléculas na superfície do substrato (Ossila, 2020). Ao final, realiza-se um tratamento térmico a 320 °C e, caso seja necessário, pode-se repetir o processo para obter filmes mais espessos (Chen, Nasrallah, Anderson, 1994).

2.4 MATERIAIS PRESENTES NA SOFC

2.4.1 Material do suporte poroso *scaffold*: zircônia estabilizada com ítria (YSZ)

É verificável que a zircônia pura apresenta uma estrutura cristalina polimórfica, apresentando estrutura: monoclinica, tetragonal e cúbica. A transformação de monoclinica para tetragonal ocorre na temperatura de 1205 °C, enquanto a de tetragonal para cúbica ocorre em 2377 °C (Kisi, 1998). As fases estão apresentadas na figura 2.12.

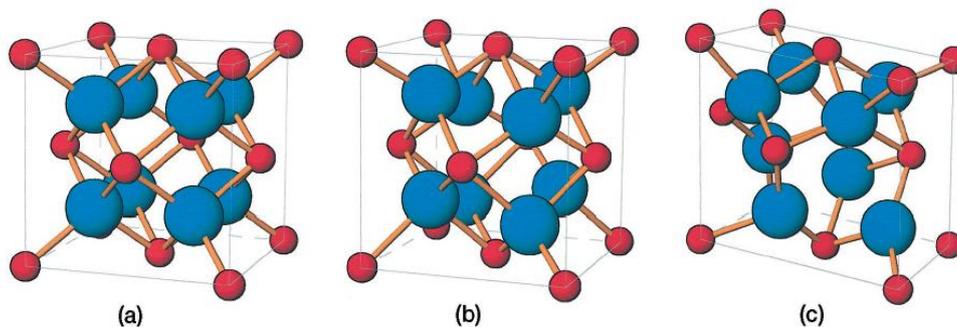


Figura 2.12. Estrutura cristalina polimórfica da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica (Hannick, Kelly, Muddle, 2000)

Com a presença de cerca de 8% de ítria (óxido de ítrio) ou superior, ocorre a presença da fase cúbica fluorita (Florio, et al., 2004) em temperaturas inferiores se comparado com a zircônia pura, além de não se verificar a transição de fase tetragonal para monoclinica, tendo em vista que esta é destrutiva (Kisi, 1998), pois apresenta uma grande tensão de cisalhamento e um grande aumento de volume nesta transformação (Chevalier, et al., 2009). Por este motivo, a zircônia com menos de 8% de ítria é um material que não é estável na faixa de temperatura a ser utilizada em uma célula a combustível. A YSZ com 8 a 10% de ítria apresenta desde a temperatura ambiente uma fase cúbica

que é estável a altas temperaturas (Florio, et al., 2004). Na figura 2.13 está presente o diagrama de fases de zircônia e ítria (Y_2O_3), sendo verificáveis as estruturas cristalinas presentes.

Na forma cúbica, os cátions de óxidos que estabilizam esta forma da zircônia à temperatura ambiente são de menor valência do que o zircônio (Zr) (Kisi, 1998). Para manter o equilíbrio de carga por conta da substituição de Zr^{4+} por Y^{3+} no composto, devem ser formados defeitos (vacâncias intersticiais ou aniônicas), que são responsáveis pela estabilização do composto (Kisi, 1998, Yamamoto, 2000). Na figura 2.14, pode-se verificar a presença das vacâncias para estabilizar o material.

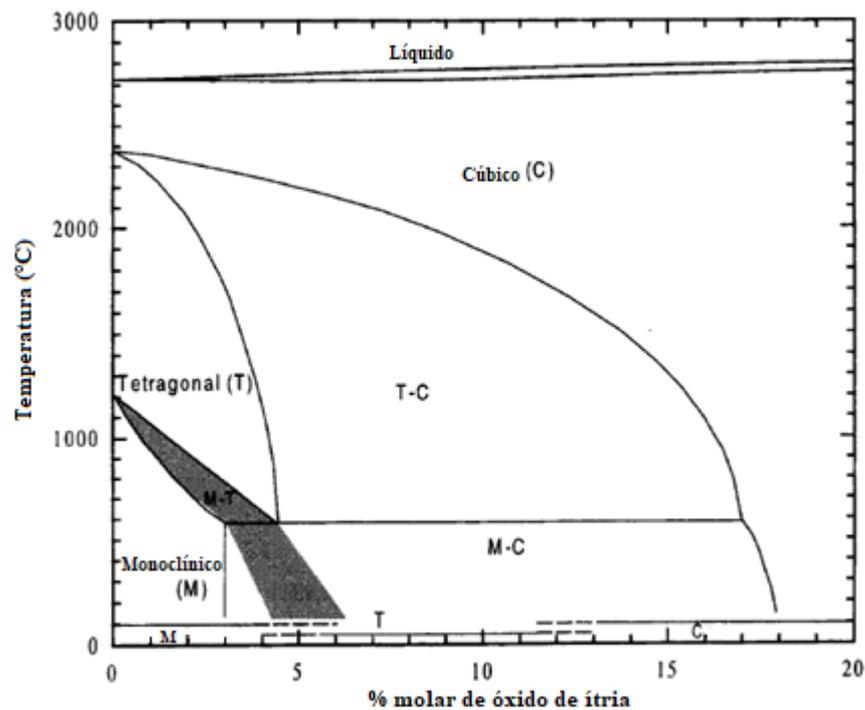


Figura 2.13. Diagrama de fases $Y_2O_3 - ZrO_2$. Adaptado de Kisi (1998)

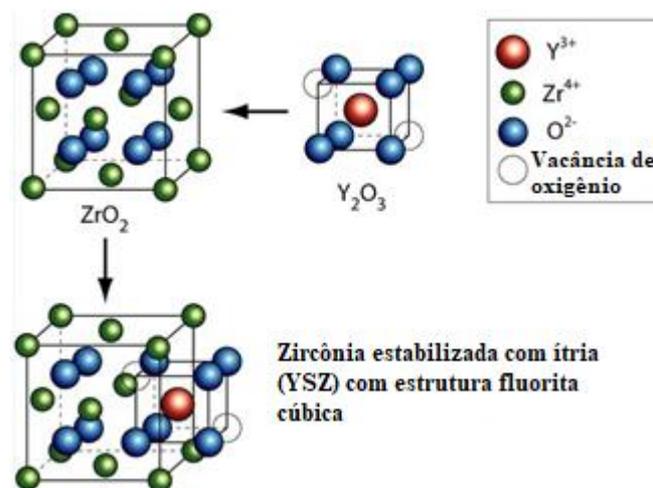


Figura 2.14. Defeitos e/ou vazios de oxigênio gerados na estrutura cristalina do óxido de zircônio para conservar a neutralidade do composto. Adaptado de Cajás (2012)

A presença da zircônia estabilizada com ítria (YSZ) no cátodo é importante, tendo em vista obter melhor conectividade entre os elementos da SOFC em que este material também é utilizado no eletrólito, conforme apresentado na seção 2.3.4 sobre o suporte poroso *scaffold*, garantindo um melhor desempenho da célula a combustível se comparado ao cátodo sem este elemento (Cheng, et al., 2017).

2.4.2 Material impregnado no ânodo: óxido de níquel (NiO)

Os materiais mais apropriados para serem utilizados em ânodo de uma SOFC são os que possuem metais na sua composição, por conta da excelente condutividade eletrônica. Os compostos à base de níquel (Ni) são os mais utilizados nesta aplicação, pois apresentam características como: alta condutibilidade iônica, alta atividade catalítica e baixo custo comercial (Rodrigues, 2019).

A estrutura cristalina verificada no NiO é a romboédrica. No quadro 2.2, estão apresentadas as características para o NiO.

Quadro 2.2. Características do material NiO (Crystallographica, 2004)

Material	Código ICDD	Sistema cristalino	a [Å]	b [Å]	c [Å]
NiO	PDF 44-1159	Romboédrico	2,9552	2,9552	2,9552

2.4.3 Material impregnado no cátodo: ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF)

A LSF possui destaque na aplicação como material de cátodo tendo em vista uma atividade eletrocatalítica mais alta que a LSM (Kong, et al., 2009). Este tipo de material é usualmente dopado para aumentar as vagas de oxigênio e, conseqüentemente, melhorar o transporte de íons de oxigênio (Lakshminarayanan, et al., 2010). A dopagem afeta, neste tipo de material, suas propriedades estruturais, de transporte e elétricas. O íon Sr^{2+} é considerado um dos mais apropriados para este tipo de dopagem nestes materiais, tendo em vista a combinação de uma baixa energia da solução e energias mínimas de ligação que eles oferecem (Taylor, Buckeridge, Catlow, 2017), além de oferecer maior condutividade iônica e menor energia de ativação para o transporte de íons em LaFeO_3 que outros íons, como o Ca^{2+} (Bidrawn, 2008).

A estrutura cristalina verificada nas LSF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$) é a perovskita (ABO_3), que consiste em cátions A nos maiores espaços nas extremidades da estrutura cristalina e cátions B nos espaços dentro do octaedro da rede de oxigênio. Como verificado nas LSF, é possível realizar a substituição desses cátions (íon La^{3+} por Sr^{2+} ; íon Fe^{3+} sem substituição) total ou parcialmente por outros cátions de diferentes valências. Quando a valência geral dos cátions A e B é menor que 6 (como ocorre nas LSF quando Sr^{2+} substitui La^{3+} no composto), uma vacância é formada na rede de oxigênio, resultando na ausência de carga (Boukamp, 2003). Este tipo de estrutura está apresentada na figura 2.15. No quadro

2.3, estão apresentadas as características para a dopagem na proporção estequiométrica de 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e de 100% de Sr^{2+} com relação ao íon La^{3+} dos materiais LSF, além de se verificar o sistema cristalino de cada um destes.

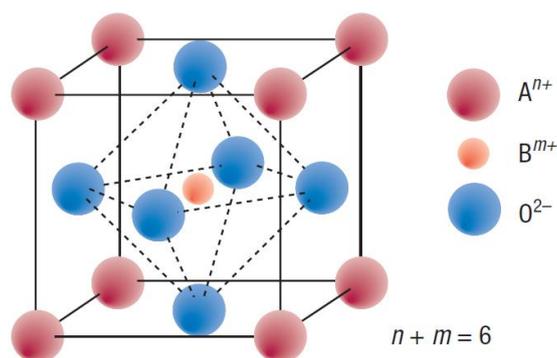


Figura 2.15. Estrutura cristalina perovskita (Boukamp, 2003)

Quadro 2.3. Características de cada material LSF (Crystallographica, 2004)

Material	Código ICDD	Sistema cristalino	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$\text{La}_{1,0}\text{Sr}_{0,0}\text{FeO}_{3-\delta}$	PDF 74-2203	Ortorrômbico	5,553	5,563	7,867
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	PDF 35-1480	Ortorrômbico	5,5320	5,5530	7,8350
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$	PDF 82-1961	Romboédrico	5,5270	5,5270	5,5270
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$	PDF 82-1963	Romboédrico	5,49367	5,49367	5,49367
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{2,97}$	(Filonova, et al., 2005)	Cúbico	3,8734	3,8734	3,8734
$\text{La}_{0,0}\text{Sr}_{1,0}\text{FeO}_{3-\delta}$	PDF 34-638	Cúbico	3,86	3,86	3,86

2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSF)

2.5.1 Obtenção por método Pechini

Este método foi patenteado por Maggio P. Pechini (US 3330697/1967), sendo também é conhecido como processo de mistura líquida, e apresenta considerável versatilidade e praticidade na preparação de materiais (estruturais e funcionais para diferentes formas), além do baixo custo, disponibilidade dos reagentes e menor toxicidade se comparado ao método sol-gel (Dimesso, 2016). Com o passar do tempo, este método foi desenvolvido e estendido à síntese de diferentes materiais, incluindo, por exemplo, materiais catalíticos para aplicação em células a combustível de óxido sólido (Dimesso, 2016). A principal reação ocorre entre citrato e etileno glicol, denominada transesterificação. O sal metálico (por exemplo: um nitrato) é dissolvido em água com esses componentes para formar uma solução precursora homogênea contendo complexos de quelatos de

citrato de metal. A solução é aquecida para iniciar a poliesterificação entre o citrato e o etileno glicol, formando uma rede covalente estendida (Danks, et al., 2016), como apresentado na figura 2.16.

Conforme Soares (2013), o método Pechini tem sido empregado na fabricação de pós ultrafinos, sendo de baixo custo e utilizando temperaturas de calcinação relativamente baixas. Uma vantagem deste método é que a rede covalente, criada a partir da transesterificação (entre ácido cítrico e etileno glicol), impede em grande parte a separação dos íons proveniente dos nitratos e os distribui ao longo dela, possibilitando uma composição mais uniforme (Soares, 2013). A limitação do método de Pechini ocorre na falta de controle morfológico e de tamanho, pois os cátions metálicos ficam presos no gel de polímero, reduzindo a capacidade de crescer formas controladas (Dimesso, 2016).

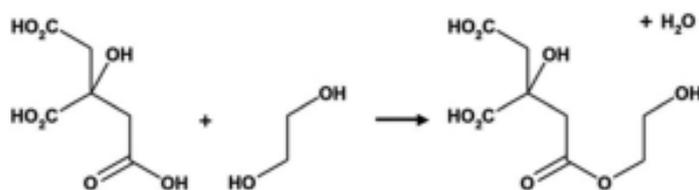


Figura 2.16. Reação entre ácido cítrico e etileno glicol (Danks, et al., 2016)

2.5.2 Precipitação controlada

O processo de precipitação controlada tem sido utilizado para a preparação de pós, inclusive de tamanho nanométrico, com uma variedade de óxidos metálicos usando sais inorgânicos como precursores (Rockenberger, Scher, Alivisatos, 1999), além de ser um método relativamente simples (Babou-Kammoe, et al., 2011).

Neste método, utiliza-se uma solução líquida homogênea que contém um sal solúvel do cátion de interesse, com o objetivo de obter de um precipitado sólido cristalino, parcialmente cristalino ou amorfo (Campanati, et al., 2003), sendo empregado para obter grandes quantidades de pós de cerâmica com propriedades reproduzíveis para uso como produtos industriais (Rodríguez-Paéz, et al., 2001). Segundo Babou-Kammoe, et al. (2011), existem vários estudos sobre o processo de precipitação na literatura e foi demonstrado que as características das partículas, como morfologia e tamanho, podem variar bastante no processo.

2.5.3 Combustão

A síntese por meio de combustão é um processo econômico e também energeticamente eficiente, sendo empregado para a síntese de uma ampla variedade de materiais e em diversas áreas, como nas de catálise e de materiais eletrônicos (Kumar, et al., 2015). Para o método de combustão, utilizam-se reações exotérmicas entre combustível orgânico e nitratos metálicos (Wain-Martin, et al., 2017). Esta síntese pode ser efetivamente utilizada para a preparação de perovskitas multielementares,

pois esse método permite a mistura de cátions metálicos diferentes na estrutura cristalina dos produtos (Varma, et al., 2016). A mistura precursora (composta por água, nitratos metálicos e um combustível) desidrata-se (Muñoz, 2013). O calor fornecido pela própria reação garante a cristalização e formação de pós em curto período de tempo com elevada pureza (Cicillini, 2006). A reação pode ser iniciada em um forno tipo mufla ou em uma chapa de aquecimento (Muñoz, 2013).

Este método pode fornecer energia suficiente para evaporar impurezas voláteis, além da calcinação completa dos produtos, produzindo, em uma única etapa, pós óxidos nanoestruturados e homogêneos puros com propriedades microestruturais apropriadas (Wain-Martin, et al., 2017) em um curto período de tempo (de aproximadamente 30 minutos) (Kumar, et al., 2015). Apesar disso, os dados referentes à microestrutura do produto que se forma diretamente durante a combustão são limitados nesse tipo de síntese, sendo os resultados microestruturais usualmente apresentados apenas após tratamento térmico (Varma, et al., 2016). Outra desvantagem que se verifica neste método é um alto nível de porosidade do material (Feng, Moore, Wirth, 1992).

2.5.4 Reação de estado sólido

Na reação de estado sólido, há a mistura de óxidos ou carbonatos de metal, sendo de particular importância a qualidade desta mistura de mistura, além do tamanho das partículas dos pós que a compõe (Ivanov, 2012). Estes materiais são misturados estequiometricamente até obter-se uma mistura homogênea. A mistura é aquecida a uma temperatura elevada por um período entre 1 a 3 horas, em um processo denominado calcinação, que favorece a eliminação de voláteis e a reação dos óxidos correspondentes (Muñoz, 2013), ocorrendo uma interdifusão dos cátions com uma taxa cinética lenta devido à difusão em estado sólido dos íons (Ivanov, 2012).

Após a calcinação, as partículas obtidas são conduzidas a um moinho de bolas de alumina e ou zircônia, para redução do tamanho de partículas. O período de moagem pode variar de 8 a 12 horas, conduzindo a partículas com tamanhos inferiores a 1µm. (Muñoz, 2013). Na figura 2.17 é apresentado um exemplo de moagem com bolas.

Este método é amplamente utilizado, pois é simples, relativamente barato e leva a resultados aceitáveis, mas pode apresentar algumas desvantagens ao longo do processo como: comportamento inadequado da amostra na sinterização, não uniformidade de tamanho e forma das partículas, falta de reprodutibilidade, caráter multifásico e perda de estequiometria (Ivanov, 2012).

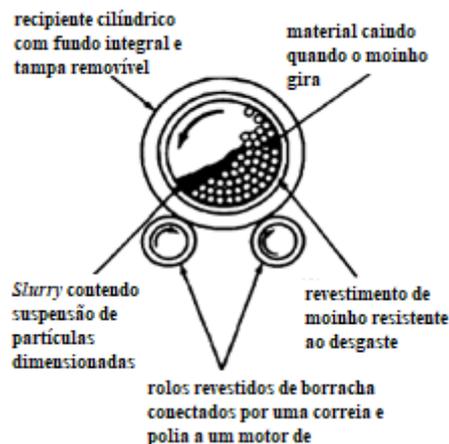


Figura 2.17. Moagem com bolas. Adaptado de Richerson (1992)

2.5.5 Sol-gel

Neste método, a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas verifica-se a partir da solução em que ocorre a transformação de precursores líquidos para uma suspensão coloidal (sol) e enfim, uma estrutura de rede (gel) (Danks, et al., 2016). Este tipo de método pode ser aplicado para fabricar materiais cerâmicos em uma ampla variedade de formas: pós ultrafinos, revestimentos de filmes finos, fibras, monólitos, membranas microporosas ou aerogéis altamente porosos (Rhee, Nam, Park, 2006).

Uma vantagem do método sol-gel é que as partículas fazem parte de uma estrutura de gel, podendo crescer formas mais controladas que as do método de Pechini (Dimesso, 2016) com excelente controle da microestrutura (Rhee, Nam, Park, 2006). Este método apresenta desvantagens se comparado ao Pechini como: o alto custo, indisponibilidade dos reagentes, alta toxicidade e rápida taxa de hidrólise, o que dificulta o controle da homogeneidade de diferentes componentes durante procedimentos experimentais (Dimesso, 2016).

2.6 TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO USADAS NESTE TRABALHO

Para a obtenção do material até a caracterização deste, são necessários testes a serem realizados nas amostras. Para obter o material cristalino, é necessário realizar análises térmicas, como calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica termogravimétrica (ATG). Após a obtenção deste material cristalino, os testes a serem realizados são a difratometria de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para se realizar a caracterização do material.

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

Na ATG, também conhecida como termogravimetria, verificam-se mudanças de massa como consequência da interação com a atmosfera a partir da variação de temperatura, notando-se vaporização, constatando perda de massa da amostra (emissão de vapor), e decomposição, constatando ganho de massa (fixação de gás) (Illinois Institute of Technology, 2019). Conforme verificado na figura 2.18, a ATG é capaz de medir a massa da amostra ao longo do teste por meio da utilização de uma balança. Assim, é possível por ATG aferir a massa inicial da amostra e verificar a variação de massa ao longo da faixa de temperatura com referência à massa inicial, sendo utilizado um termopar conectando a amostra ao equipamento que realiza a gravação dos dados.

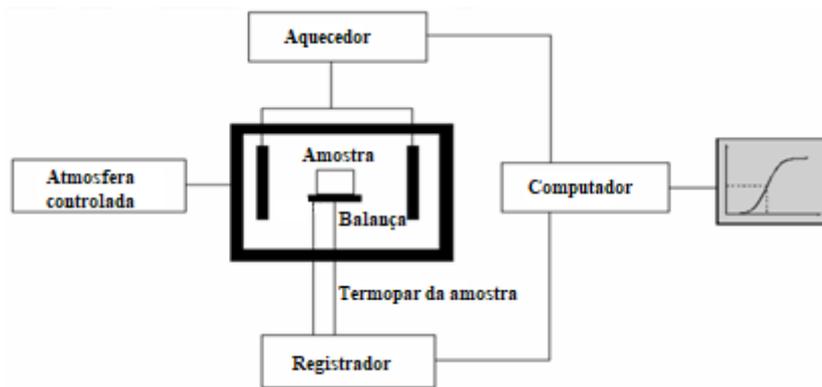


Figura 2.18. Exemplo de teste de uma amostra utilizando a técnica de ATG. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2019)

A ATD mede a diferença de temperatura entre uma amostra e uma referência (um material termicamente inerte) como uma função do tempo ou da temperatura, quando eles passam por varredura de temperatura em uma atmosfera controlada, sendo possível detectar e realizar uma análise qualitativa de qualquer transformação (processos físicos ou químicos) ocorrida na amostra para todas as categorias de materiais (Illinois Institute of Technology, 2019). Conforme verificado na figura 2.19, a ATD necessita de uma amostra e um material inerte a ser utilizado como referência, sendo utilizados termopares distintos conectando os elementos do sistema (amostra e material inerte) ao equipamento que realiza a gravação dos dados. A técnica é empregada para verificar reações e alterações de fase que envolvem absorção (endotérmicas) ou emissão (exotérmicas) de calor quando a amostra é aquecida (Jose Chirayil, et al., 2017). Outras modificações relacionados à amostra também são identificáveis, como possíveis movimentações ou distorções da amostra (e também do cadinho) (Tarasov, 2012). Alterações no sistema que não estejam diretamente relacionadas à amostra também são identificáveis, como alterações da atmosfera controlada, choques mecânicos e picos de energia (Tarasov, 2012).

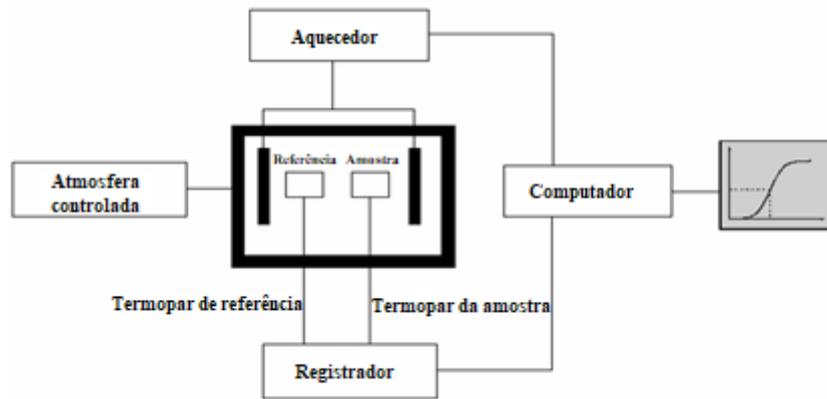


Figura 2.19. Exemplo de teste de uma amostra utilizando a técnica de ATD. Adaptado de Illinois Institute of Technology (2019)

2.6.2 Difratometria de raios X (DRX)

A difração de raios X é um ensaio qualitativo, não destrutivo e ocorre em um difratômetro, equipamento composto por um tubo de raios-X, um porta-amostras, em que a amostra é posicionada, e um detector de raios-X. O porta-amostras gira em uma faixa angular com ângulo 2θ [°] com velocidade [°/min] e passo [°] previamente definidos. A amostra, durante o teste, recebe o feixe de raios-X originado no tubo de raios catódicos, sendo os resultados (feixe difratado conforme lei de Bragg) analisados por meio do detector conforme o porta amostras gira por meio de um goniômetro. Com estes resultados, é possível criar um gráfico denominado difratograma de raios X, em que se verificam valores próximos de zero em todo gráfico para materiais cristalinos, com exceção de determinados ângulos em que se verificam picos (Cullity, 1978). Nestes picos ocorrem maiores intensidades recebidas pelo detector ao longo da faixa angular analisada. Na figura 2.20 há um exemplo de um difratograma de um cristal.

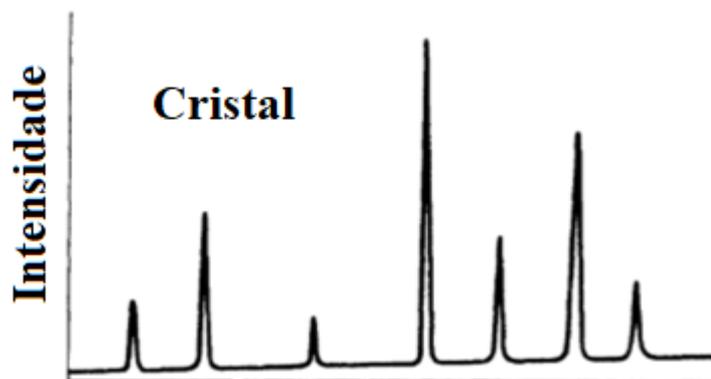


Figura 2.20. Difratograma de um cristal. Adaptado de Cullity (1978)

A equação de Scherrer, apresentada na equação 2.5, é empregada para estimar o tamanho de cristalito de cristais muito pequenos a partir da largura medida (δ) de suas curvas de difração, sendo verificado que este valor aumenta à medida que o tamanho do cristalito diminui (Cullity, 1978). Na equação de Scherrer é possível obter o tamanho médio de cristalito (D) por meio de uma relação entre uma constante de proporcionalidade (K), o comprimento de onda de raios-X (λ), o alargamento aferido à meia altura do pico em radianos (δ) e o cosseno do ângulo de difração (θ). Esta largura δ da curva de difração é calculada por meio da conversão do alargamento aferido à meia altura do pico em graus (δ') para radianos (equação 2.6). Na figura 2.21 há um esquemático do parâmetro de alargamento à meia altura do pico.

$$D = \frac{K\lambda}{\delta \cos(\theta)} \quad (2.5)$$

$$\delta = \frac{\delta' 2\pi}{360} \quad (2.6)$$

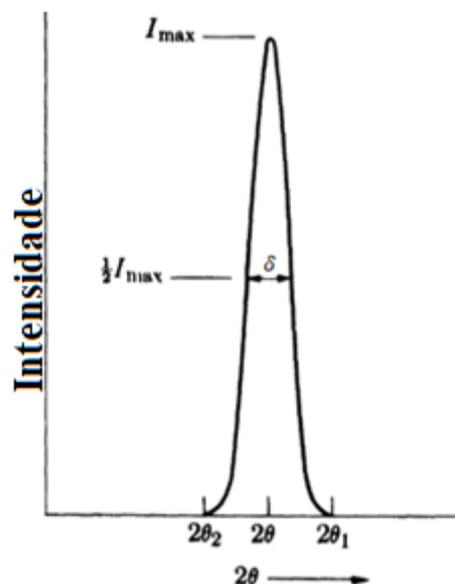


Figura 2.21. Esquemático do parâmetro de alargamento à meia altura do pico a ser analisado pela equação de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito. Adaptado de Cullity (1978)

2.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Além dos testes previamente citados, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) também auxilia a caracterização do material, sendo possível verificar o tamanho médio de partículas por meio de imagens obtidas via MET, conforme apresentado no exemplo da figura 2.22, em que está apresentado o tamanho médio de partícula por meio de histograma, além das partículas analisadas.

A MET é empregada em amostras bastante finas posicionadas em telas apropriadas para este tipo de teste. As telas com as amostras em sua superfície são posicionadas em um porta-amostra, que

fica em uma região com vácuo constante (10^{-5} Pa), exceto quando ocorrem reparos (Williams, Barry Carter, 2009). Um canhão de elétrons, em conjunto com lentes projetoras e aberturas, cria um feixe de elétrons paralelo que atinge a amostra, sendo necessária a interação deste feixe com a amostra, atravessando-a. Após atravessar a amostra, o feixe alcança inicialmente a lente objetiva, em seguida as demais lentes, com o intuito de se ampliar a imagem, e finalmente o detector de elétrons, em que ocorre a formação da imagem, podendo o operador realizar uma visualização direta desta imagem em uma tela por meio de lente ocular ou de maneira indireta por meio do computador (Gross, 2014). Esta imagem pode ser alterada em alguns parâmetros, como por exemplo, o contraste. Na figura 2.23 está apresentada uma mesma imagem de uma policristalina de bismuto com suas respectivas diferenças ao se utilizar do campo claro, que inclui o feixe direto de elétrons e ressalta cada partícula na figura, e do campo escuro, que deixa de incluir o feixe direto de elétrons e ressalta o contorno das partículas na figura.

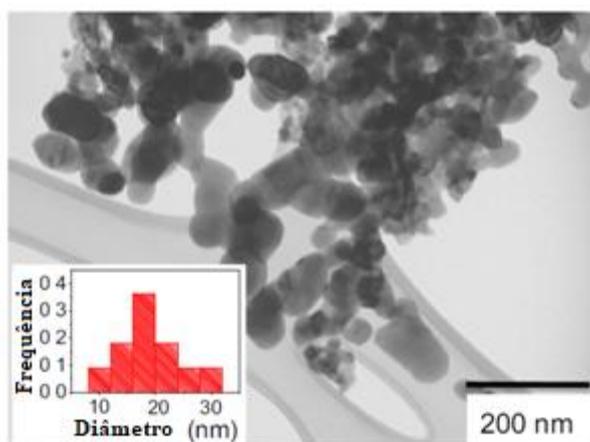


Figura 2.22. Imagem obtida via MET de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ calcinada a 700°C com respectivo histograma para cálculo do tamanho médio de partícula. Adaptado de Andrade, et al. (2014)

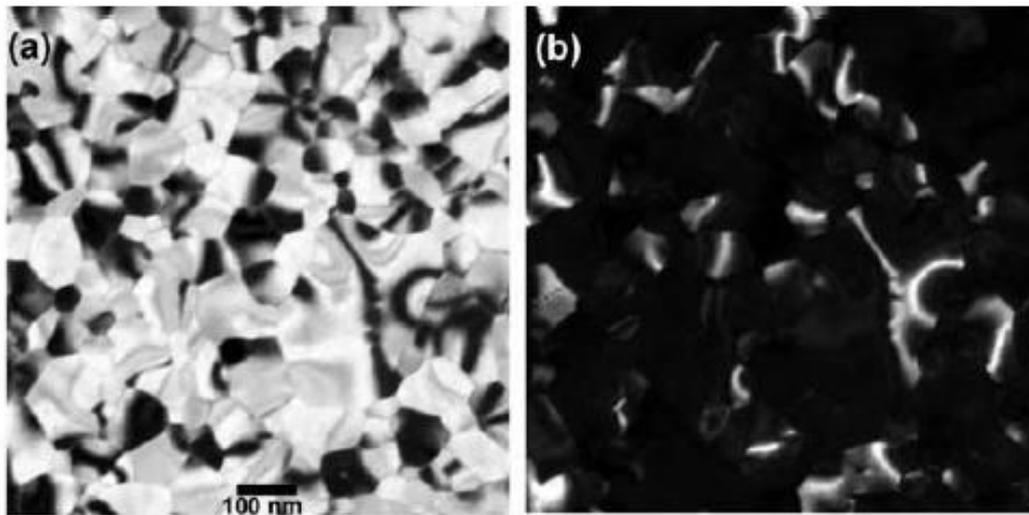


Figura 2.23. (a) Imagem MET de campo claro de uma película fina policristalina de bismuto, incluindo contornos de curvatura que aparecem escuros. (b) imagem de campo escuro da mesma área; Contornos aparecem brilhantes. Cortesia de Marek Malac, Instituto Nacional de Nanotecnologia, Canadá. (Egerton, 2005)

2.6.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) é empregada em casos mais específicos que a MET, como na obtenção de imagens com uma escala menor para verificar dimensões quase atômicas (Williams, Barry Carter, 2009). Podem ser verificados os microdomínios nas amostras, com possibilidade de sobreposição de planos obtendo padrões de Moiré e verificando a relação entre o tipo de padrão e suas redes constituintes (Williams, Barry Carter, 2009), como o verificado na figura 2.24.

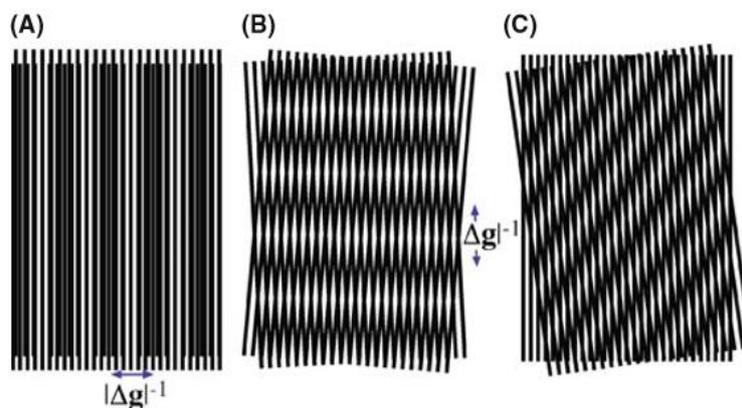


Figura 2.24. (A) Padrão de Moiré translacional; (B) Padrão de Moiré rotacional; (C) Padrão de Moiré misto (Williams, Barry Carter, 2009)

Além disso, a HRTEM também é utilizada para detectar a distância interplanar por meio da técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED) (Egerton, 2005). Na técnica de SAED, verifica-se que os elétrons elasticamente espalhados ao passar pela amostra, de certo material cristalino, difratam formando um padrão, o padrão de difração de área selecionada (SADP). A regularidade do espaçamento dos núcleos atômicos resulta em uma redistribuição da dependência angular da probabilidade de espalhamento, em comparação com aquela obtida de um único átomo. Em vez de uma distribuição angular contínua, a dispersão é concentrada em picos agudos, conhecidos como picos de Bragg, que ocorrem em ângulos de dispersão (2θ) para planos atômicos de uma orientação particular (Egerton, 2005).

Esta distribuição angular de espalhamento pode ser exibida em uma imagem na tela do HRTEM, conforme apresentado na figura 2.25, empregando o padrão SADP. Na figura 2.25c é verificado o padrão obtido de um material policristalino, consistindo em anéis concêntricos, centrados em um ponto central brilhante que representa os elétrons não fraturados. Cada anel corresponde a planos atômicos de orientação diferente e espaçamento interplanar diferente d entre os anéis (Williams, Barry Carter, 2009).

Já na figura 2.25d é verificado o padrão obtido de um cristalito, correspondendo a planos atômicos de orientação diferente e espaçamento interplanar diferente d entre os pontos. A técnica utilizada para este tipo de resultado, assim como na figura 2.25c, é o padrão SADP. Contudo neste caso, deve-se utilizar *nanobeam diffraction* (NBD), com o intuito de se analisar apenas um cristalito.

Conforme Egerton (2005), para um material cujo parâmetro de rede é conhecido (como por exemplo, na difração de raios X), os espaçamentos d esperados podem ser calculados, usando a condições adicionais específicas de cada sistema cristalino. Um exemplo possível ocorre em estruturas CFC, em que h , k e l devem ser todos ímpares ou tudo igual. Portanto, os primeiros anéis no padrão de difração de um metal CFC policristalino correspondem a, por exemplo: (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) (Egerton, 2005).

Sabendo os valores das arestas da célula cristalina, o espaçamento d para cada anel pode ser calculado utilizando o seu ângulo de dispersão de elétrons θ (obtido da equação 2.8). Pela equação 2.7, um valor de L pode ser deduzido para cada anel e estes valores individuais foram calculados para dar um valor mais preciso do comprimento da câmera (Egerton, 2005). Conhecendo L , pode-se utilizar a equação 2.7 e depois a equação 2.8 para fornecer uma lista dos espaçamentos interplanares d representados no padrão de difração de elétrons registrado de um material desconhecido (Egerton, 2005).

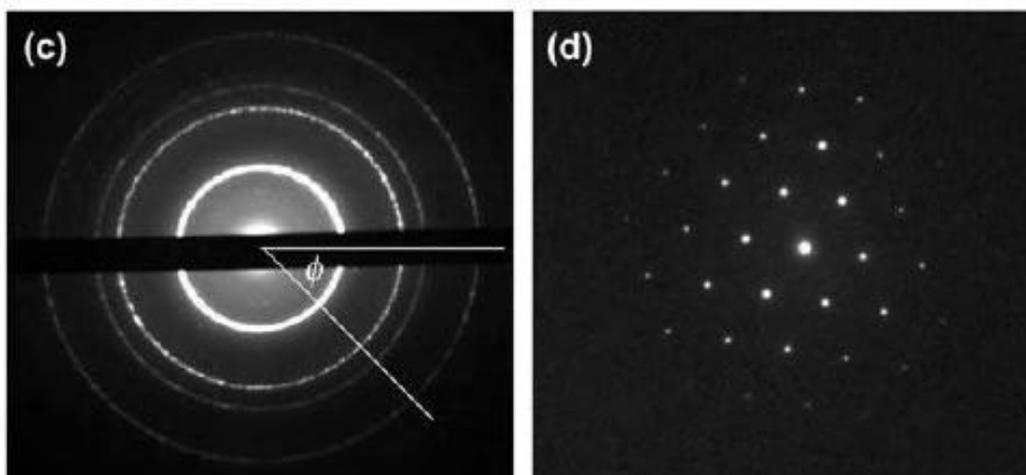


Figura 2.25. (c) padrão de difração do anel obtido a partir de muitos cristalitos; para fins de registro, o ponto de difração central (0,0,0) foi mascarado por um fio. (d) Padrão de difração de ponto registrado a partir de um único cristalito de Bi, cujo eixo de cristal trigonal era paralelo ao feixe incidente.

Cortesia de Marek Malac, Instituto Nacional de Nanotecnologia, Canadá. (Egerton, 2005)

$$R = L \tan \theta \quad (2.7)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

2.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é empregada em amostras com a finalidade de se verificar a superfície destas. Em amostras não metálicas, necessita-se realizar a metalização da superfície com o intuito de se aumentar a condutividade para melhor interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. Os materiais empregados na metalização de superfícies de amostras podem ser diferentes elementos metálicos, como o ouro (Au), ou ainda ligas metálicas, como o ouro branco (liga de ouro e paládio) (Gross, 2014). As amostras são posicionadas em um porta-amostra, que fica em uma região com pressão sendo considerado vácuo (10^{-4} Pa) (Dedavid, 2007) com o intuito de se evitar a colisão de moléculas de ar com elétrons provenientes do feixe de elétrons (Gross, 2014). Um canhão de elétrons, em conjunto com lentes eletrônicas e aberturas, cria o feixe de elétrons previamente citado que atinge a amostra, sendo necessária a interação deste feixe com a superfície da amostra, que reflete elétrons secundários (Gross, 2014) após difração para alcançar o detector de elétrons, em que ocorre a formação da imagem, sendo possível alterar alguns parâmetros, como por exemplo, o foco.

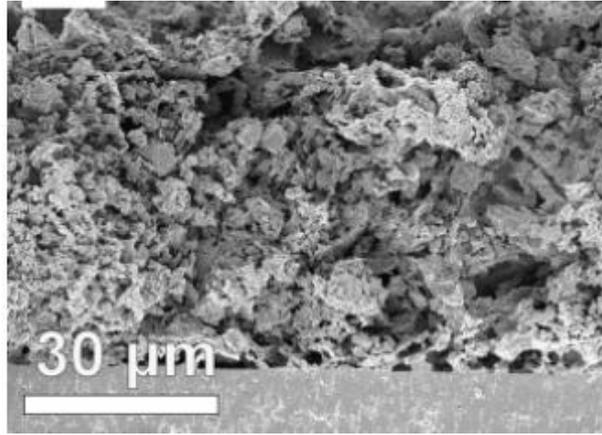


Figura 2.26. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de YSZ *scaffold* poroso (Küngas, et al., 2011)

2.6.5 Espectros de impedância eletroquímica (EIS)

No espectro de impedância, a amostra é submetida a um campo elétrico alternado com frequência variável e pequena amplitude, conforme apresentados respectivamente pela equação 2.9 e 2.10. O material da amostra responde a este sinal com uma corrente elétrica, conforme apresentado na equação 2.11. Conforme a equação 2.12, verifica-se a impedância da amostra (Barsoukov, Macdonald, 2005).

$$f = \omega / 2 \pi \quad (2.9)$$

$$V(\omega) = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.10)$$

$$I(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (2.11)$$

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m(t)}{I_m(t)} e^{-i\theta} \quad (2.12)$$

Utilizando a equação de Euler para representar a impedância nos planos real e complexo, verifica-se a equação 2.13. Também se verificam respectivamente a parte real, a parte complexa e o ângulo de fase nas equações 2.14 a 2.16 (Barsoukov, Macdonald, 2005). Quando o ângulo de fase é $n \pi / 2$ para n pares, o valor da impedância é completamente real, sendo apenas resistivo, enquanto o ângulo de fase sendo $n \pi / 2$ para n ímpares, o valor da impedância é completamente imaginário, sendo apenas capacitivo (Macdonald, Brachman, 1956).

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.13)$$

$$Z' = R[Z] = Z \cos(\theta) \quad (2.14)$$

$$Z'' = I[Z] = Z \sin(\theta) \quad (2.15)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.16)$$

Na figura 2.27, é possível aferir a impedância, considerando os planos real e complexo. Neste tipo de gráfico, que é conhecido como gráfico de Nyquist, cada ponto corresponde à impedância, que

ocorre em uma frequência específica. A espectroscopia de impedância eletroquímica ocorre em uma célula eletroquímica, que consiste em uma combinação em série de resistências e capacitores. Na figura 2.28, é possível verificar a célula eletroquímica mais básica, em que a resistência empregada é a do eletrólito, medida em ohms (Ω), e o capacitor, usualmente de dupla camada (DLC), cuja capacitância é comumente medida em nanofarads (nF) (Sousa, 2013). Já na figura 2.29 é possível verificar o espectro de impedância eletroquímica de Nyquist para a célula analisada em Fan, Zhang, Han (2017).

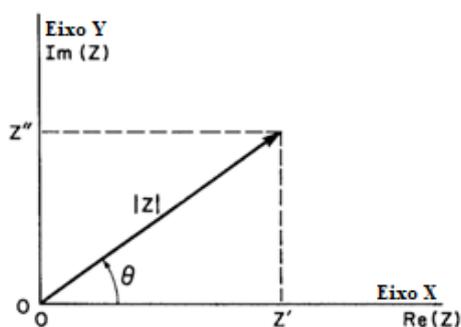


Figura 2.27. Impedância Z representada nos planos real e complexo. Adaptado de Barsoukov, Macdonald (2005)

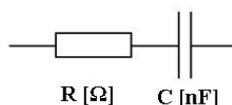


Figura 2.28. Célula eletroquímica básica. Adaptado de Sousa (2013)

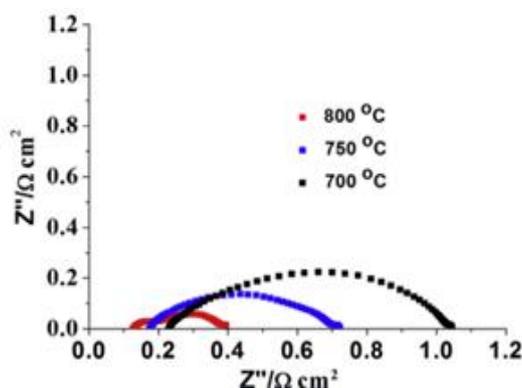


Figura 2.29. Espectros de impedância eletroquímica de Nyquist (EIS) em OCV e temperaturas variadas entre 700 e 800 °C para células SOFC de configuração Ni-YSZ/YSZ/LSF-YSZ (Fan, Zhang, Han, 2017)

2.6.6 Microanálise eletrônica por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e por comprimento de onda dispersivo (WDS)

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra que foi bombardeada por um feixe de elétrons. Os raios-X característicos, conforme verificado na seção 2.6.1.3, são específicos para cada material presente na amostra, podendo a partir do padrão obtido identificar o elemento que está emitindo a radiação (Dedavid, 2007). A emissão da radiação característica pode ser detectada pelas técnicas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e por comprimento de onda dispersivo (WDS). Em um microscópio eletrônico pode-se utilizar ambas as técnicas, desde que estejam acoplados detectores de raios-X apropriados para as técnicas de EDS e WDS. Na EDS, utiliza-se um detector por dispersão de energia, enquanto na WDS, utiliza-se um detector por dispersão em comprimento de onda. No quadro 2.4, está apresentado um comparativo entre as técnicas EDS e WDS. No quadro 2.4, ZAF indica os parâmetros Z (número atômico), A (probabilidade de absorção) e F (fluorescência de raios-X secundária).

Quadro 2.4. Comparativo EDS e WDS (Dedavid, 2007)

	WDS	EDS
Elementos detectáveis	Z > 4	Z > 11
Concentração mínima [ppm]	220 – 750	1000
Volume mínimo da amostra		10 ⁸ nm
Massa mínima		10 ⁻¹⁸ g
Resolução	10 eV	150 eV
Profundidade da amostra	-	> 500 nm
Precisão quantitativa relativa	-	1 – 10% (utilizando ZAF)

Na técnica de EDS considera-se que o aumento de energia (E) está relacionado pela condição de frequência de Bohr, conforme apresentado na equação 2.17, onde h ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) é a constante de Planck. A frequência eletromagnética (ν), presente na equação 2.17, pode ser calculada por meio da equação 2.18, em que λ é o comprimento de onda em metros e CV ($CV = 2,998 \cdot 10^8$ m/s) é a constante da velocidade da luz no vácuo. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, sendo possível analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (Dedavid, 2007). Um exemplo de EDS é o verificado na figura 2.30, sendo possível identificar os picos para cada elemento analisado que está presente na amostra.

$$E = h\nu \quad (2.17)$$

$$\lambda \cdot v = CV \quad (2.18)$$

No caso do WDS, considera-se a separação dos raios-X que é obtida por difração dos fótons incidentes característicos dos elementos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons do canhão do microscópio eletrônico (Dedavid, 2007). Na lei de Bragg, presente na equação 2.8, verifica-se a relação entre o comprimento de onda de raios-X (λ) com o ângulo crítico de incidência do feixe (θ). Na equação 2.8 ainda estão presentes os termos n , que é um número inteiro, e d , que é o espaçamento interplanar da família de planos difratados.

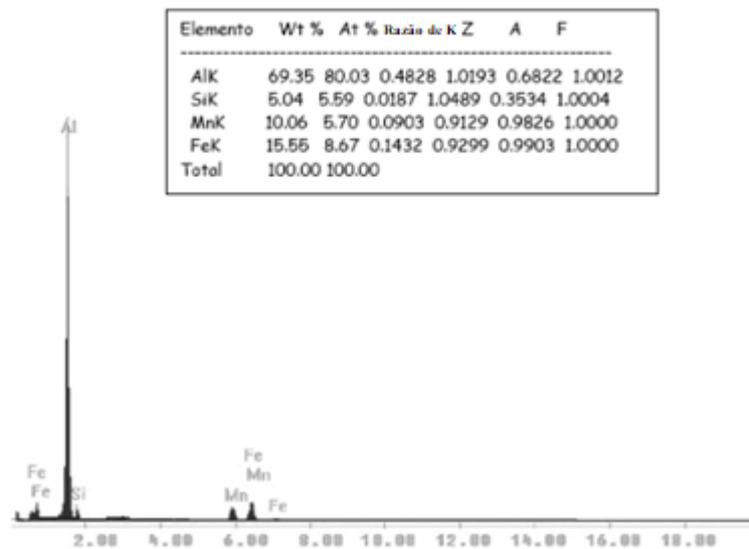


Figura 2.30. Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados. Adaptado de Dedavid (2007)

2.6.7 Massa específica pelo método de Arquimedes

O cálculo da massa específica é bastante importante para verificar o material e sua porosidade. Este cálculo ao se utilizar a equação de massa por volume dificulta a obtenção de um resultado mais preciso, tendo em vista a possibilidade de porosidade do material. Utilizando o método de Arquimedes, pode-se verificar a massa específica aparente de um monólito poroso (ρ_C^P) pela equação 2.19, assim como a massa específica real de um monólito poroso (ρ_R^P) pela equação 2.20 (Roman, Gutierrez-Zorrilla, 1985). Empregando este teste, pode-se verificar a massa específica do material utilizando apenas valores de massa do monólito poroso em diferentes condições e conhecendo a massa específica do líquido empregado no teste. Com isso, facilita-se a obtenção de um resultado mais preciso utilizando apenas uma balança analítica para a obtenção das massas do monólito. Conhecendo a massa específica teórica do material (ρ_t), é possível verificar a porosidade aberta, fechada e total pelas equações 2.21 a 2.23 (Sun, et al., 2013).

$$\rho_C^P = \frac{m_S^P}{(m_U^P - m_{AP}^P)} \rho_L \quad (2.19)$$

$$\rho_R^P = \frac{m_S^P}{(m_S^P - m_{AP}^P)} \rho_L \quad (2.20)$$

$$\text{Porosidade Aberta} = 1 - \frac{\rho_C^P}{\rho_R^P} [\%] \quad (2.21)$$

$$\text{Porosidade Total} = 1 - \frac{\rho_C^P}{\rho_t} [\%] \quad (2.22)$$

$$\text{Porosidade Fechada} = \text{Porosidade Total} - \text{Porosidade Aberta} \quad (2.23)$$

Na equação 2.19 verifica-se que m_S^P é a massa do monólito poroso seco, m_U^P é a massa do monólito poroso com poros preenchidos de líquido, m_{AP}^P é a massa aparente do monólito poroso imerso no líquido e ρ_L é a massa específica do líquido. Ao se empregar água como líquido para se realizar esta análise no monólito poroso, deve-se verificar a massa específica para a temperatura no momento da análise, conforme apresentado no quadro 2.5.

Quadro 2.5. Massa específica da água em função da temperatura (Marsh, 1987)

Temperatura da água [°C]	Massa específica da água [g/mL]	Temperatura da água [°C]	Massa específica da água [g/mL]	Temperatura da água [°C]	Massa específica da água [g/mL]
0,0	0,999843	10,0	0,999702	20,0	0,998206
1,0	0,999902	11,0	0,999607	21,0	0,997995
2,0	0,999943	12,0	0,999500	22,0	0,997773
3,0	0,999967	13,0	0,999379	23,0	0,997541
4,0	0,999975	14,0	0,999246	24,0	0,997299
5,0	0,999967	15,0	0,999102	25,0	0,997048
6,0	0,999943	16,0	0,998945	26,0	0,996787
7,0	0,999904	17,0	0,998777	27,0	0,996517
8,0	0,999851	18,0	0,998598	28,0	0,996237
9,0	0,999783	19,0	0,998407	29,0	0,995949
				30,0	0,995651

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NO CÁTODO

Os materiais selecionados para o eletrodo que mantém contato com o oxigênio são a ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF). Em Fan, Zhang, Han (2017) verificou-se que a LSF possui melhor condução eletrônica e iônica do que a manganita de lantânio dopada com estrôncio. Assim, o cátodo será um compósito de LSF com zircônia estabilizada com 10% concentrado de terras raras (Z10-Pch) (Muñoz, 2013).

3.2 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO E DO SUPORTE POROSO: ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM CONCENTRADO DE TERRAS RARAS (ReSZ)

Para a obtenção de ReSZ, utilizou-se a metodologia apresentada por Muñoz (2013) para obter zircônia estabilizada na fase cúbica (amostra Z10-Pch) considerando que esta amostra foi a que apresentou o melhor comportamento elétrico dentre as amostras estudadas (Anexo I). Este material selecionado possui 90% de óxido de zircônio e 10% de um concentrado de terras raras rico em ítrio (~76%).

3.3 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DO ÂNODO: ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO)

Para obtenção de NiO, utilizou-se a metodologia proposta por Rodrigues (2019) apresentada no anexo II. Foi selecionada dentre as amostras em estudo a amostra tratada termicamente a 400 °C por apresentar boa cristalinidade e tamanho de partícula de $14,01 \pm 0,27$ nm.

3.4 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DO CÁTODO: FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSF)

Para a obtenção de LSF, foi utilizado o método dos precursores poliméricos (Pechini), em que se baseia na dissolução de sais em uma solução de ácido cítrico (SPLAB, P. A.) e etileno glicol (SPLAB, P. A.), sendo a proporção em massa molar de 1:4. Os sais precursores empregados para se obter as LSF nas proporções estequiométricas desejadas foram: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$). Para a correção do pH, utilizou-se hidróxido de amônio para se obter pH igual a 9, conforme descrito por Muñoz (2010). O processo descrito está apresentado na figura 3.1 para a obtenção do pré-calcinado. No quadro 3.1 são apresentadas as quantidades de cada material precursor para a fabricação de 2 g de LSF de estequiometria $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, considerando $X = 0\%$, 20% , 40% , 60% , 80% e 100% , onde o

estrôncio (Sr^{2+}) substitui o lantânio. A partir da obtenção deste material pré-calcinado, foi possível obter o material cristalino utilizando variação de temperatura.

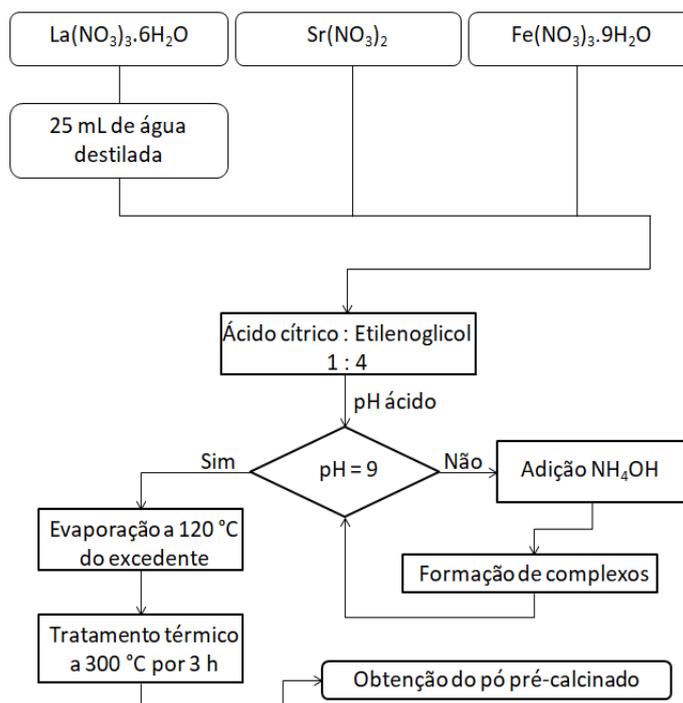


Figura 3.1. Fluxograma da obtenção do pó amorfo de LSF

Quadro 3.1. Material precursor necessário para a fabricação de 2 g de LSF

Material precursor	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$					
	X = 0,0	X = 0,2	X = 0,4	X = 0,6	X = 0,8	X = 1,0
Nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	3,5676 g	2,9800 g	2,3381 g	1,6342 g	0,8586 g	0,0000 g
Nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	3,3285 g	3,4754 g	3,6358 g	3,8117 g	4,0055 g	4,2201 g
Nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)	0,0000 g	0,3641 g	0,7618 g	1,1980 g	1,6786 g	2,2107 g
Ácido cítrico	12,0077 g					
Etileno glicol	13,9291 mL					

3.5 OBTENÇÃO DE MATERIAL CRISTALINO

Para se obter um material cristalino, inicialmente realizou-se moagem mecânica durante quinze minutos em moinho de atrição em meio líquido (etanol). Passado este tempo se procedeu a evaporação do etanol a 75 °C em chapa de agitação com posterior desagregação em almofariz de ágata e peneiramento (abertura da malha de 0,045 mm). Retirou-se a quantidade suficiente (cerca de 10 mg) de cada amostra para serem analisadas via análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) a fim de obter a temperatura de calcinação adequada para cada amostra. Realizou-se o tratamento térmico a fim de eliminar o material orgânico, próprio do método de síntese, para cada amostra em sua

própria temperatura de calcinação. Foi necessário fazer moagem após o tratamento térmico (por uma hora) para quebrar possíveis aglomerados presentes no material particulado. Finalmente, depois de peneirado o material, procedeu-se a caracterização por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na figura 3.2 é apresentado um fluxograma em que se verifica o passo a passo para a obtenção do material cristalino.

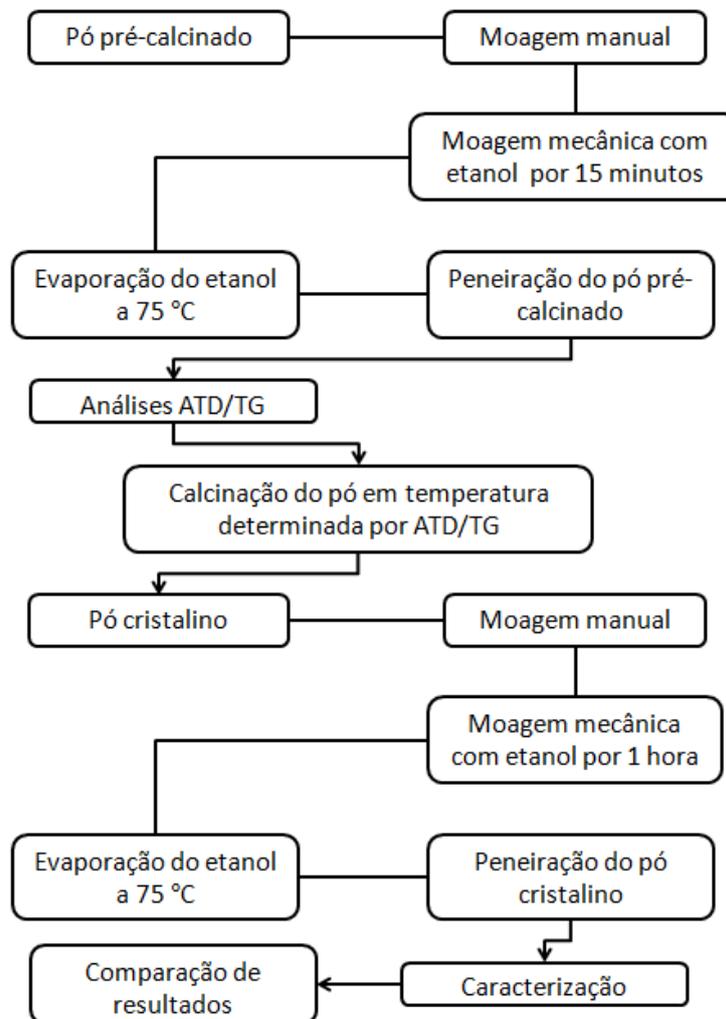


Figura 3.2. Fluxograma da obtenção do pó cristalino

3.6 FABRICAÇÃO DO ELETRÓLITO

A fabricação do eletrólito foi realizada utilizando matriz metálica e uma prensa hidráulica manual de 15 toneladas (Ribeiro Equipamentos) para a compactação do pó Z10-Pch, conforme apresentado na figura 3.3. Os moldes utilizados (material de aço SAE 1045) para a prensagem foram: o superior (com ressalto maior de 10 mm de diâmetro: peça 1 nas figuras 3.3 a 3.5), o intermediário (com diâmetro interno de 10 mm: peça 2 nas figuras 3.3 a 3.5) e o inferior (com ressalto menor de 10 mm de diâmetro: peça 3 nas figuras 3.3 a 3.5), nas posições indicadas na figura 3.3. Utilizou-se uma pressão de 187 MPa para a obtenção de um eletrólito de aproximadamente 10 mm de diâmetro. E

utilizou-se cerca de 0,3 gramas para a prensagem de cada eletrólito e óleo mineral como lubrificante entre os moldes metálicos.

Após a obtenção do eletrólito prensado, necessita-se removê-lo do molde. Inicialmente, colocou-se o conjunto com a superfície superior da peça 1 em contato com a superfície inferior da prensa. A seguir, conforme apresentado na figura 3.5, foi retirado o molde inferior (peça 3) do conjunto, colocando-se um molde metálico (com diâmetro interno superior a 1 cm: peça 4 na figura 3.5) sobre o molde intermediário, sendo novamente aplicada uma carga com auxílio da prensa (até que não seja possível visualizar o ressalto da peça 1 no espaço entre as peças 1 e 2) para remover o eletrólito do conjunto.

Depois de finalizada a prensagem do material Z10-Pch, realizou-se um tratamento térmico a 1000 °C por duas horas como pré-sinterização, com o intuito de evitar a quebra do eletrólito durante o processo de deposição do suporte, incluindo manuseio para colocação no molde. Os eletrólitos permaneceram dentro do forno até o resfriamento a temperatura ambiente. O forno utilizado foi tipo mufla presente no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade de Brasília campus Gama (FGA).



Figura 3.3. Prensagem do material Z10-Pch



Figura 3.4. Moldes metálicos para prensagem de eletrólito de 1 cm de diâmetro

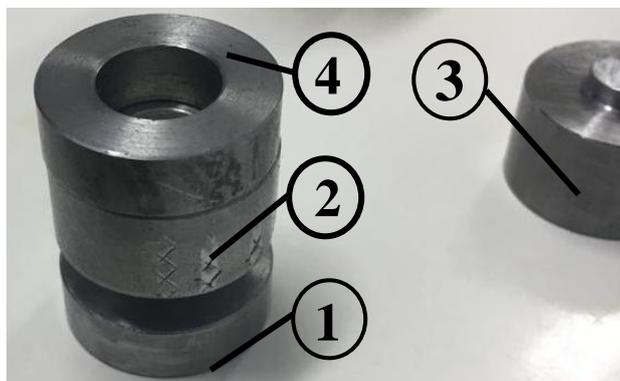


Figura 3.5. Configuração dos moldes metálicos para remover eletrólito de 1 cm de diâmetro

3.7 FABRICAÇÃO DE CORPOS DE PROVA DE LSF

A fabricação de corpos de prova para cada composição foi realizada utilizando matriz metálica (material de aço SAE 1045) de aproximadamente 4 mm de diâmetro, conforme apresentado na figura 3.6. Foi usada uma prensa manual (187 MPa) para a prensagem do pó. Utilizou-se cerca de 0,03 gramas para a prensagem de cada corpo de prova. O procedimento da prensagem foi similar ao detalhado na seção 3.6.



Figura 3.6. Moldes metálicos para prensagem de corpo de prova de 4 mm de diâmetro

3.8 FABRICAÇÃO DO SUPORTE POROSO PARA ÂNODO E CÁTODO

Para a fabricação do suporte poroso, inicialmente utilizou-se uma mistura *slurry* composta por Z10-Pch pré-calcinado (alto teor de material orgânico utilizado como formador de poros) e etanol, além de ligantes e plastificantes. Utilizou-se a mesma composição do suporte poroso para ambos os eletrodos: ânodo e cátodo. Na figura 3.7 é apresentado um fluxograma com o passo a passo para a obtenção da mistura *slurry* e conseqüentemente o suporte poroso. Utilizou-se como material ligante o polivinil butiral (PVB) (Sigma-Aldrich), além do polialquilenol glicol (PAG) (Lubrificantes Grease) e butil benzil ftalato (BBP) (Sigma-Aldrich, 98%) como plastificantes. Esses três materiais foram

colocados na mistura *slurry* em 4,35% da massa de ReSZ e seguido por uma moagem de alta energia por 20 minutos.

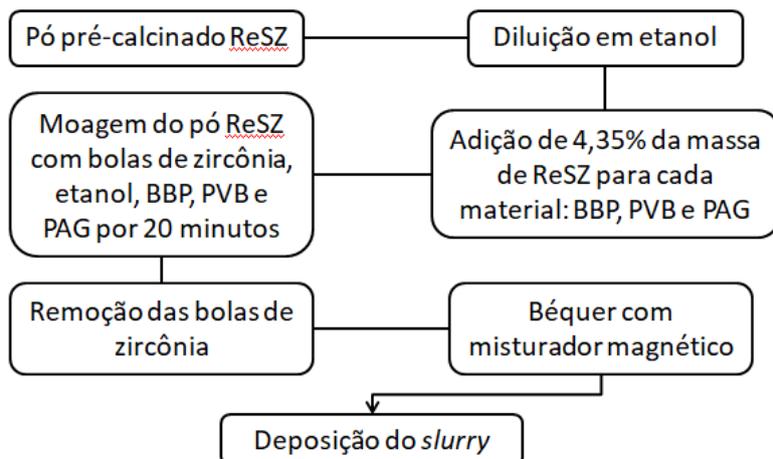


Figura 3.7. Fluxograma de fabricação da mistura *slurry*

Em seguida, a mistura *slurry*, apresentada na figura 3.8, foi colocada em um béquer com um misturador magnético sobre um agitador magnético com rotação de cerca de 500 rpm com o intuito de se evitar a deposição de qualquer material. Foi retirado cerca de 25 mL da mistura e posteriormente colocado no reservatório de um aerógrafo. Utilizou-se o aerógrafo, conforme apresentado na figura 3.9, para realizar a deposição do *slurry* no eletrólito. Para ser possível a deposição do *slurry* no eletrólito, utilizou-se um molde plástico posicionado na superfície do eletrólito. Para o ânodo e o cátodo, este molde possui um furo de 6 mm de diâmetro interno com espessura de 1 mm.

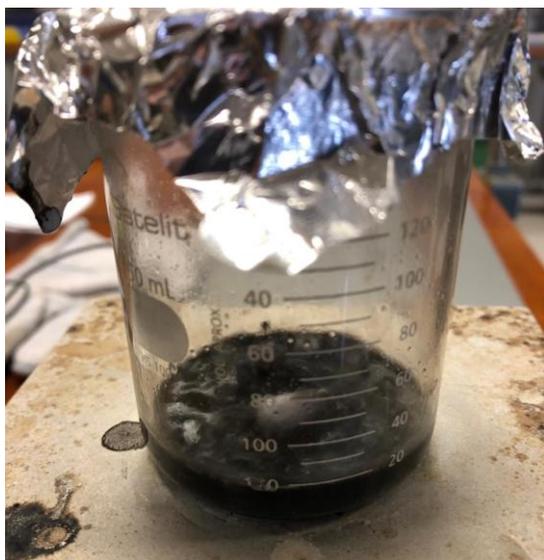


Figura 3.8. Mistura *slurry*



Figura 3.9. Deposição da mistura *slurry* no eletrólito

Na figura 3.10 (a e b) pode-se verificar o posicionamento do eletrólito com o molde antes e depois da deposição da mistura *slurry*. Foi necessário colocar um suporte de cada vez (ânodo e cátodo) com ajuda de tratamento térmico intermediário a 1230 °C. O molde não foi retirado para realização do tratamento térmico, como se pode verificar na figura 3.11. Em seguida, repetiu-se o procedimento de deposição no outro lado do eletrólito com a mistura *slurry* para a deposição do suporte poroso. Após este segundo procedimento, o eletrólito, com o suporte poroso dos dois lados, foi sinterizado em forno Nabertherm a 1500 °C por duas horas.



Figura 3.10. Eletrólito posicionado no molde antes (a) e depois (b) da deposição do suporte poroso



Figura 3.11. Eletrólito com suporte poroso depositado antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 1500 °C

3.9 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

3.9.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

Para as análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), utilizou-se como parâmetros a faixa de temperatura da ambiente até 800 °C, velocidade de aquecimento de 10 °C por minuto, atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL/min, além de se utilizar um cadinho de platina. O equipamento utilizado para estas análises foi o analisador térmico Shimadzu DTG-60H. As amostras foram analisadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

3.9.2 Difração de raios-X (DRX)

Para a difratometria de raios-X (DRX), utilizou-se como parâmetros a faixa 2θ de 20° a 80° , incremento (step) de $0,02^\circ$ e velocidade de 2 graus por minuto. O equipamento utilizado para estas análises foi o aparelho Rigaku Ultima IV com radiação de Cu $K\alpha$ com tensão nominal de tubo de 35 kV e corrente nominal de tubo de 15 mA. As amostras foram analisadas no Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília localizado no campus Darcy Ribeiro. Utilizou-se o software Crystallographica (2004) para a interpretação dos difratogramas e para a identificação dos materiais LSF 100:0, LSF 80:20, LSF 60:40, LSF 40:60, LSF 0:100 e impurezas presentes nas amostras após o tratamento térmico de calcinação. No caso da amostra LSF 20:80, utilizou-se como referência o material $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{2,97}$ analisado em Filonova, et al. (2005), tendo em vista que $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ não consta no banco de dados de Crystallographica (2004). Complementarmente, foi empregado Crystallographica (2004) para a identificação das impurezas presente nesta amostra após este tratamento térmico.

3.9.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Previamente às análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), as amostras foram preparadas com o intuito de se verificar uma melhor dispersão das partículas, com conseqüente redução de aglomeração destas. Inicialmente, as amostras foram diluídas em meio líquido (etanol), sendo a seguir empregado o ultrassom por quinze minutos. Utilizou-se uma micropipeta para colher uma gota da amostra diluída a ser depositada em uma tela que foi colocada no microscópio eletrônico de transmissão para a análise. Esperou-se um dia para garantir que todo o etanol foi evaporado.

Para a análise empregando MET, utilizou-se campo claro e como escala de visualização de 50 nm a 200 nm, dependendo de cada amostra e da qualidade da imagem. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico modelo JEM-1011 da JEOL. As amostras foram analisadas no laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília localizado no campus Darcy Ribeiro. Com as imagens obtidas, mediu-se o diâmetro médio de Feret ($D_{\text{médio}}$) das partículas com a utilização do software ImageJ 1.52a. A fórmula para o cálculo está apresentada na equação 3.1, em que " D_{menor} " é o diâmetro menor indicado em vermelho na figura 3.12, enquanto " D_{maior} " é o diâmetro maior indicado em azul na mesma figura. O contorno da partícula foi destacado em amarelo com o objetivo de se facilitar a observação do tamanho de partícula. Foram aferidos 45 diâmetros médios de Feret por imagem analisada com o intuito de se obter uma quantidade significativa de dados a ser observado.

$$D_{\text{médio}} = \frac{D_{\text{maior}} + D_{\text{menor}}}{2} \quad (3.1)$$

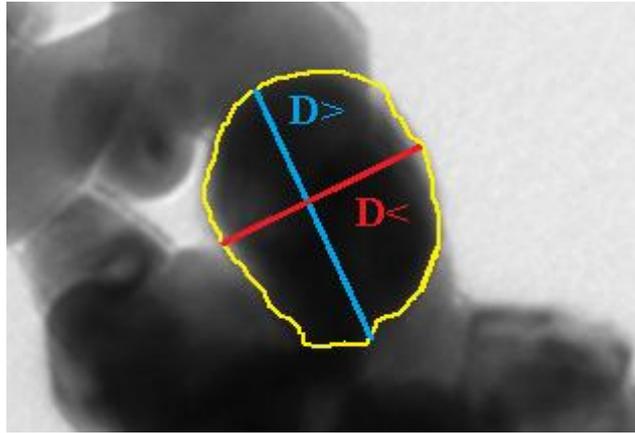


Figura 3.12. Diâmetro médio de Feret

3.9.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Com o intuito de se analisar o padrão de difração das amostras selecionadas, utilizou-se a HRTEM com o intuito de se obter as distâncias interplanares e a fase cristalina da amostra, por meio do padrão de difração de elétrons (SAED). O equipamento utilizado foi o JEOL, modelo JEM-2100, sendo este teste realizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG). Foram utilizados como referência os materiais apresentados em Crystallographica (2004). Para cada material foram listados cada plano cristalográfico, calculando-se a partir da estrutura cristalina (a decidir entre as equações 2.2 a 2.8) o valor da distância interplanar em Angstroms (Å), comparando este valor com o valor de referência. Por fim, aferiu-se com o auxílio do software ImageJ o valor do diâmetro das circunferências concêntricas na imagem SAED, sendo possível calcular o valor da distância interplanar. Este cálculo tem o objetivo de comparar os valores com os de referência com o intuito de se identificar os planos cristalográficos.

3.10 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.10.1 Rampas de sinterização da ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF), da zircônia estabilizada (ReSZ) e do óxido de Níquel (NiO)

Para sinterizar as amostras de LSF o patamar de sinterização foi de 1150 °C (Morán-Ruiz, et al., 2014) por duas horas com taxa de aquecimento empregada até o patamar de sinterização de 5 °C/min. Já para as amostras de ReSZ, na rampa de sinterização foram aplicados quatro patamares: 500, 1000, 1650 e 1500 °C. A amostra foi mantida em cada patamar por 5 minutos, com exceção do quarto patamar (patamar de sinterização) que foi duas horas. O aquecimento até a temperatura do primeiro patamar (500 °C) ocorreu com velocidade de 3 °C/min, tendo a necessidade de se separar de maneira gradativa a estrutura plástica em torno do eletrólito. Como o eletrólito já havia sido

previamente pré-sinterizado à 1000 °C, o aquecimento até a temperatura do segundo patamar ocorreu até essa temperatura com velocidade de 10 °C/min. O aquecimento até a temperatura do terceiro patamar ocorreu com velocidade de 3 °C/min, sendo posteriormente reduzida a temperatura em 10 °C/min até 1500 °C, patamar de sinterização (quarto patamar), sendo mantido nesta temperatura por 2 horas. Enfim, resfriou-se a amostra até a temperatura ambiente.

Na figura 3.13 está apresentado o posicionamento padrão adotado para a sinterização de LSF, enquanto na figura 3.14 está apresentado o posicionamento padrão adotado para a sinterização de ReSZ que foi utilizado no forno Nabertherm P310 do Laboratório de Ensaio de Materiais e Tratamentos Térmicos. Nas figuras 3.15 e 3.16 estão apresentadas respectivamente a rampa de sinterização utilizada para LSF e ReSZ.

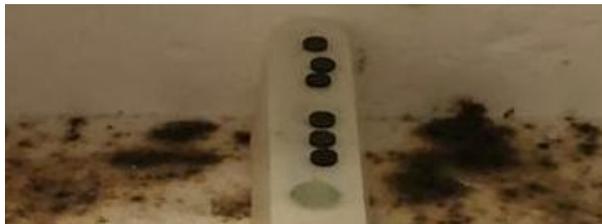


Figura 3.13. Amostras de LSF posicionadas sobre superfície de alumina



Figura 3.14. Amostras de ReSZ posicionadas sobre superfície de alumina

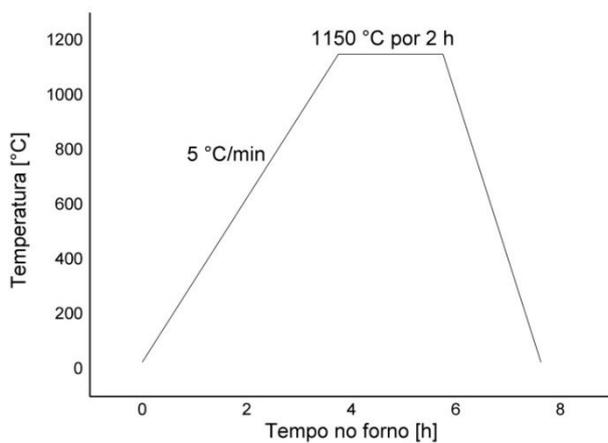


Figura 3.15. Rampa de sinterização de LSF a 1150 °C

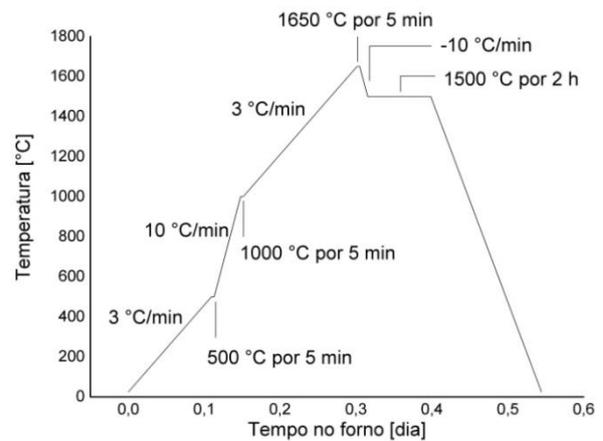


Figura 3.16. Rampa de sinterização de ReSZ a 1500 °C

Para as amostras com NiO, o patamar empregado foi de 400 °C por quatro horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Este tratamento foi necessário apenas após impregnação no suporte poroso *scaffold* do ânodo da SOFC. Na figura 3.17 está apresentada a rampa utilizada para o tratamento térmico do NiO.

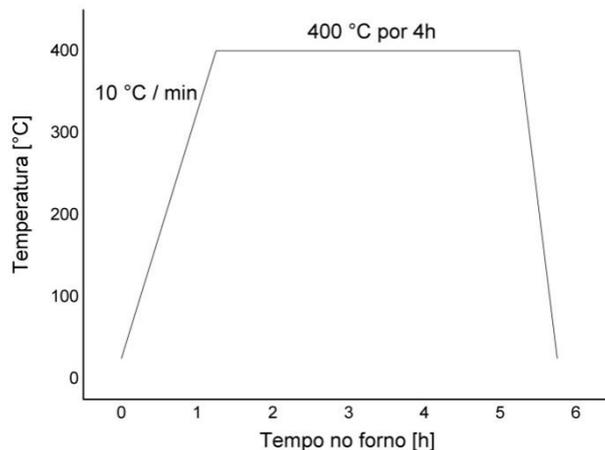


Figura 3.17. Rampa utilizada em tratamento térmico de NiO

3.11 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

3.11.1 Difração de raios X (DRX)

Para a DRX, utilizou-se procedimento similar ao descrito para a caracterização do material particulado na seção 3.9.2, sendo a faixa 2θ de 20° a 80° , incremento (step) de $0,02^\circ$ e velocidade de 2 graus por minuto.

3.11.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a MEV, utilizou-se como escala de visualização de $1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$, dependendo de cada amostra e da qualidade da imagem. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico modelo JSM-7000F da JEOL. As amostras tiveram a superfície metalizada, conforme apresentado na figura 3.18, e foram analisadas no laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília localizado no campus Darcy Ribeiro. Com as imagens obtidas, mediu-se o diâmetro médio de Feret ($D_{\text{médio}}$) dos grãos, conforme equação 3.1, com a utilização do software ImageJ 1.52a. Por apresentar uma grande quantidade de grãos em cada imagem, foram aferidos 100 diâmetros médios de Feret por imagem analisada com o intuito de se obter uma quantidade significativa de dados a ser observado.



Figura 3.18. Amostras de LSF metalizadas para MEV

O MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser da Universidade de Brasília (UnB) também foi utilizado, tendo em vista que este equipamento (JEOL, modelo JSM-7100F) é equipado com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) (equipamento JEOL, modelo JED-2300 Analysis Station Plus), sendo possível determinar os elementos presentes nas amostras analisadas após a sinterização, inclusive empregando colorimetria.

3.11.3 Espectroscopia de Impedância (EIS)

Para EIS, as amostras foram previamente lixadas e tiveram a superfície metalizada, conforme apresentado na figura 3.19, e foram analisadas no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) do Departamento Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, tendo em vista que neste laboratório está presente um analisador de impedância. Utilizando o analisador de impedância do LaMaV de marca Solartron modelo SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer na faixa de frequência de 10 MHz a 1 mHz, aplicando uma amplitude de tensão de 100 a 300 mV em uma faixa de temperatura de 30 a 180 °C, a depender da amostra analisada. A temperatura foi controlada usando o sistema de controle de temperatura Novocontrol Technologies. Essas medições foram tiradas de amostras polidas pulverizadas a ouro em ambos os lados paralelos para garantir o contato elétrico. O software utilizado para cada medição foi o Smart v3.3.1. As amostras tinham cerca de $0,74 \pm 0,12$ mm de espessura e tinham uma área de contato de eletrodo de 8,99 a 14,93 mm². Os resultados obtidos foram ajustados utilizando o software ZView 3.4e, por meio de um circuito equivalente apropriado.



Figura 3.19. Dispositivo para colocar amostra metalizada para EIS

3.11.4 Massa específica aparente usando o método de Arquimedes

Para aferir as massas específicas de LSF após a sinterização, empregou-se o teste da massa específica pelo método de Arquimedes. Este teste consistiu, inicialmente, de se verificar a massa seca do corpo de prova (m_c^p) na balança analítica. Em seguida, utilizou-se um suporte, apresentado na figura 3.20, com o intuito de se verificar a massa imersa do corpo de prova (m_{AP}^p). Na figura 3.20 verifica-se um exemplo dessa aferição em que apenas é considerado a massa aparente do monólito. Após as duas medições prévias, retira-se o suporte e seca-se a superfície do monólito com cuidado. Em seguida, afere-se a massa úmida do corpo de prova (m_U).

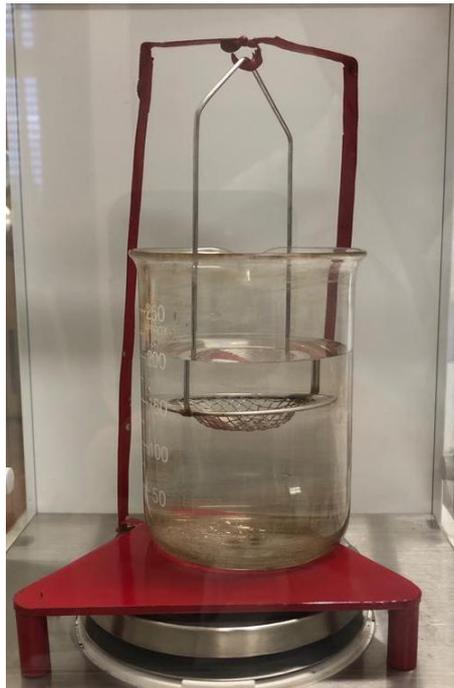


Figura 3.20. Suporte para aferição de massa aparente do monólito poroso imerso no líquido no momento em que se analisa uma amostra

3.12 IMPREGNAÇÃO DO MATERIAL CATALITICO

Para a impregnação do material catalítico na superfície do suporte poroso, selecionou-se as três amostras de LSF mais condutoras para confecção de cátodos e óxido de níquel com tamanho de partícula $14,01 \pm 0,27$ nm para confecção do ânodo. Para isso, utilizou-se uma mistura de LSF com etanol para o cátodo, conforme a figura 3.21, e uma mistura de NiO com etanol para o ânodo. A impregnação foi realizada com ajuda de uma seringa colocando um gota por vez, sendo depositado cerca de 2 mg do material selecionado (uma das três amostras de LSF mais condutoras no cátodo; NiO no ânodo) diluído em 5 mL. Em primeiro lugar, foi realizada a deposição no cátodo com posterior tratamento térmico a 1150 °C por duas horas. Em seguida, foi realizada a deposição no ânodo com posterior tratamento térmico a 400 °C por duas horas. Verificou-se por meio de imagens do MEV e

por meio de EDS, incluindo colorimetria, para verificar a presença e a dispersão de material impregnado no suporte poroso *scaffold*, como também análises qualitativas de aderência.

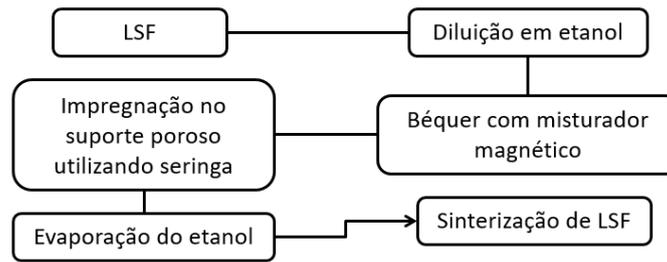


Figura 3.21. Fluxograma com o processo de impregnação em *scaffold* poroso do cátodo

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FERRITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO (LSF)

4.1.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

Com os principais resultados do ATD/TG, ver figura 4.1 e 4.6, pode-se observar um pico endotérmico pouco acentuado em torno dos 100 °C em todas as amostras que pode ser atribuído à evaporação de água residual (Lee, et al., 2006). Verificou-se um grande pico exotérmico em: 427°C para LSF 100:0, 435 °C para LSF 80:20, 440 °C para LSF 60:40, 461 °C para LSF 40:60, 435 °C para LSF 20:80 e 442 °C para LSF 0:100. Estes eventos exotérmicos podem estar associados à decomposição da resina polimérica, oxidação dos quelatos metálicos e posterior reação entre estes quelatos metálicos (Lee, et al., 2006). Este grande evento exotérmico pode também estar relacionado a uma transformação de fase (Jose Chirayil, et al., 2017) de sólido amorfo para sólido cristalino em cada amostra. Na amostra LSF 100:0, verificou-se um segundo pico exotérmico em 491 °C, temperatura acima e relativamente próxima ao primeiro pico exotérmico que possui maior intensidade, sendo verificada essa ocorrência devido a fatores similares ao verificado para o primeiro pico. Concomitantemente ao verificado em ATD, observa-se, por TG na faixa de temperatura até 100 °C, uma perda de massa entre 4% e 7% para as amostras. Observa-se também por TG em cada amostra uma perda de massa considerável de 33% a 53% a depender de cada amostra.

A temperatura superior à indicada pelo pico exotérmico verifica-se que a perda de massa se atenua e se torna quase constante, além de que podemos observar eventos endotérmicos menores nas amostras de LSF 100:0, LSF 40:60, LSF 20:80 e LSF 0:100 indicando transformações de fase adicionais (sólido-sólido) até a temperatura de ensaio (800 °C), sendo essa variações referentes a possíveis nitratos e compostos indesejados (Tadokoro, Muccillo, 2000).

Tomando como referência estes resultados, se realizou tratamento térmico por duas horas a 450 °C nas amostras LSF 80:20 e LSF 60:40; e a 500 °C nas demais amostras, a fim de obter o material particulado de interesse.

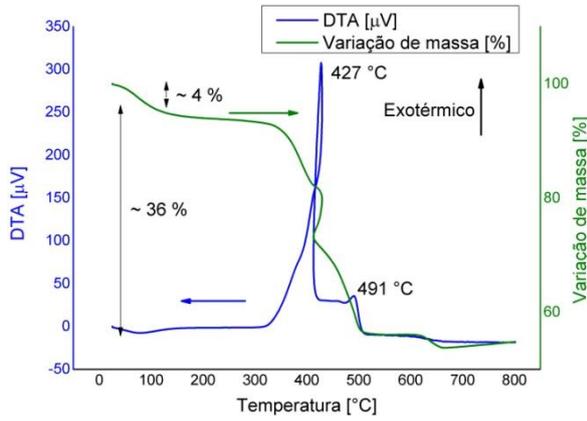


Figura 4.1. ATD/TG da amostra LSF 100:0

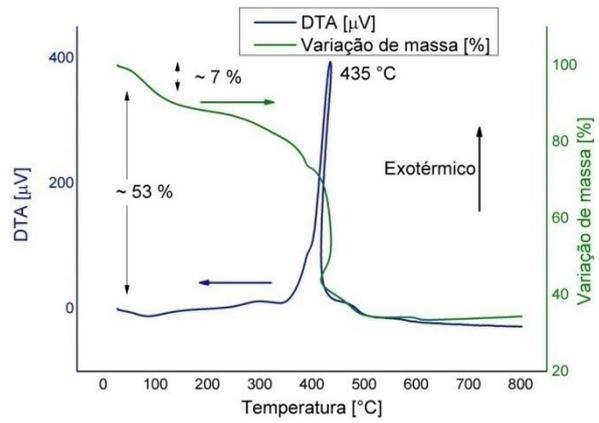


Figura 4.2. ATD/TG da amostra LSF 80:20

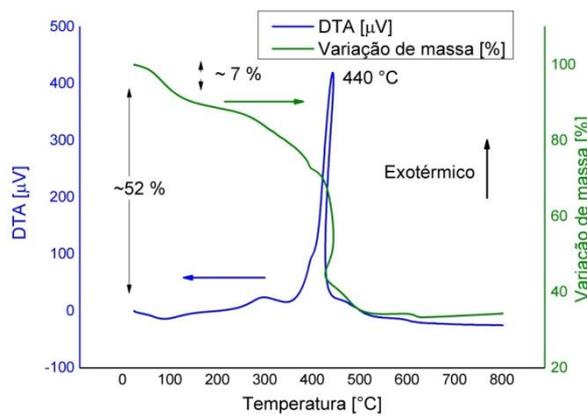


Figura 4.3. ATD/TG da amostra LSF 60:40

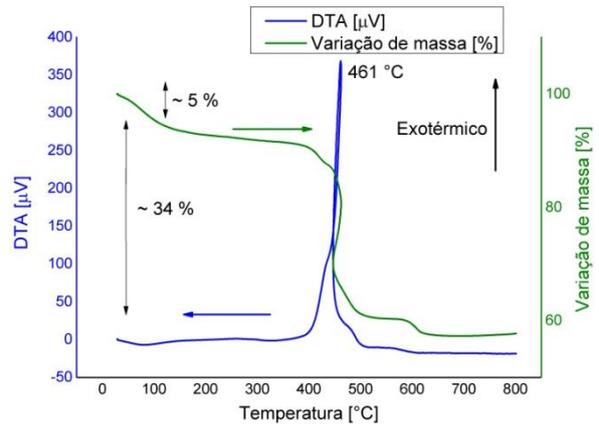


Figura 4.4. ATD/TG da amostra LSF 40:60

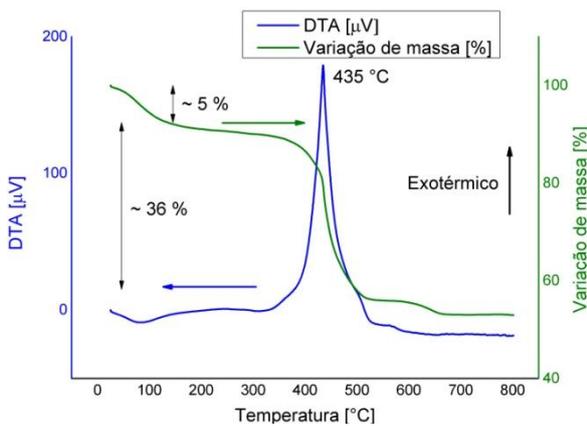


Figura 4.5. ATD/TG da amostra LSF 20:80

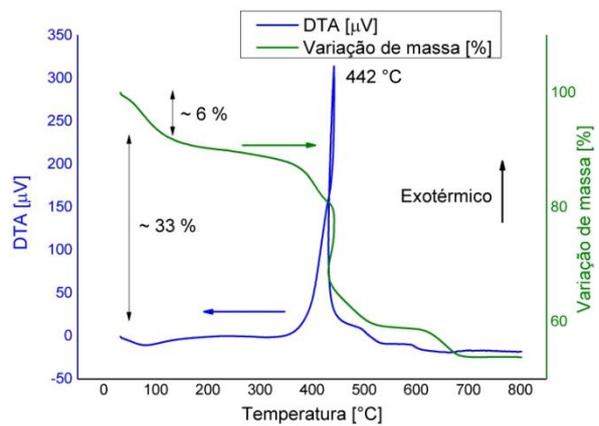


Figura 4.6. ATD/TG da amostra LSF 0:100

4.1.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

Na figura 4.7, verifica-se o resultado da DRX das amostras de LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 para as temperaturas em que foram calcinadas. Verificou-se, para uma maior concentração de estrôncio, o surgimento de picos relacionados (como por exemplo, no ângulo 2θ igual

a 25°) a este elemento químico que aumentam a intensidade consoante à concentração de estrôncio que aumenta na composição, condizente ao apresentado na figura 4.7. Ainda, verificou-se que a presença de lantânio na composição ocasiona a preponderância do pico (2θ) igual a 32° na intensidade, conforme é verificável na comparação da amostra LSF 0:100 a 500 °C com as demais amostras.

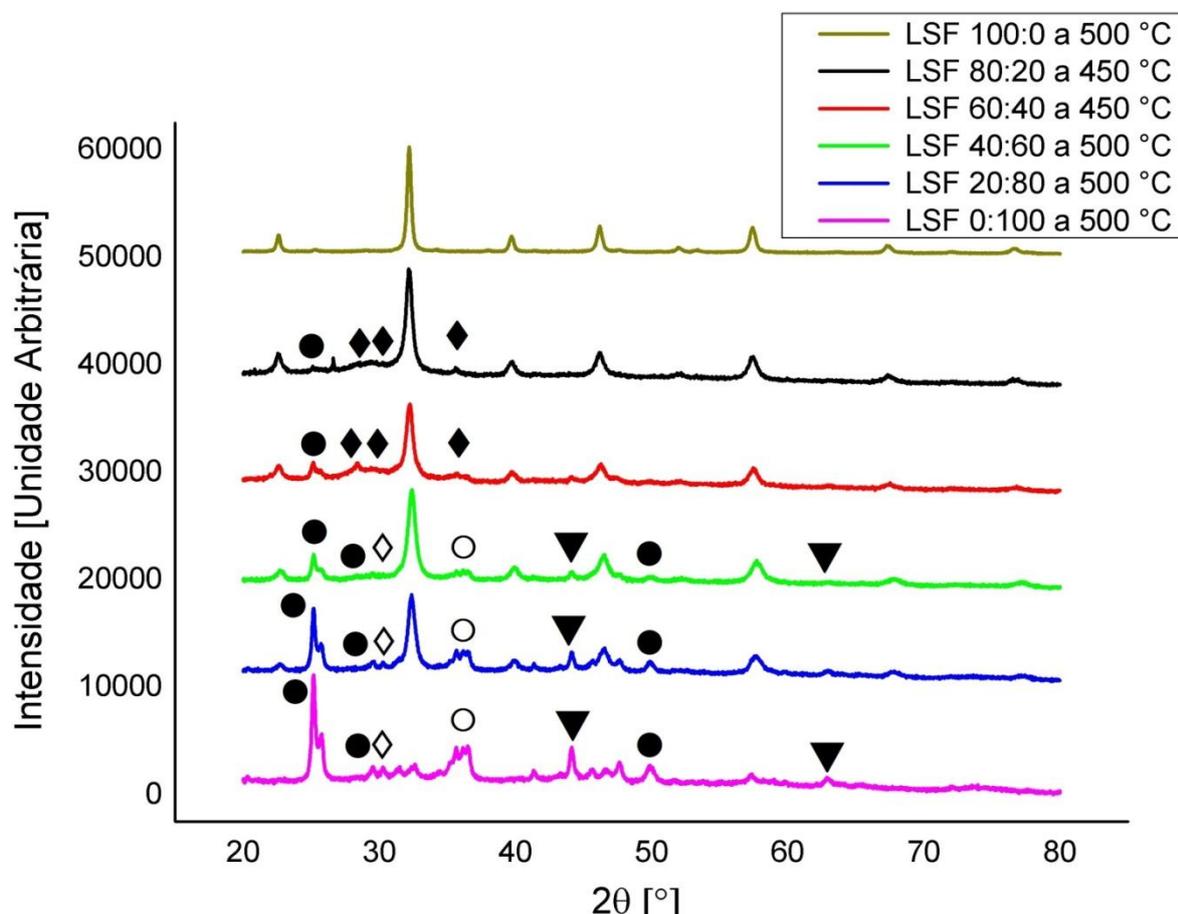


Figura 4.7. Comparativo do DRX das amostras de LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100

Foram identificadas as fases cristalinas pra as amostras: ICDD PDF 74-2203 (LaFeO_3) para LSF 100:0; ICDD PDF 35-1480 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$) para LSF 80:20; ICDD PDF 82-1961 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$) para LSF 60:40; ICDD PDF 82-1963 ($\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$) para LSF 40:60; e ICDD PDF 34-638 ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$) para LSF 0:100. Para a amostra LSF 20:80, utilizou-se como referência Filonova, et al. (2005), verificando convergência com os picos listados.

Em conjunto às fases perovskitas identificadas, foram identificados consideráveis picos destoantes de difração entre o material fabricado e o verificado na referência, sendo possível verificar fases cristalinas secundárias (impurezas) nas amostras LSF 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100. No quadro 4.1 é possível verificar características relacionadas a cada uma das impurezas listadas.

Nas amostras LSF 80:20 e 60:40 verificaram as seguintes impurezas: ICDD PDF 1-574 (Sr) e ICDD PDF 65-7671 (La). Nas amostras LSF 40:60, 20:80 e 0:100 foram verificadas essas impurezas: ICDD PDF 1-574 (Sr), ICDD PDF 39-1346 (Fe_2O_3), ICDD PDF 1-1252(Fe) e ICDD PDF 74-

1227(SrO). No anexo III estão apresentados os difratogramas de cada amostra com os picos indicados a partir da comparação com Crystallographica (2004) e Filonova, et al. (2005), além da identificação de cada pico para cada impureza verificada na amostra.

Quadro 4.1. Características de cada impureza presente em LSF (Crystallographica, 2004)

Símbolo	Material	Código ICDD	Sistema cristalino	a [Å]	b [Å]	c [Å]
◆	La	PDF 65-7671	Hexagonal	3,770	-	12,159
•	Sr	PDF 1-574	Cúbico	6,05	6,05	6,05
○	Fe ₂ O ₃	PDF 39-1346	Cúbico	8,3515	8,3515	8,3515
▼	Fe	PDF 1-1252	Cúbico	2,86	2,86	2,86
◇	SrO	PDF 74-1227	Cúbico	5,104	5,104	5,104

No DRX, ao se analisar a largura à altura média dos picos de difração, estimou-se o tamanho de cristalito do pó sintetizado com a equação de Scherrer, presente na equação 2.5. Podem-se verificar os tamanhos de cristalitos e alargamento médio aferido à meia altura do pico de difração para cada amostra no quadro 4.2. No anexo III estão apresentados os valores obtidos para cada pico via DRX para cada amostra analisada. Aferiu-se que o estrôncio influencia no tamanho de cristalito das amostras reduzindo, de forma geral, este tamanho no comparativo entre amostras. Esta redução no tamanho de cristalito é verificada entre as amostras LSF 100:0, LSF 80:20, LSF 60:40, LSF 40:60 e LSF 20:80 com o aumento de Sr²⁺, sendo a exceção a amostra LSF 0:100, em que se verificou um aumento deste tamanho para esta amostra se comparado com a LSF 20:80.

Quadro 4.2. Comparativo de dados obtidos via DRX das amostras de LSF

Material	Tamanho de cristalito [nm]	Largura à altura média dos picos* de difração [°]
LSF 100:0 a 500 °C	26,08 ± 4,26	0,40 ± 0,10
LSF 80:20 a 450 °C	18,83 ± 2,61	0,48 ± 0,07
LSF 60:40 a 450 °C	16,66 ± 1,47	0,58 ± 0,07
LSF 40:60 a 500 °C	14,51 ± 2,11	0,70 ± 0,13
LSF 20:80 a 500 °C	13,74 ± 2,62	0,72 ± 0,18
LSF 0:100 a 500 °C	19,54 ± 3,42	0,51 ± 0,07

* Picos identificados no anexo III

Na figura 4.8, podemos observar a DRX das amostras após sinterização a 1150 °C por duas horas, sendo possível identificar alguns dos picos principais para cada amostra com comparação com Crystallographica (2004). Foi verificado que as impurezas anteriormente presentes em cada material calcinado foram solubilizadas favorecendo a formação de uma única fase cristalina para cada composição: ICDD PDF 74-2203 (LaFeO_3) para LSF 100:0; ICDD PDF 35-1480 ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$) para LSF 80:20; ICDD PDF 82-1961 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$) para LSF 60:40; ICDD PDF 82-1963 ($\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$) para LSF 40:60; e ICDD PDF 34-638 ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$) para LSF 0:100.

Para LSF 20:80, utilizou-se como referência Filonova, et al. (2005), verificando convergência com os picos listados. Ainda, no anexo III estão apresentados os difratogramas individuais para cada amostra analisada com o comparativo para cada referência, sendo possível identificar a presença da fase perovskita em todos os casos, como pode ser observado no quadro 2.4.

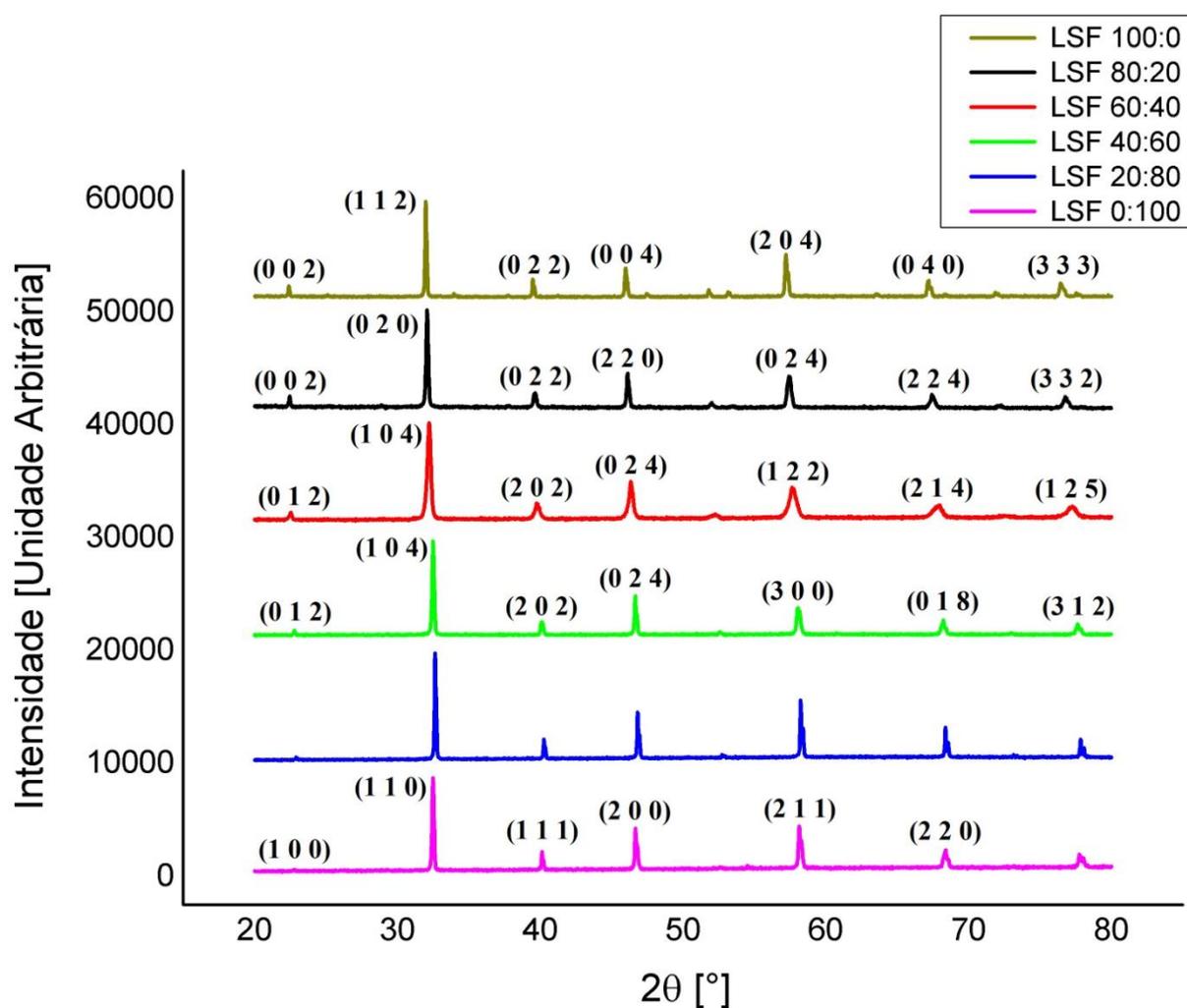


Figura 4.8. Comparativo do DRX das amostras de LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 sinterizadas a 1150 °C

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), buscou-se verificar os valores de tamanho médio da partícula de cada amostra, com seu desvio padrão correspondente. Nas figuras do anexo IV são apresentadas as imagens de cada amostra de LSF com respectivo histograma que foi obtido a partir de todas as medições realizadas. Foram verificados ao longo do teste, como na figura 4.9, aglomerados de partículas que apresentam distribuição consideravelmente uniforme de tamanho de partícula, como em Kaewpanha, et al. (2019). Assim, utilizou-se de regiões em que fosse possível identificar o contorno da partícula. Verificou-se uma geometria elíptica, e em alguns casos quase circular, como verificado em Murade, et al. (2011). No quadro 4.3, é possível aferir um comparativo entre os tamanhos de partícula de cada amostra LSF, verificando que todas possuíam valores abaixo de 100 nm (de ordem nanométrica), adequados à impregnação conforme Sholklapper, et al. (2007), para a aplicação de impregnação em um suporte com porosidade micrométrica. Aferiu-se que o estrôncio possui uma influência no tamanho de partícula das amostras, verificando uma redução deste tamanho entre as amostras LSF 100:0, LSF 80:20 e 60:40 com o aumento de Sr^{2+} , além de verificar um aumento deste tamanho entre as amostras LSF 40:60, LSF 20:80 e LSF 0:100 com o aumento de Sr^{2+} . Ainda, conforme Kaewpanha, et al. (2019), os valores obtidos de tamanho de partícula ao serem comparados com os valores de DRX indicam que não há diferença significativa na morfologia da superfície e no tamanho das partículas dos pós de LSF com o aumento de Sr^{2+} .

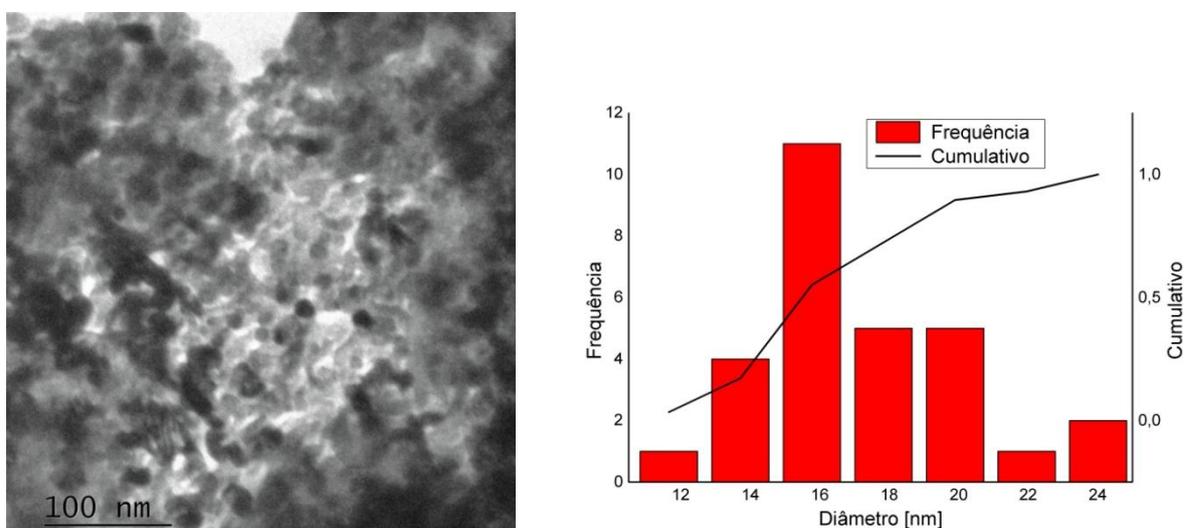


Figura 4.9. MET da amostra LSF 60:40 a 450 °C com respectivo histograma

Quadro 4.3. Comparativo do tamanho de partícula obtido por MET de cada amostra de LSF

Material	MET [nm]
LSF 100:0 a 500 °C	26,07 ± 3,81
LSF 80:20 a 450 °C	18,47 ± 2,68
LSF 60:40 a 450 °C	16,73 ± 2,90
LSF 40:60 a 500 °C	14,56 ± 1,71
LSF 20:80 a 500 °C	13,09 ± 2,59
LSF 0:100 a 500 °C	19,55 ± 4,46

4.1.3.1 Análises empregando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) das amostras de LSF

A técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED) foi utilizada com o intuito de se analisar o padrão de difração das amostras selecionadas, por meio de HRTEM, conforme a figura 4.10. Com esse teste, obtêm-se as distâncias interplanares o que pode ajudar na identificação da fase cristalina da amostra, conforme a figura 4.11. Os resultados de HRTEM estão apresentados em anexos: as distâncias interplanares (anexo IV) e os padrões de difração de área selecionada (SADP) (anexos VII) com os planos cristalográficos que foram identificados.

Por meio dos padrões SADP, os materiais analisados foram comparados com os utilizados na referência (e analisados por meio do DRX na seção 4.1.2 e no anexo III). Ao se comparar os resultados destes padrões SADP com a referência, verificou conformidade entre os resultados. Ainda, verificaram-se materiais policristalinos nas amostras de LSF. Nas imagens de HRTEM das partículas, foram verificadas as distâncias interplanares. A partir dessa distância, foi possível verificar o plano cristalográfico em cada amostra por meio de comparativo com o resultado dos padrões SADP, como na figura 4.11 em que se verificou uma distância interplanar de $3,10 \pm 0,18 \text{ \AA}$ e o plano (012) correspondente para a amostra LSF 60:40.

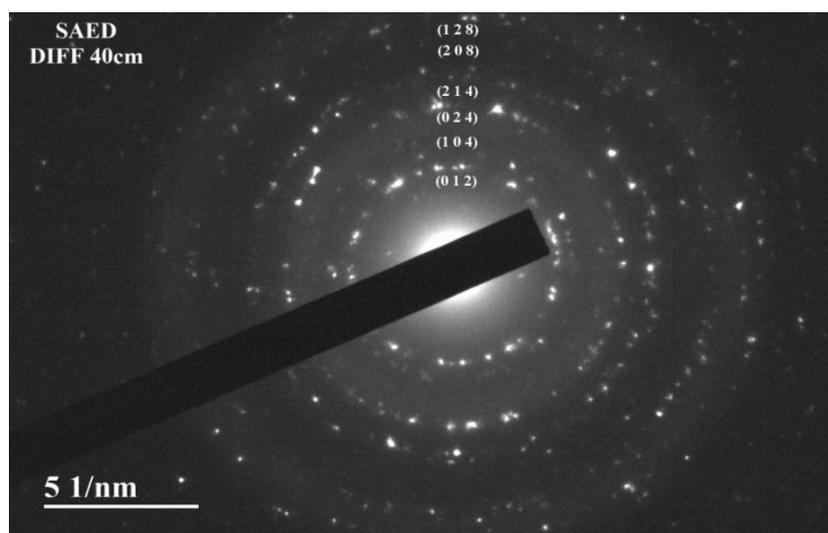


Figura 4.10. SAED da amostra LSF 60:40 a 450 °C

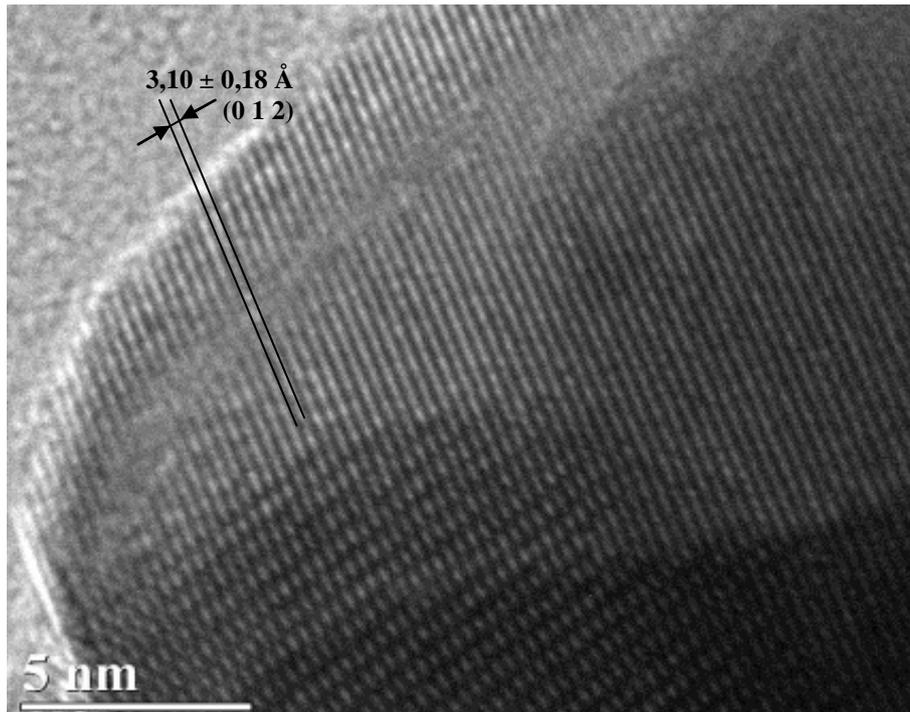


Figura 4.11. HRTEM da amostra LSF 60:40 a 450 °C

4.1.3.2 Análises empregando HRTEM nas amostras NiO e Z10-Pch

Complementar aos dados apresentados em Rodrigues (2019) e Muñoz (2013), utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para verificar o padrão de difração de área selecionada (SADP) por meio da técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED). Com esse teste, obtêm-se as distâncias interplanares e a fase cristalina da amostra. Nas figuras do anexo VII estão apresentados os resultados de SAED com os planos cristalográficos que foram identificados nesta análise. Os materiais analisados foram comparados com os utilizados nas referências de Rodrigues (2019) e Muñoz (2013) e confirmados por esta análise. Verificaram-se materiais policristalinos na amostra de NiO, enquanto verificou-se um material monocristalino na amostra de Z10-Pch.

Complementar, foram analisadas imagens de HRTEM para verificar a distância interplanar e o plano correspondente. Na figura 4.12 é apresentada uma imagem obtida via HRTEM de uma amostra NiO, sendo verificada uma distância interplanar de $2,44 \pm 0,15 \text{ \AA}$ e o plano (101) correspondente. Já na figura 4.13 é apresentada uma imagem obtida via HRTEM de uma amostra Z10-Pch, sendo verificada uma distância interplanar de $3,02 \pm 0,25 \text{ \AA}$ e o plano (101) correspondente.

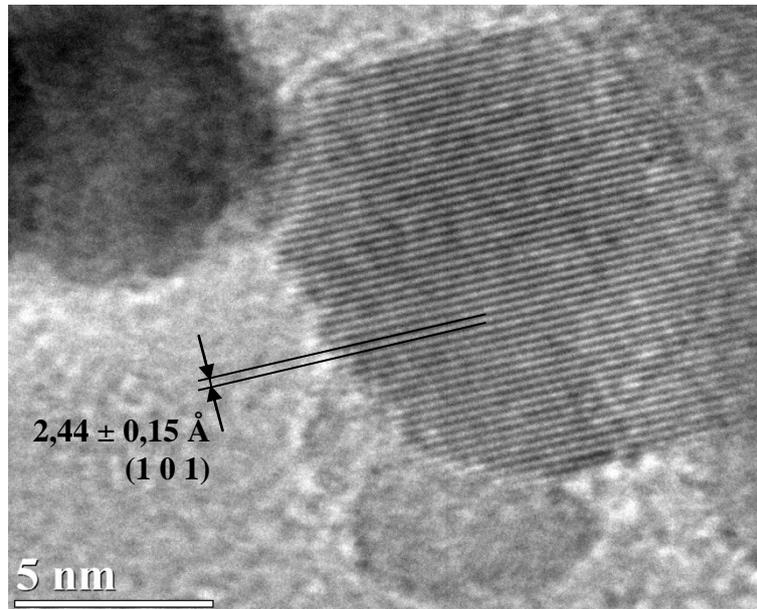


Figura 4.12. HRTEM da amostra NiO a 400 °C

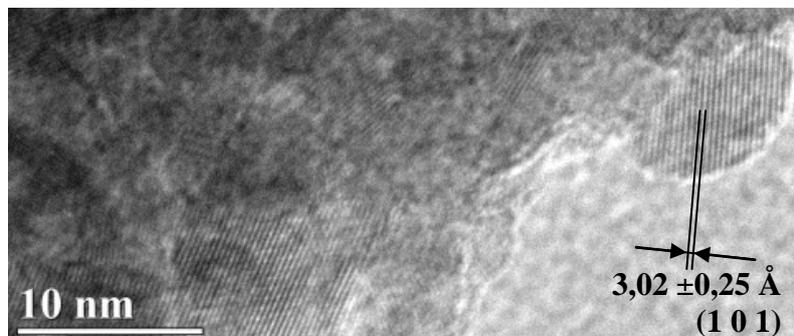


Figura 4.13. HRTEM da amostra Z10-Pch a 500 °C

4.1.4 Massa específica pelo método de Arquimedes das amostras de LSF

As amostras de LSF após a sinterização foram armazenadas em um porta amostras em contato com algodão com o intuito de se evitar a quebra destas amostras. Verificou-se o diâmetro de cada uma das amostras sinterizadas com um paquímetro digital. Calculou-se a variação no diâmetro, utilizando como referência o diâmetro de 4 mm, obtido após a prensagem utilizando os moldes metálicos adequados para prensagem de corpo de prova. Os resultados dos diâmetros aferidos após a sinterização e a consequente variação estão apresentados no quadro 4.4. Verificou-se uma contração das LSF, com maior variação no diâmetro para as que possuem maior proporção de estrôncio (LSF 40:60 a 500 °C, LSF 20:80 a 500 °C e LSF 0:100 a 500 °C). Estes resultados, incluindo a massa específica teórica de cada material (Crystallographica, 2004) (Jacobson, 2004), além da aparente e real estão apresentadas no quadro 4.5. Calculando-se a porosidade, verificou-se a porcentagem de porosidade aberta, fechada e total para cada amostra de LSF.

Quadro 4.4. Diâmetro de cada amostra LSF sinterizada e variação correspondente

Material	Diâmetro após sinterização [mm]	Variação do diâmetro [%]	Material	Diâmetro após sinterização [mm]	Variação do diâmetro [%]
LSF 100:0 a 500 °C	3,31 ± 0,07	- 17,13	LSF 40:60 a 500 °C	3,27 ± 0,06	- 18,24
LSF 80:20 a 450 °C	3,38 ± 0,03	- 15,50	LSF 20:80 a 500 °C	3,18 ± 0,15	- 20,48
LSF 60:40 a 450 °C	3,50 ± 0,10	- 12,50	LSF 0:100 a 500 °C	3,10 ± 0,08	- 22,48

Quadro 4.5. Massa específica pelo método de Arquimedes de cada amostra LSF

Material	Massa específica aparente [g/cm ³]	Massa específica real [g/cm ³]	Massa específica teórica [g/cm ³]	Porosidade Aberta [%]	Porosidade Fechada [%]	Porosidade Total [%]
LSF 100:0 a 500 °C	4,968	5,745	6,634	13,5	11,6	25,1
LSF 80:20 a 450 °C	2,110	4,917	6,110	57,1	8,4	65,5
LSF 60:40 a 450 °C	2,004	5,946	6,234	66,3	1,6	67,8
LSF 40:60 a 500 °C	5,146	5,346	6,024	3,7	10,8	14,6
LSF 20:80 a 500 °C	5,492	5,492	6,080	0,0	9,7	9,7
LSF 0:100 a 500 °C	5,204	5,499	5,570	5,4	1,2	6,6

4.1.5 MEV dos corpos de prova de LSF

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), buscou-se verificar os valores de tamanho médio de grão de cada amostra, com seu desvio padrão correspondente. Para isso, verificou-se este valor por meio de imagens obtidas via MEV. Nas figuras do anexo V são apresentadas as imagens de cada amostra de LSF sinterizada a 1150 °C.

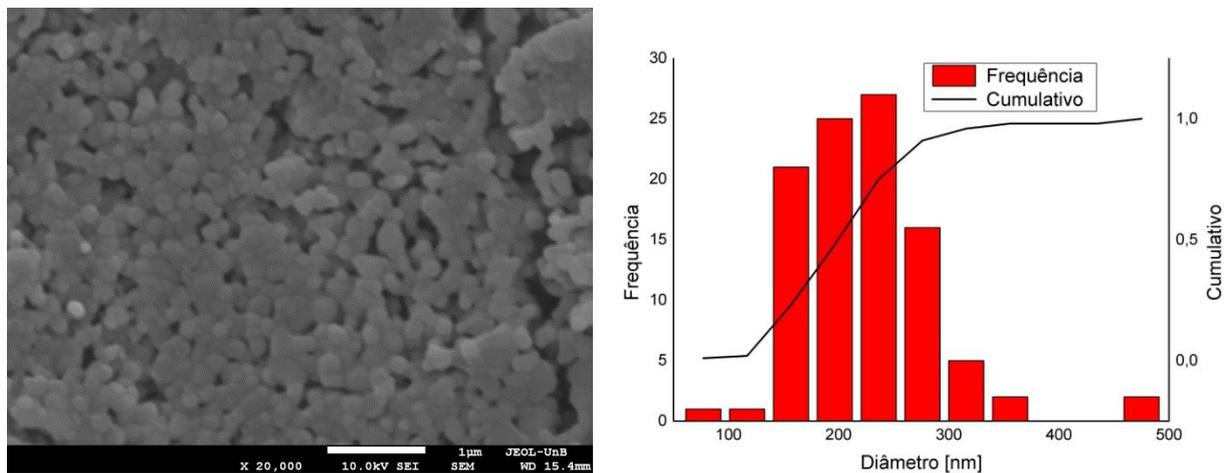


Figura 4.14. MEV da amostra LSF 60:40 calcinada a 450 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

A partir da análise das imagens obtidas via MEV do tamanho de grão e comparando os resultados com os de cristalito DRX e de tamanho de partícula em imagens obtidas via MET, foram verificadas que as amostras de LSF obtiveram os tamanhos de grão de ordem micrométrica ($204,61 \pm 74,57$ a $2761,44 \pm 1235,36$ nm). Assim, aferiu-se que o estrôncio influencia no tamanho de grão das amostras reduzindo este tamanho entre as amostras LSF 100:0, LSF 80:20 e 60:40 com o aumento de Sr^{2+} , além de verificar um aumento deste tamanho entre as amostras LSF 40:60, LSF 20:80 e LSF 0:100 com o aumento de Sr^{2+} . Os resultados do tamanho de grão para cada amostra estão apresentados no quadro 4.6.

Quadro 4.6. Comparativo do tamanho de grão de cada amostra após sinterização a 1150 °C

Material	Grão MEV [nm]
LSF 100:0	$257,24 \pm 93,56$
LSF 80:20	$235,67 \pm 72,94$
LSF 60:40	$204,61 \pm 74,57$
LSF 40:60	$342,00 \pm 126,61$
LSF 20:80	$713,82 \pm 282,66$
LSF 0:100	$2761,44 \pm 1235,36$

4.1.6 EDS dos corpos de prova de LSF

O EDS foi realizado com o intuito de se verificar se há a ocorrência de acúmulos de certos elementos químicos em regiões específicas. Foram obtidas imagens com a mesma ampliação das imagens de MEV para cada amostra. As condições de cada teste estão apresentadas no quadro 4.7. Também foi verificada a composição de cada amostra, considerando os possíveis elementos químicos de impurezas. O resultado de cada composição de LSF está apresentado no anexo VI. Verificou-se uma boa distribuição de cada elemento analisado na colorimetria do EDS das amostras de LSF,

conforme apresentado na figura 4.15, além de verificar a presença de cada elemento químico presente na composição de LSF por meio do espectro de raios-X obtidos via EDS na figura 4.16.

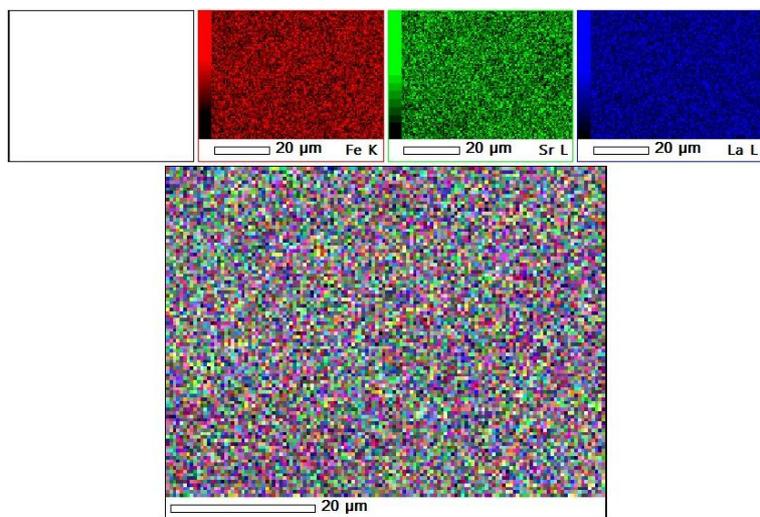


Figura 4.15. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 60:40 a 450 °C após sinterização a 1150 °C

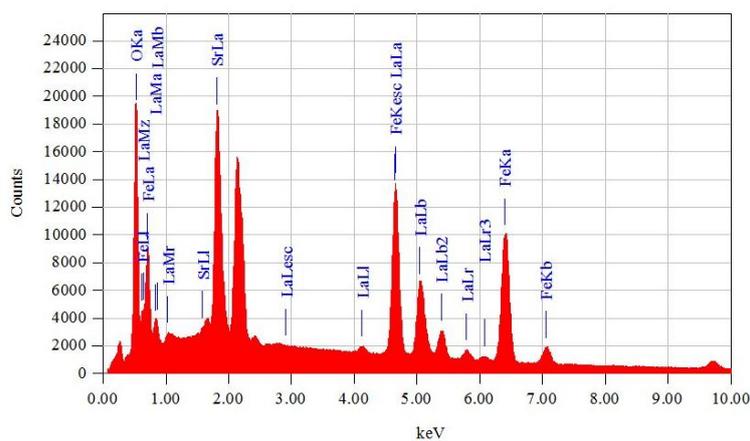


Figura 4.16. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 60:40 a 450 °C após sinterização a 1150 °C

Quadro 4.7. Condições para realização de EDS para as amostras de LSF após a sinterização

Condições	LSF
Resolução	128x96
Instrumento	JEOL 7100F
Tensão de aceleração	15 kV
Ampliação	x20000
Tempo de permanência	0,2 ms
Contagem de varredura	50

4.1.7 EIS dos corpos de prova de LSF

Espectros de impedância obtidos em baixas temperaturas (100 °C e 120 °C para a amostra LSF 100:0; entre 30 °C e 55 °C nas demais amostras) estão dispostos nas figuras 4.17 a 4.22 para as amostras em estudo (LSF 100:0, LSF 80:20, LSF 60:40, LSF 40:60, LSF 20:80 e LSF 0:100). Nas figuras 4.18 a 4.22 pode-se verificar que o espectro de impedância não começa na origem do plano complexo, sendo este valor praticamente constante e denominado resistência “*offset*” (R_0), além de ser independente da temperatura de ensaio. A resistência “*offset*” é considerada uma resistência “de partida”, sem muito interesse para o presente trabalho e é considerado sem significado físico aparente na literatura (Ribeiro; Souza; Abrantes, 2015).

Observa-se que as amostras apresentam semicírculos largos e achatados o que poderia ser uma indicativa de um elevado ângulo de descentralização que pode dar informação sobre homogeneidade microestrutural. Ainda, pode-se constatar também das figuras que não é possível identificar as contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade total no diagrama experimental obtido, o que pode indicar que os eventos resistivo/capacitivos do grão e contorno de grão têm frequências de relaxação ($\omega_{\text{máx}}$) parecidas (Nobre; Lanfredi, 2003). A partir dos interceptos do diagrama com o eixo real (Z') foi determinada a resistência total das amostras em estudo. Posteriormente, estes valores de resistência foram multiplicados pelo fator geométrico de cada amostra (área/espessura) para determinar as resistividades com objetivo de comparação entre as diferentes amostras. Portanto, na figura são apresentados os planos complexos em termos de resistividade.

Ainda, é possível constatar nas ferritas que a resistividade total da amostra diminui com aumento na proporção de estrôncio, sendo a amostra LSF 20:80 uma exceção ao que foi verificado pelas demais amostras, por apresentar resistividade maior que a amostra de LSF 40:60. A altas frequências para a amostra LSF 100:0, maiores que 0,2 MHz, pode-se observar um espectro de impedância semelhante ao apresentado em Kafa, Triyono e Laysandra (2017), com acúmulo de pontos experimentais em altas frequências. Para as demais amostras, pode-se verificar um espectro de impedância semelhante ao apresentado em Kafa, Triyono e Laysandra (2017), com acúmulo de pontos experimentais em baixas frequências (inferiores a 1 kHz). Nas seis amostras a redução de diâmetros com o aumento da temperatura apresenta um comportamento semicondutor (Kafa; Triyono; Laysandra, 2017).

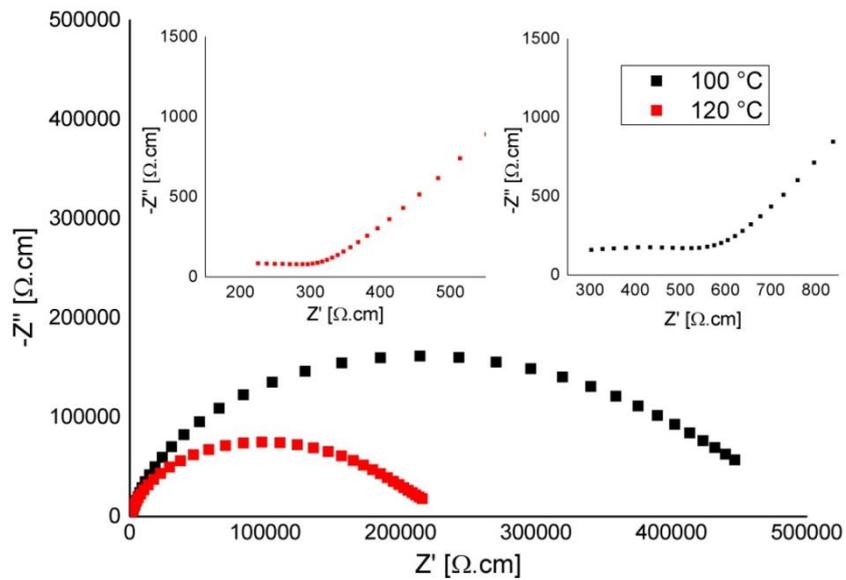


Figura 4.17. Gráfico de Nyquist da amostra LSF 100:0 após sinterização a 1150 °C

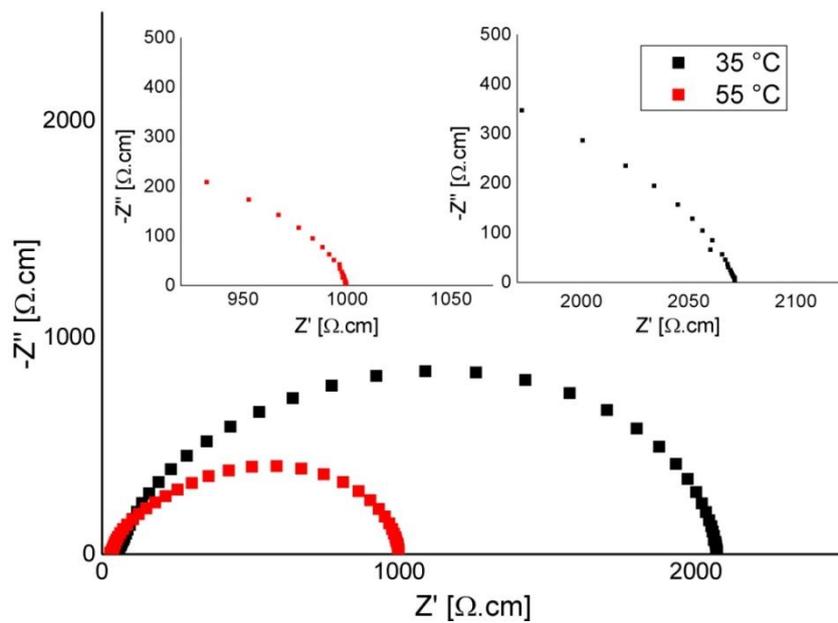


Figura 4.18. Gráfico de Nyquist da amostra LSF 80:20 após sinterização a 1150 °C

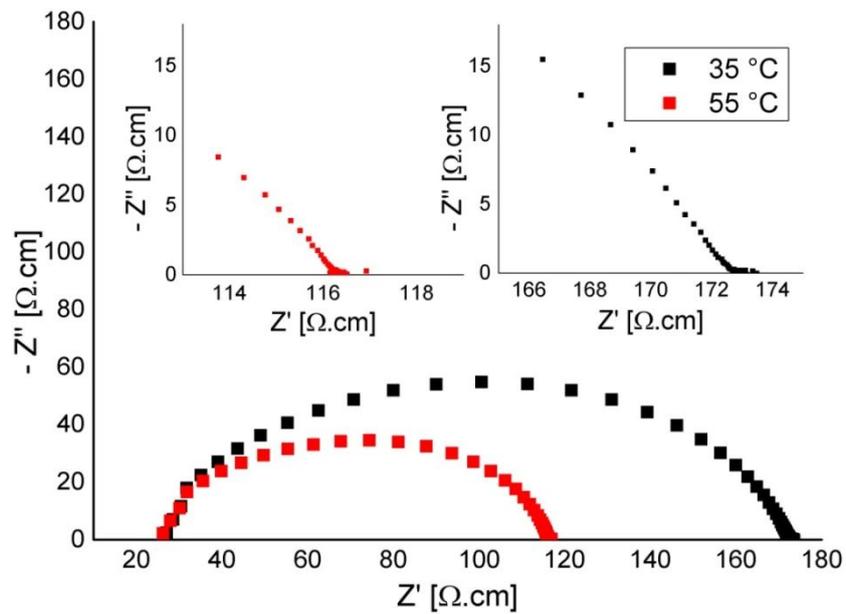


Figura 4.19. Gráfico de Nyquist da amostra LSF 60:40 após sinterização a 1150 °C

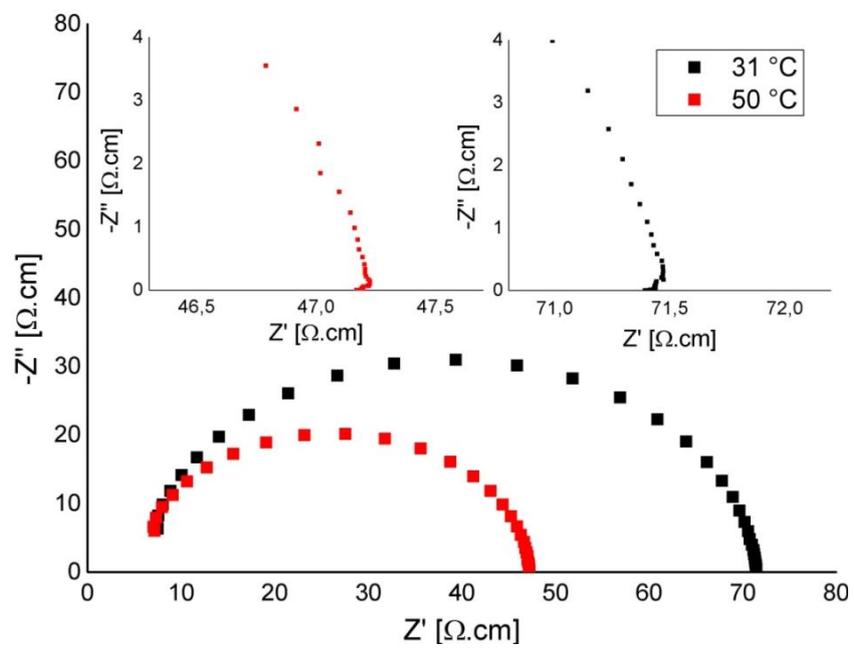


Figura 4.20. Gráfico de Nyquist da amostra LSF 40:60 após sinterização a 1150 °C

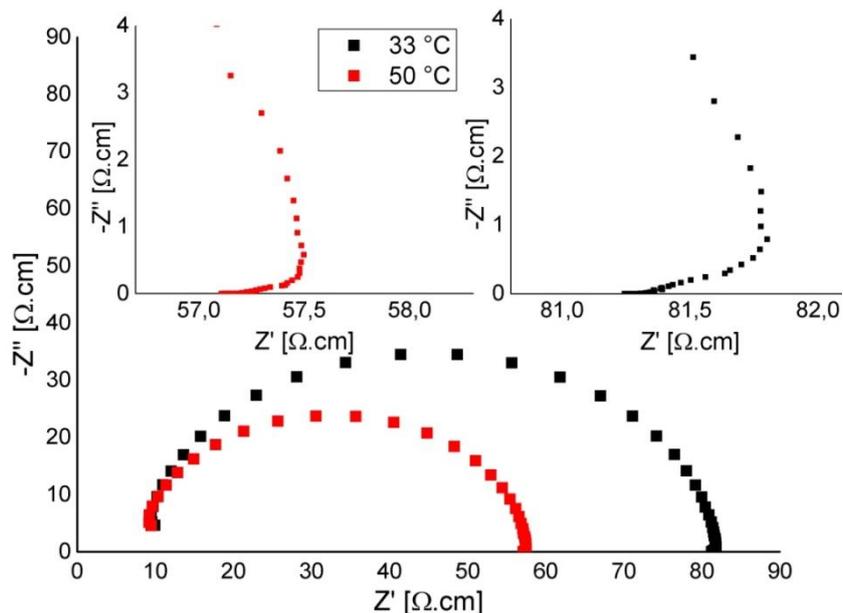


Figura 4.21. Gráfico de Nyquist da amostra LSF 20:80 após sinterização a 1150 °C

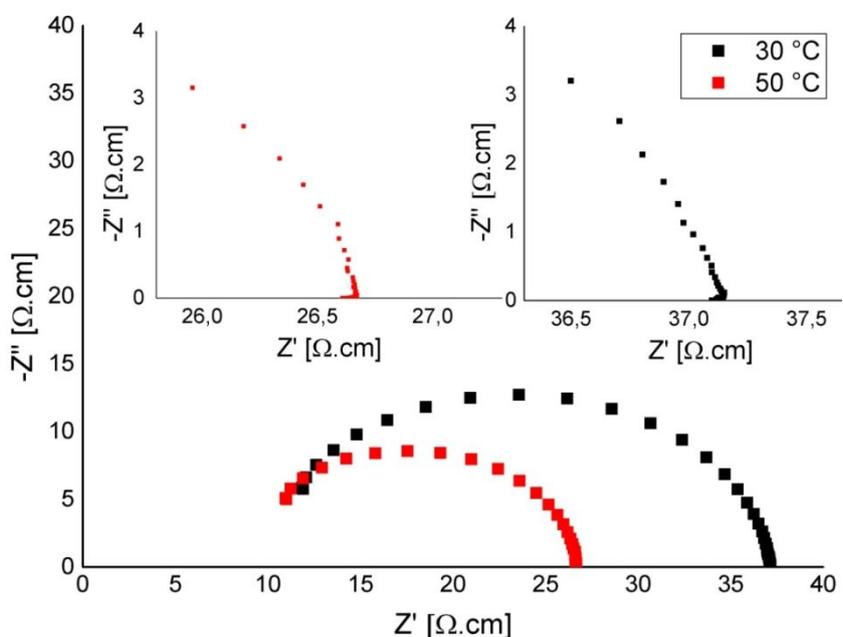


Figura 4.22. Gráfico de Nyquist da amostra LSF 0:100 após sinterização a 1150 °C

Para a amostra LSF 100:0, o espectro de impedância foi obtido nas temperaturas de 100 °C a 180 °C a cada 10 °C, tendo em vista que a amostra era mais resistiva do que o esperado, não sendo possível obter um semicírculo completo em temperatura ambiente. Por conta de condições climáticas, não foi possível começar todas as demais amostras em 30 °C. Os espectros de impedância das demais amostras foram coletados nas seguintes temperaturas: 30 °C, 31 °C ou 33 °C a depender da amostra, além de 40 °C a 90 °C, a cada 10 °C. Nos casos das amostras que iniciaram a 35 °C, optou-se por analisar a temperatura até 95 °C, com aferição dos dados a cada 10 °C. Com estes espectros foi possível extrair os valores de resistividade, além da condutividade por meio do inverso da

resistividade. Observou-se que ao plotar o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura, foram obtidos pontos com os quais se pode supor um comportamento linear do tipo Arrhenius na faixa de temperatura estudada, conforme na figura 4.23. Este gráfico é importante pois fornece uma reta, na qual o seu coeficiente angular está diretamente relacionado com a energia de ativação para o processo de condução (Havlík, 2008). Os valores de energia de ativação aqui encontrados estão dispostos no quadro 4.8.

Quadro 4.8. Comparativo de condutividade e energia de ativação das amostras de LSF

Material	Condutividade a 100 °C [S.cm ⁻¹]	Condutividade a 750 °C [S.cm ⁻¹]	Ea [eV]
LSF 100:0 a 500 °C	$1,44 \times 10^{-6}$	0,10	0,59
LSF 80:20 a 450 °C	$4,52 \times 10^{-3}$	2,70	0,37
LSF 60:40 a 450 °C	$3,71 \times 10^{-2}$	4,17	0,29
LSF 40:60 a 500 °C	$6,62 \times 10^{-2}$	2,65	0,24
LSF 20:80 a 500 °C	$5,54 \times 10^{-2}$	2,20	0,24
LSF 0:100 a 500 °C	$1,26 \times 10^{-1}$	2,21	0,20

Quanto à energia de ativação, verificou-se compatibilidade com o que foi verificado em Cherry, Islam e Catlow (1995) para a amostra LSF 100:0. Com relação à amostra LSF 80:20, verificou-se um resultado melhor (0,02 eV superior) que o verificado para a amostra LSF 80:20, em que o limite superior de 0,35 eV para dopagem de até 45% de Sr em Xie et al. (2014). Com relação à amostra LSF 60:40, verificou-se proximidade do resultado obtido (0,29 eV) com o limite inferior de 0,30 eV para dopagem de até 45% de Sr, apresentado em Xie et al. (2014). Para as demais amostras, verificou-se uma energia de ativação superior a 0,15 eV, conforme verificado em Xie et al. (2014). Esses dados comprovam a proximidade entre os resultados obtidos e os materiais da literatura com boas características para serem utilizados como cátodo no SOFC.

No quadro 4.8 também estão dispostos valores de condutividade à temperatura de 100 °C e a 750 °C, sendo as condutividades obtida nestas temperaturas por meio de extrapolação linear utilizando os valores de energia de ativação obtidos para cada amostra. Em baixas temperaturas, necessitou-se interpolar os dados de algumas amostras, tendo em vista que nem todas foram analisadas na mesma temperatura. Para a condutividade a 100 °C, verificou-se uma maior condutividade para dopagem de estrôncio de 100% (LSF 0:100) em comparação às demais. As amostras com dopagem de 20% a 80% (LSF 80:20, LSF 60:40, LSF 40:60 e LSF 20:80) de Sr²⁺ apresentaram condutividade de ordem de grandeza inferior (similar a 10⁻³ e 10⁻² S.cm⁻¹). A 750 °C, verificou-se na análise EIS por interpolação dos dados obtidos uma maior condutividade na amostra com 40% de Sr²⁺, seguida pelas amostras de 20% e 60% de Sr²⁺. A amostra com 0% (LSF 100:0) de Sr²⁺ apresentou a menor condutividade em

ambas as temperaturas analisadas. É necessário confirmar nas temperaturas de trabalho da SOFC (750 °C) se os resultados condizem com o calculado.

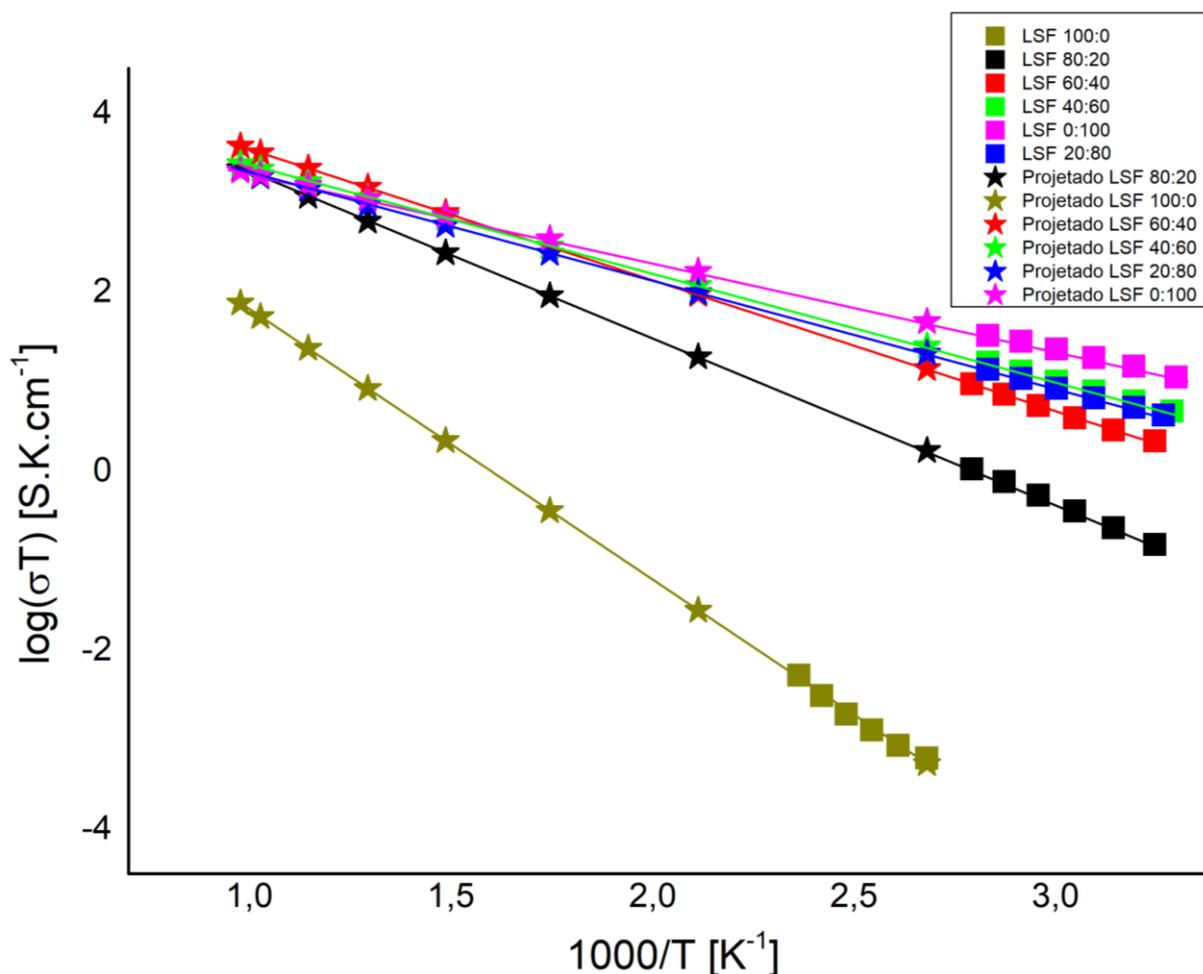


Figura 4.23. Gráfico de Arrhenius das amostras LSF 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 após sinterização a 1150 °C

4.1.8 Escolha das amostras adequadas para a aplicação como cátodo em células a combustível do tipo SOFC

A partir dos dados obtidos por meio dos testes de MEV, foi verificado que as amostras com 80% e 100% de Sr^{2+} apresentam grande quantidade de impurezas na temperatura de calcinação, temperatura em que se realiza a impregnação.

Empregando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), verifica-se que a amostra sem adição de Sr^{2+} possui baixa condutividade se comparada com as demais amostras analisadas. Isto se deve às poucas vacâncias de oxigênio.

Assim, verificou-se que as amostras LSF 80:20, LSF 60:40 e LSF 40:60 apresentaram resultados adequados à aplicação dentre as amostras analisadas, com especial destaque para a amostra

de LSF 60:40 que apresentou maior condutividade por meio de EIS na temperatura de funcionamento de uma SOFC.

4.2 TESTES COMPLEMENTARES NAS AMOSTRAS DE Z10-Pch E NiO

4.2.1 Análise por MEV da adesão do suporte poroso de Z10-Pch após a sinterização

As amostras de Z10-Pch após a sinterização foram armazenadas em um porta amostras em contato com algodão com o intuito de se evitar a quebra destas amostras. Na sinterização do eletrólito com os suportes porosos *scaffold*, verificou-se a aderência do suporte ao eletrólito, conforme apresentado na figura 4.24. A partir da figura 4.24, aferiu-se a espessura média de $51,57 \pm 2,58 \mu\text{m}$. Na figura 4.25 verificou-se a porosidade do suporte poroso da mesma amostra. Verificaram-se poros de $3,34 \pm 1,61 \mu\text{m}$ e grãos de $5,41 \pm 1,69 \mu\text{m}$ de diâmetro.

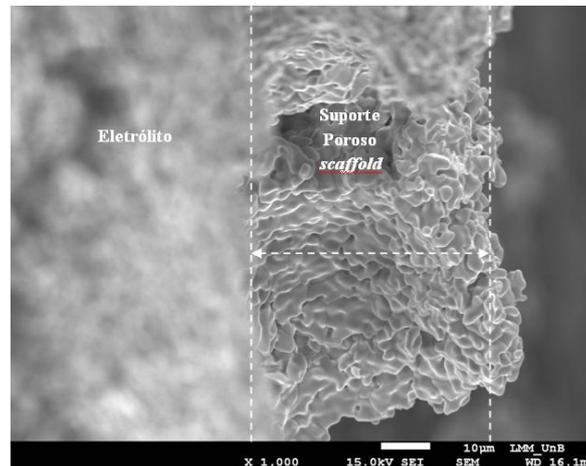


Figura 4.24. Suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch aderido ao eletrólito após sinterização via MEV

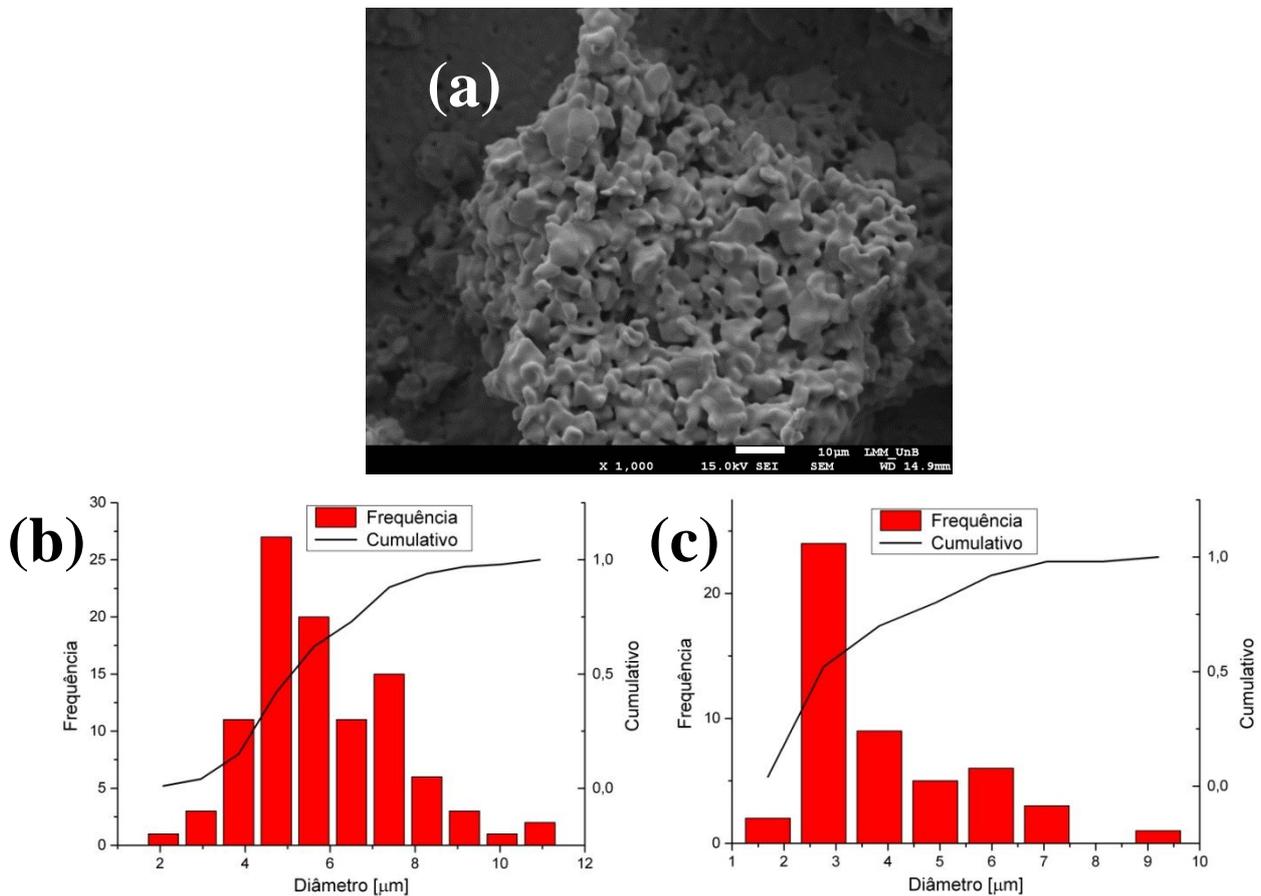


Figura 4.25. Superfície do suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch após sinterização via MEV (a) com respectivo histograma do tamanho de grãos (b) e do tamanho de poros (c)

4.2.2 EDS das amostras de Z10-Pch: eletrólito e suporte poroso

O EDS foi realizado com o mesmo intuito das amostras de LSF: verificar se há acúmulos de certos elementos químicos em regiões específicas. Foram obtidas imagens com a mesma ampliação das imagens de MEV para condição: eletrólito e suporte poroso. As condições de cada teste estão apresentadas no quadro 4.9. Assim como para as LSF, também foi verificada a composição de cada amostra, considerando os possíveis elementos químicos de impurezas.

Nas figuras 4.26 e 4.27 estão apresentados os resultados de EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente nas amostras de ReSZ selecionadas após sinterização: uma do eletrólito e outra do suporte poroso *scaffold*. Na figura 4.28, verificam-se espectros de raios-X obtidos via EDS do eletrólito e do suporte poroso *scaffold* composto de Z10-Pch após sinterização a 1500 °C. Nas amostras de Z10-Pch, verificou-se uma boa distribuição, com exceção a pequenas regiões, como é possível identificar especialmente na figura 4.26.

Quadro 4.9. Condições para realização de EDS para as amostras de Z10-Pch após a sinterização

Condições	Z10-Pch
Resolução	128x96
Instrumento	JEOL 7100F
Tensão de aceleração	15 kV
Ampliação	x5000
Tempo de permanência	0,2 ms
Contagem de varredura	50

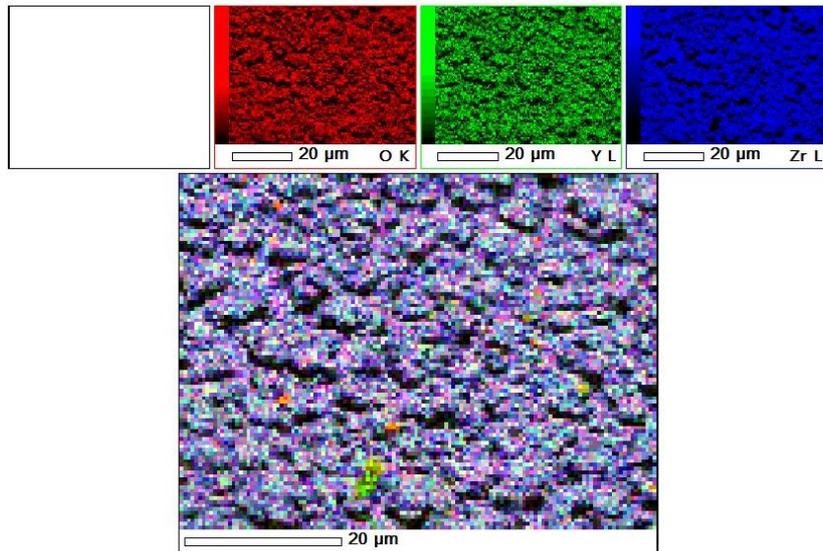


Figura 4.26. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente no eletrólito composto de Z10-Pch após sinterização a 1500 °C

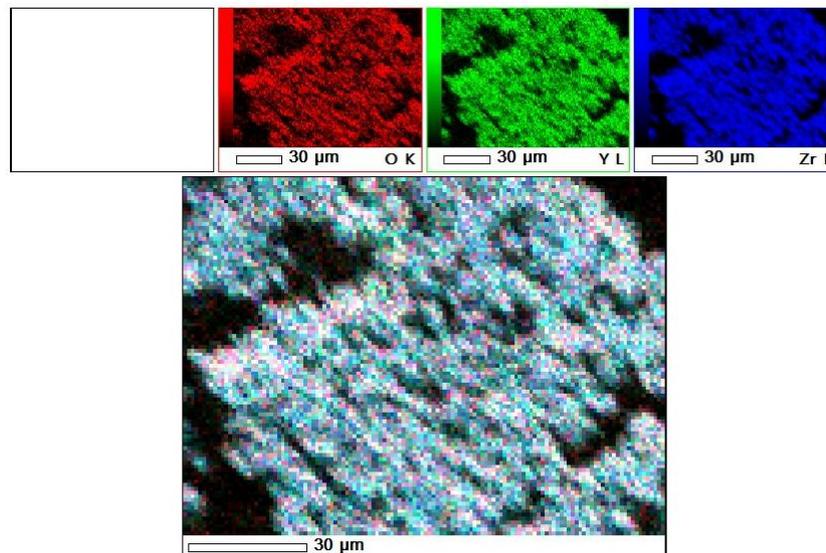


Figura 4.27. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch após sinterização a 1500 °C

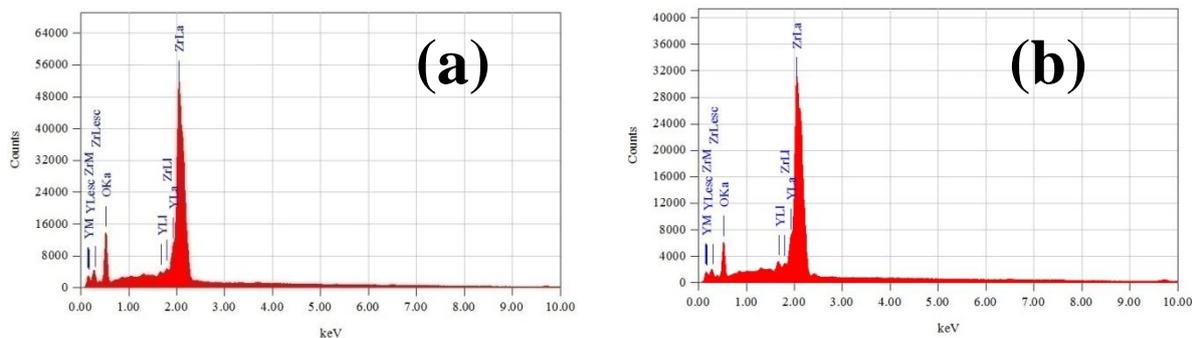


Figura 4.28. Espectro de raios-X obtidos via EDS do eletrólito composto de Z10-Pch (a) e do suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch (b) após sinterização a 1500 °C

4.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA SOFC E IMPREGNAÇÃO DE LSF E NiO NO SUPORTE POROSO DA SOFC

Selecionou-se uma amostra para verificar a dissipação do material no suporte poroso. Impregnou-se por gota do material diluído em etanol, enquanto a SOFC estava sobre uma chapa de aquecimento para a evaporação do etanol, conforme apresentado na figura 4.29. Na figura 4.30, por exemplo, verifica-se um MEV da estrutura do suporte poroso de Z10-Pch juntamente com LSF 60:40, enquanto verifica-se, por meio de um EDS a presença de regiões de Z10-Pch (em roxo na figura 4.31) com a homogênea dispersão de LSF 60:40 (em verde na figura 4.31) ao redor da estrutura do suporte poroso ao longo do local analisado, conforme apresentado na figura 4.31. O resultado do MEV e EDS de cada composição selecionada de LSF (80:20, 60:40, 40:60) com Z10-Pch e de NiO com Z10-Pch estão apresentados no anexo VIII, sendo verificado comportamento similar com as demais amostras. Para as amostras de LSF foram necessárias, para cada amostra, duas sobreposições das camadas de cada elemento químico para poder analisar cinco elementos relevantes para diferenciação entre materiais (La, Sr, Fe, Y e Zr), tendo em vista que o equipamento analisa apenas quatro elementos por vez. Assim, foram selecionados 2 elementos de cada material (Y e Zr para Z10-Pch; La e Fe para LSF), sendo a sobreposição em seguida refeita com o outro elemento químico restante (Y e Zr para Z10-Pch; Sr e Fe para LSF).



Figura 4.29. *Scaffold* de Z10-Pch sendo impregnado de LSF 60:40

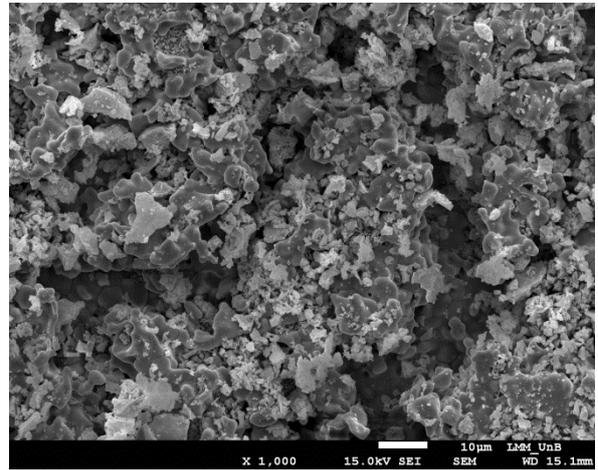


Figura 4.30. MEV do *scaffold* de Z10-Pch impregnado de LSF 60:40

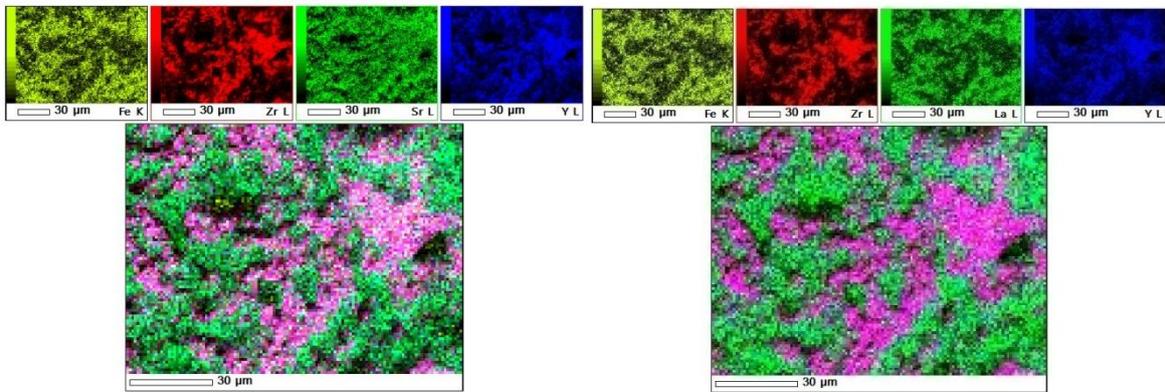


Figura 4.31. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra SOFC de ReSZ e LSF 60:40 após sinterização a 1150 °C

5 CONCLUSÕES

5.1. TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

A partir da análise das imagens obtidas via MEV do tamanho de grão e comparando os resultados com os de DRX e de MET, foram verificadas que as amostras de LSF calcinadas a temperaturas mais baixas (450 °C para LSF 80:20 e LSF 60:40; 500 °C para LSF 100:0, LSF 40:60, LSF 20:80 e LSF 0:100) obtiveram resultados adequados de tamanho de cristalito (ordem nanométrica: $13,74 \pm 2,62$ a $26,08 \pm 4,26$ nm) e de partícula (ordem nanométrica: $13,09 \pm 2,59$ a $26,07 \pm 3,81$ nm) para a impregnação conforme Shoklapper, et al. (2007), tendo em vista a necessidade de se infiltrar mais material com diâmetro nanométrico menor possível nos microporos do suporte poroso *scaffold* de zircônia estabilizada com ítria. Foi verificado um tamanho de grão após a sinterização de ordem micrométrica ($204,61 \pm 74,57$ a $2761,44 \pm 1235,36$ nm)

5.2. CONDUTIVIDADE

Verificou-se pela análise EIS por interpolação dos dados obtidos que a condutividade eletrônica e iônica aumenta com o aumento na proporção de estrôncio em $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, até X igual a 0,5, sendo depois verificada uma diminuição como aferido em Xie et al. (2014). A amostra LSF 60:40 possui maior condutividade (com $4,17 \text{ S.cm}^{-1}$) que as demais amostras a 750 °C, temperatura em que os testes de curva de polarização e de durabilidade serão realizados. Nesta mesma condição, as amostras LSF 80:20, LSF 40:60, LSF 20:80 e LSF 0:100 possuem condutividade entre 2,70 e 2,20 S.cm^{-1} , enquanto a amostra LSF 100:0 apresenta ordem de grandeza inferior.

5.3. ESCOLHA DAS AMOSTRAS ADEQUADAS PARA A APLICAÇÃO COMO CÁTODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC

Foram verificadas que as amostras de LSF 80:20, LSF 60:40 e LSF 40:60 apresentaram um conjunto de resultados mais adequados para a aplicação, com especial destaque para a amostra de LSF 60:40 que apresentou maior condutividade na temperatura de funcionamento de uma SOFC.

Para essa decisão, foram considerados diferentes fatores que implicaram na seleção das amostras, como o tamanho de grão, a condutividade e a verificação de impurezas na temperatura de calcinação e após a sinterização. Assim, foram verificadas nas demais amostras (que não foram selecionadas como adequadas à aplicação) uma baixa condutividade para a amostra LSF 100:0 e tamanho de grão consideráveis, além de grande quantidade de impurezas na temperatura de calcinação para as amostras LSF 20:80 e LSF 0:100.

5.4. FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos, sugere-se:

- Análise EIS das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ a 750 °C, com o intuito de se confirmar a condutividade obtida por interpolação;
- Análise do comportamento magnético das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ na temperatura de funcionamento de uma SOFC;
- Realizar a curva de polarização da amostra LSF 60:40 e, se possível, das outras amostras selecionadas adequadas à aplicação;
- Realizar o teste de durabilidade, para analisar a queda e estabilização da tensão ao longo do tempo, da amostra LSF 60:40 e, se possível, das outras amostras selecionadas adequadas à aplicação;
- A fabricação dos materiais $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ nas mesmas proporções estequiométricas para comparar os resultados com os obtidos com os materiais de LSF;
- A fabricação dos materiais $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$, sendo realizados testes similares para caracterização;
- Análise EIS da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$, com intuito de se verificar se ela possui maior condutividade na teoria.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALDABÓ, R. **Célula combustível a Hidrogênio: Fonte de energia da nova era.** São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- AMADO, R. S., *et al.* **Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações.** Química Nova, SciELO Brasil, 30, 1, 189–197, 2007.
- ANDRADE, V.M., *et al.* **Magnetic and structural investigations on La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ nanostructured manganite: Evidence of a ferrimagnetic shell.** Journal of Solid State Chemistry, 219, 87-92, 2014.
- BABOU-KAMMOE, R., *et al.* **Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by controlled precipitation of saturated carbonate and calcium nitrate aqueous solutions.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, 90(1), 26–33, 2011.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications.** Wiley Interscience, New York, 2005.
- BIDRAWN, F., *et al.* **The Effect of Ca, Sr and Ba Doping on the Ionic Conductivity and Cathode Performance of LaFeO₃.** Journal of The Electrochemical Society, 155, B660–B665, 2008.
- BOUKAMP, B.A. **Fuel Cells: The amazing perovskite anode.** Nat Mater., 2:294, 2003.
- CAJAS DAZA, P. C. **Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de ZrO₂:3%mol Y₂O₃ Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília., 108p, 2012.
- CALLISTER, W. D., Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução.** 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CAMPANATI, M., FORNASARI, G., VACCARI, A. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts.** Catalysis Today, 77(4), 299–314, 2003.
- CHANTLER, C. T., TRAN, C. Q., COOKSON, D. J. **Precise measurement of the lattice spacing of LaB₆ standard powder by the x-ray extended range technique using synchrotron radiation.** Physical Review A 69, 042101, 2004.
- CHEN, C., NASRALLAH, M., ANDERSON, H. **Synthesis and characterization of YSZ thin film electrolytes.** Solid State Ionics, 70-71, 101–108, 1994.
- CHENG, Y., *et al.* **Preparation of SOFC Cathodes by Infiltration into LSF-YSZ Composite Scaffolds.** Journal of The Electrochemical Society, 163(2), F54–F58, 2016.
- CHENG, Y., *et al.* **An Investigation of LSF-YSZ Conductive Scaffolds for Infiltrated SOFC Cathodes.** Journal of The Electrochemical Society, 164(6), F525–F529, 2017.
- CHENG, Y., *et al.* **Composite LSF-YSZ and LSCrF-YSZ Electrode Scaffolds for Infiltrated SOFC Cathodes.** Transactions, E C S Society, The Electrochemical, 78(1), 729–740, 2017.
- CHERRY, M., ISLAM, M. S., CATLOW, C. R. A. **Oxygen ion migration in perovskite-type oxides.** Journal of Solid State Chemistry, 118, 125-132, 1995.
- CHEVALIER, J., *et al.* **The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends.** Journal of the American Ceramic Society, 92(9), 1901–1920, 2009.
- CIAMBELLI, P., *et al.* **AF₂O₃ (A=La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}Mg_xO₃ Perovskites as Methane Combustion and CO Oxidation Catalysts Structural, Redox and Catalytic Properties.** Applied Catalysis B: Environmental, 29, 239–250, 2001.
- CICILLINI, S. A. **Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante.** Tese de Doutorado. Programa de pós- Graduação em Química. Facultad de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 140p, 2006.
- COMPSON, C. E. **Design, fabrication and characterization of novel planar solid oxide fuel cells.** Doctor of Philosophy in the School of Materials Science & Engineering, Georgia Institute of Technology, 2007.
- CORTI, H. R., GONZALEZ, E. R. **Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications.** 1ª Edição. Springer, 2014.
- CRYSTALLOGRAPHICA Search-Match. Version 2.1.1.1. [S.l.]: Oxford Cryosystems, 2004.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

- CURI, M. O. **Modelagem e simulação de fenômenos interfaciais e eletroquímicos em estruturas Ânodo/eletrólito para célula a combustível de óxido sólido.** Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.
- DANKS, A. E., HALLB, S. R., SCHNEPP, Z. **The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis.** *Materials Horizons*, 3, 91, 2016.
- DE ALMEIDA, R. M. **Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas.** Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 100 p, 2014.
- DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA Y BIOLOGIA ESTRUCTURAL DE CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS. Em: CRISTALOGRAFIA. **4. Direct and reciprocal lattices.** Disponível em: < http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04-en.html>. Acesso em 14 março 2019.
- DIMESSO, L. **Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications.** *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 1–22, 2016.
- DIXON, E. **The Anion Chemistry of Transition Metal Oxides and Oxychlorides,** Tese de Doutorado em Ciências Físicas, New College, University of Oxford, 258 p, 2011.
- DOYLE, B. T. **Towards rational design of solid oxide fuel cell electrodes through surface modification.** Dissertação em Ciência dos Materiais e Engenharia, Georgia Institute of Technology, 173 p, 2017.
- EGERTON, R.F. **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM,** Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005.
- ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Em: BIOGRAPHY. **Francis Thomas Bacon British Engineer.** Disponível em: <<https://www.britannica.com/biography/Francis-Thomas-Bacon>>. Acesso em 17 março 2018.
- FAN, H., ZHANG, Y., HAN, M. **Infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} nanoparticles into YSZ scaffold for solid oxide fuel cell and solid oxide electrolysis cell.** *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 620–626, 2017.
- FEHRIBACH, J.D., O'HAYRE, R. **Triple Phase Boundaries in Solid-Oxide Cathodes.** *SIAM Journal of Applied Mathematics*. 70. 510-530, 2009.
- FENG, H. J., MOORE, J. J., WIRTH, D. G. **Combustion synthesis of ceramic-metal.** *Metallurgical Transactions A*, 23(9), 2373–2379, 1992.
- FILONOVA, E. A., *et al.* **Phase Equilibria in the System LaMnO₃ + d–SrMnO₃–LaFeO₃–SrFeO₃ – d,** Ural State University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia, 2005.
- FLORIO, D. D., *et al.* **Materiais cerâmicos para células a combustível (ceramic materials for fuel cells).** *Cerâmica, SciELO Brasil*, 50, 316, 275–290, 2004.
- FUEL CELL STORE. Em: FUEL CELL STORE BLOG. **Polarization Curves.** Disponível em: <<http://www.fuelcellstore.com/blog-section/polarization-curves>>. Acesso em 08 junho 2018.
- FUEL CELL TODAY. Em: HISTORY. **Origins.** < <http://www.fuelcelltoday.com/history>>. Acesso em 17 maio 2018.
- GEORGIA STATE UNIVERSITY. Em: SOLIDS. **SQUID Magnetometer.** Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html>>. Acesso em: 10/09/2019.
- GETREVISING. Em: ETHANOL FUEL CELLS. **Assessing the pros and cons of ethanol fuel cells.** Disponível em: <https://getrevising.co.uk/grids/methanol_fuel_cells>. Acesso em 16 maio 2018.
- GETREVISING. Em: METHANOL FUEL CELLS. **Assessing the pros and cons of methanol fuel cells.** Disponível em: <https://getrevising.co.uk/grids/ethanol_fuel_cells>. Acesso em 16 maio 2018.
- GONZALES, J. M. **Obtenção de eletrólitos sólidos com composição Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, para aplicação em células a combustível.** Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas - Universidade de Brasília, 2012.
- GROSS, E. **Curso teórico prático de técnicas em microscopia eletrônica.** Universidade Estadual de Santa Cruz, 2014. Disponível em: < http://www.uesc.br/centros/cme/arquivos/apostila_curso_cme.pdf>. Acesso em 10 março 2019.

- GUIDARA, K., DHAHRP, E., JOUBERT, J. C. **X-ray diffraction, electrical and magnetic studies of solid solution $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.2$)**. *Phase Transitions*, 68(4), 607–619, 1999.
- HANNA, J. *et al.* **Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels**. *Progress in Energy and Combustion Science* 40 74-111, 2014.
- HANNICK, H. J., KELLY, P. M., MUDDLE, B. C. **Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics**. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(3), 461, 2000.
- HAVLÍK, T. **Experimental Methods of Investigating Hydrometallurgical Processes**. *Hydrometallurgy*, 309–340, 2008.
- HEMBERGER, J., *et al.* **Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$)**. *Physical Review B* 66, 094410, 2002.
- HLUCHY, M. M. **The Value of Teaching X-ray Techniques and Clay Mineralogy to Undergraduates**. *Jour. Geoscience Education*, 47, 236-240, 1999.
- HU, A.-Y., WANG, H.-Y. **The exchange interaction values of perovskite-type materials EuTiO_3 and EuZrO_3** . *Journal of Applied Physics*, 116(19), 193903, 2014.
- HUANG, A., CHANG, C. H., JENG, H. T. **Magnetic Phase Transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Induced by Charge Transfer and Interdiffusion**. *IEEE MAGNETICS LETTERS*, Volume 8, 1402905, 2017.
- ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Em: FUEL CELLS. **Solid Oxide Fuel Cells by Earnest Garrison**. Disponível em: <<https://mypages.iit.edu/~smart/garrear/fuelcells.htm>>. Acesso em 17 março 2018.
- ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Em: TA. **Introduction to TG/DTA/DSC**. Disponível em: <<http://www.chem.latech.edu/~upali/chem466/TA/TA.pdf>>. Acesso em 08 março 2019.
- INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. Em: NÍQUEL. **O Níquel e a Indústria**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/niquel-industria.php>>. Acesso em: 22 agosto 2019.
- INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍAS EDUCATIVAS Y DE FORMACIÓN DEL PROFESORADO. Em: CRYSTALIZACIÓN Y AMBIENTES PETROGENÉNICOS 1º BACHILLERATO. **La Materia Cristalina y sus Propiedades**. Disponível em: <<http://recursos.cnice.mec.es/biosfera/alumno/1bachillerato/cristalizacion/contenido1.htm>>. Acesso em 23 novembro 2018.
- IRVINE, J. T. S., SINCLAIR, D. C., WEST, A. R. **Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy**. *Advanced Materials*, 2, 3, 132-138, 1990.
- ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Cleveland: Springer US, 2009.
- IUPAC. Em: IUPAC GOLDBOOK. **Colloidal suspension**. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/html/C/C01177.html>>. Acesso em 13 abril 2018.
- IUPAC. Em: IUPAC GOLDBOOK. **Colloidal**. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/html/C/C01172.html>>. Acesso em 13 abril 2018.
- IVANOV, S. **Multiferroic complex metal oxides: Main features of preparation, structure, and properties**. *Advanced Functional Materials*, 163–238, 2012.
- JACOBSON, A. J. **New Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells**. Center for Materials Chemistry University of Houston, Houston, Texas, 2004.
- JIANG, S. P. **Nano-structured Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells by Infiltration**. In: ZHAO, T. S.; MENG, N. (Ed.) *Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2013. p 135-177.
- JOSE CHIRAYIL, C., *et al.* **Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles**. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, Micro and Nano Technologies*. 1–36, 2017.
- KAEWPANHA, M., *et al.* **Synthesis and Characterization of Sr-doped LaFeO_3 perovskite by sol-gel auto-combustion method**. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 1259, 012017, 2019.
- KAFA, C. A., TRIYONO, D., LAYSANDRA, H. **Temperature-dependent impedance spectroscopy of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ nano-crystalline material**. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 188, 012027, 2017.
- KAMMER HANSEN, K.; MOGENSEN, M. **Evaluation of LSF based SOFC Cathodes using Cone-shaped Electrodes**. *Fuel Cells and Solid State Chemistry Department, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark*, 2008.

- KEVEX INSTRUMENTS. **Energy-dispersive X-ray microanalysis: An introduction**. NORAN Instruments, Wisconsin, 1999.
- KILNER, J. A., DE SOUZA, R. A., FULLARTON, I. C. (1996). **Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides**. *Solid State Ionics*, 86-88, 703–709, 1996.
- KIM, H., *et al.* **Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet**. *Journal of the American Ceramic Society*, 85 [6] 1473–76, 2002.
- KISI, E. H. **Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation**. *Key Engineering Materials*, 153-154, 1-36, 1998.
- KONG, J., *et al.* **Synthesis and electrochemical properties of LSM and LSF perovskites as anode materials for high temperature steam electrolysis**. *Journal of Power Sources*, 186(2), 485–489, 2009.
- KOTESWARARAO, P., *et al.* **Review on Different Components of Solid Oxide Fuel Cells**. *Journal of Powder Metallurgy & Mining*, 06(03), 2017.
- KUMAR, A., *et al.* **Combustion synthesis of copper–nickel catalysts for hydrogen production from ethanol**. *Chemical Engineering Journal*, 278, 46–54, 2015.
- KUMAR, S., MESSING, G. L. **Synthesis of barium titanate by a basic pH Pechini process**. In: *MRS Proceedings*. Cambridge University Press, 1992.
- KÜNGAS, R., *et al.* **Restructuring Porous YSZ by Treatment in Hydrofluoric Acid for Use in SOFC Cathodes**. *Journal of the American Ceramic Society*, 94 [7] 2220–2224, 2011.
- KÜNGAS, R., VOHS, J., GORTE, R. **Effect of the Ionic Conductivity of the Electrolyte in Composite SOFC Cathodes**. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (6) B743-B748, 2011.
- LAKSHMINARAYANAN, N., *et al.* **Doped LaFeO₃ as SOFC catalysts: Control of oxygen mobility and oxidation activity**. *Catalysis Today*: 157(1-4), 446–450, 2010.
- LEE S., *et al.* **Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) and La_{0.6}Ba_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LBCF) cathodes prepared by combined citrate-EDTA method for IT-SOFCs**. *Journal of Power Sources*, 157, 848–854, 2006.
- LIU, Z. Q., *et al.* **Reversible Metal-Insulator Transition in LaAlO₃ Thin Films Mediated by Intragap Defects: An Alternative Mechanism for Resistive Switching**. *Physical Review B*, 84, (16), 165106, 2011.
- MACDONALD, J. R., BRACHMAN, M. K. **Linear-System Integral Transform Relations**. *Reviews of Modern Physics*, 28(4), 393–422, 1956.
- MANDAL, S. K., *et al.* **Nanostructures of Sr²⁺doped BiFeO₃ multifunctional ceramics with tunable photoluminescence and magnetic properties**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(5), 055303, 2013.
- MARSH, K. N. **Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties**. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
- MARTINEZ, G. J. M. **Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, para Aplicações em Células a Combustível**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília., 81p, 2013.
- MINH, N. **Solid oxide fuel cell technology – features and applications**. *Solid State Ionics*, 174(1-4), 271–277, 2004.
- MOGENSEN, M., *et al.* **Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices**. *Journal of Electroceramics*, 5:2, 141-152, 2000.
- MORÁN-RUIZ, A., *et al.* **Effects of using (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Fe_{0.6}Mn_{0.3}Co_{0.1}O₃ (LSFMC), LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} (LNF) and LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_{3-δ} (LNC) as contact materials on solid oxide fuel cells**. *Journal of Power Sources*, 248, 1067–1076, 2014.
- MUÑOZ M., R. A. **Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas a Base de ZrO₂:3 mol % Y₂O₃ para Aplicações em Sensores de Oxigênio**. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM. DM- 32A/10, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 110 p, 2010.
- MUÑOZ M., R. A. **Microestrutura E Propriedades Elétricas Da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido Em Sensores De Oxigênio**. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM. DM- 06A/13, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 134 p, 2013.

- MURADE, P. A., *et al.* **Acetone gas-sensing performance of Sr-doped nanostructured LaFeO₃ semiconductor prepared by citrate sol-gel route.** *Current Applied Physics*, 11(3), 451–456, 2011. doi:10.1016/j.cap.2010.08.020
- NAVROTSKY, A. **Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures.** *Chemistry of Materials*, 10(10), 2787–2793, 1998.
- NOBRE, M. A. L., LANFREDI, S. **Dielectric loss and phase transition of sodium potassium niobate ceramic investigated by impedance spectroscopy.** *Catalysis Today*, 78, 529–538, 2003.
- OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. Em: FUEL CELL TECHNOLOGIES OFFICE. **Comparison of Fuel Cell Technologies.** Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>>. Acesso em: 16 março 2018.
- OSSILA. Em: PAGES. **Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques.** Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/spin-coating>>. Acesso em 21 maio 2020.
- PEREIRA, D. **Síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação como cátodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC).** Diplomação em engenharia de Materiais. Universidade Federal Rio Grande do Sul, 2009.
- QIN, F., *et al.* **Enhancement of grain growth and electrical conductivity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ceramics by microwave irradiation.** *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 1854–1859, 2019.
- RAKSHIT, J. **Preparation of Ytria Stabilized Zirconia Precursor Hydroxy Hydrogel through Co-precipitation and Study of Sintering Process of Calcined Hydrogel.** *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 69(4), 223–228, 2010.
- RALPH, J. M., ROSSIGNOL, C., KUMAR, R. **Cathode Materials for Reduced-Temperature SOFCs.** *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (11) A1518-A1522, 2003.
- RHEE, H.-K., NAM, I.-S., PARK, J. M. **New Development and Application in Chemical Reaction Engineering.** *Proceedings of the 4th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE '05)*, Gyeongju, Korea, 2006.
- RIBEIRO, D. V., SOUZA, C. A. C., ABRANTES, J. C. C. **Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete.** *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 8(4), 529-546, 2015.
- RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design.** 2ª Edição. CRC Press, 1992.
- ROCKENBERGER, J., SCHER, E. C., ALIVISATOS, A. P. **A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides.** *Journal of the American Chemical Society*, 121(49), 11595–11596, 1999.
- RODRIGUES, F. A. **Síntese, caracterização e desempenho eletroquímico de uma célula a combustível unitária obtida via método dos precursores poliméricos.** Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, 68p, 2019.
- RODRIGUEZ, J. E. **Síntesis de óxidos de interes industrial**, primeira edição, SAMAVA impressões, 2012.
- RODRÍGUEZ-PAÉZ, J., *et al.* **Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles.** *Journal of the European Ceramic Society*, 21(7), 925–930, 2001.
- ROMAN, P., GUTIERREZ-ZORRILA, J. M. **A Quick Method for Determining the Density of Single Crystals.** *Journal of Chemical Education*, 62(2), 167, 1985.
- RUIZ-TREJO, E., ATKINSON, A., BRANDON, N. P. **Metallizing porous scaffolds as an alternative fabrication method for solid oxide fuel cell anodes.** *Journal of Power Sources*, 280, 81 – 89, 2015.
- SCHNEIDER, C. A., RASBAND, W. S., ELICEIRI, K. W. **NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis.** *Nature methods*, 9(7), 671-675, 2012.
- SHOLKLAPPER, T. Z., *et al.* **Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes.** *Nano Letters*, 7(7), 2136–2141, 2007.
- SIGMA ALDRICH. Em: MATERIALS SCIENCE. **Solid Oxide Fuel Cell Materials.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=105700873>>. Acesso em 11 abril 2018.
- SILVA, M., *et al.* **Preparação e avaliação de célula a combustível do tipo pacotes unitária com anodo a base de níquel e cobalto.** *Revista Matéria, SciELO Brasil*, 12, 1, 72–85, 2007.

- SOARES, S. S. **Síntese e caracterização de perovskitas de lantânio preparadas pelo método do citrate amorfo modificado**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 66 p, 2013.
- SOUSA, M. A. M. **Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo**. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- SQUID NATIONAL FACILITY. Em: BASIC LITERATURE. **Basic Literature About SQUID National Facility (Funded by DST)**. Disponível em: <http://squid.iitd.ernet.in/Basic_Literature.htm>. Acesso em: 10 setembro 2019.
- SUN, C., HUI, R., ROLLER, J. **Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review**. Journal of Solid State Electrochemistry, 14(7), 1125–1144, 2009.
- SUN, T., *et al.* **Effect of porosity on the electrical resistivity of carbon materials**. New Carbon Materials, 28(5), 349–354, 2013.
- SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, USA, 2001.
- TADOKORO, S. K., MUCCILLO, E. N. S. **Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização**. Cerâmica, 46(300), 230-237, 2000.
- TARASOV, A. **Thermal Analysis: methods, principles, application**. 2012. Disponível em: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departament/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2012_2013/andrey_tarasov__thermal_analysis__121026.pdf>. Acesso em 15 maio 2020.
- TAYLOR, F. H., BUCKERIDGE, J., CATLOW, C. R. A. **Screening Divalent Metals for A- and B-Site Dopants in LaFeO₃**. Chem. Mater., 29, 8147–8157, 2017.
- UNIVERSIDADE CORNELL, INSEAD E OMPI. (2018). **Índice Global de Inovação de 2018: Energizando o Mundo com Inovação**. Ithaca, Fontainebleau e Genebra, 2018. Disponível em: <https://www.wipo.int/edocs/pubdocs/pt/wipo_pub_gii_2018-abridged1.pdf>. Acesso em: 09 junho 2020.
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Em: PORTAL BIOSISTEMAS BRASIL. **O que é célula a combustível?**. Disponível em: <<http://www.usp.br/portaliobiosistemas/?p=4316>>. Acesso em: 13 março 2018.
- UNIVERSITY OF ILLINOIS. Em: FUEL CELLS. **Benefits and disadvantages**. Disponível em: <<https://publish.illinois.edu/fuel-cells/benefits-and-disadvantages/>>. Acesso em: 16 março 2018.
- VARMA, A., *et al.* **Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials**. Chemical Reviews, 116(23), 14493–14586, 2016.
- VOHS, J. M., GORTE, R. J. **High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration**. Advanced Materials, 21(9), 943–956, 2009.
- WAIN-MARTIN, A., *et al.* **Scalable synthetic method for SOFC compounds**. Solid State Ionics, 313, 52–57, 2017.
- WILLIAMS, D. B., BARRY CARTER, C. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**, Springer, 2ª edição, New York, 2009.
- WU, H., *et al.* **La_{1-x}Sr_xFeO₃ solid solutions in magnetic field**. Ceramics International, 44, 146–153, 2018.
- WU, X., *et al.* **High performance yttria-stabilized zirconia based intermediate temperature solid oxide fuel cells with double nano layer composite cathode**. International Journal of Hydrogen Energy, 42(2), 1093–1102, 2017.
- XIE, Y. J., *et al.* **Electronic phase diagram of epitaxial La_{1-x}Sr_xFeO₃ films**. Applied Physics Letters, 105, 062110, 2014.
- YAMAMOTO, O. (2000). **Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects**. Electrochimica Acta, 45(15-16), 2423–2435, 2000.
- YANG, F., *et al.* **Microstructure and Magnetic Studies of La_{1-x}Sr_xFeO₃ Nano Particles Fabricated by the Citrate Sol-Gel Method**. Materials Science (Medžiagotyra), 25, 3, 231-237, 2019.

ANEXOS

		Pág.
Anexo I	Metodologia apresentada por Muñoz (2013) para obtenção de Z10-Pch	83
Anexo II	Metodologia proposta por Rodrigues (2019) para obtenção de NiO	84
Anexo III	DRX: difratogramas e medidas dos cristalitos a partir dos picos principais no DRX de cada amostra LSF utilizando a equação de Scherrer	85
Anexo IV	Medidas das partículas no MET de cada amostra analisada de LSF utilizando ImageJ	93
Anexo V	Medidas dos grãos no MEV de cada amostra analisada de LSF utilizando ImageJ	99
Anexo VI	Composição e espectro de raios-X obtidos via EDS de cada amostra analisada de LSF	102
Anexo VII	SAED obtido via MET em cada amostra analisada de LSF, Z10-Pch e NiO	108
Anexo VIII	MEV e EDS em cada amostra analisada de LSF/Z10-Pch e NiO/Z10-Pch	112

- Soluções fabricadas segundo Muñoz (2013) e apresentadas na figura I.1:
 - “Solução 1: Ácido cítrico (AC) na forma sólida foi dissolvido no etileno glicol (EG) com uma relação em massa 1:4 sob agitação constante na temperatura de 70 °C” (Muñoz, 2013).
 - “Solução 2: (IV) Butóxido de zircônio (TBZ) líquido, que pelo fato de hidrolisar facilmente, foi dissolvido numa solução 2.6 molar de ácido nítrico” (Muñoz, 2013).
 - “Solução 3: O carbonato de ítrio foi dissolvido numa solução 0.3 molar de ácido nítrico” (Muñoz, 2013).

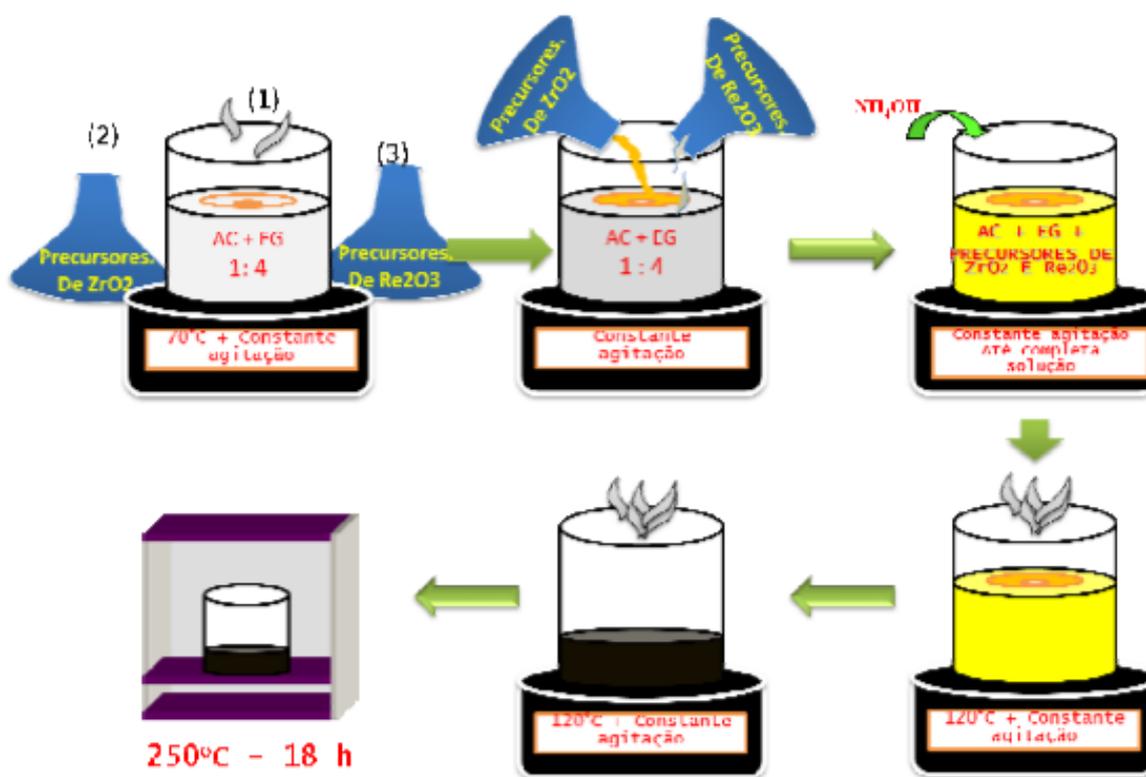


Figura I.1 Procedimento experimental para obtenção de zircônia estabilizada com concentrado de terras raras (ReSZ) utilizando método Pechini (Muñoz, 2013).

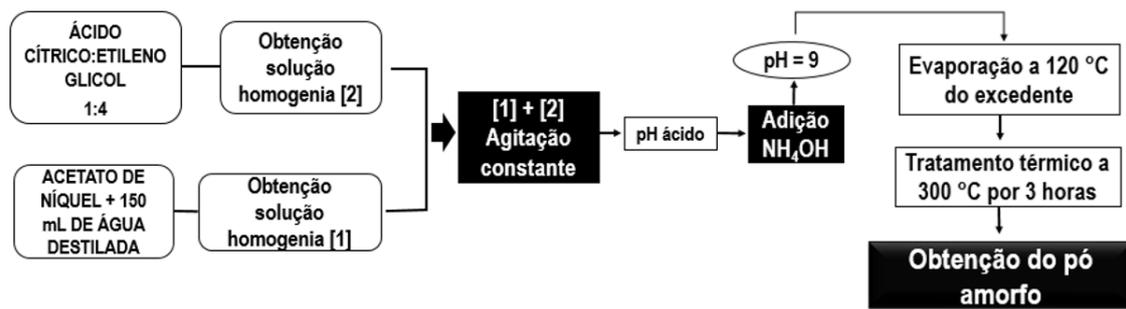


Figura II.1 Fluxograma da obtenção do pó de óxido de níquel pelo método Pechini (Rodrigues, 2019)

ANEXO III: DRX: difratogramas e medidas dos cristalitas a partir dos picos principais no DRX de cada amostra LSF utilizando a equação de Scherrer

III.1. Dados obtidos a partir dos DRX realizados no Laboratório de Raios-X Instituto de Geociências (IG) da Universidade de Brasília (UnB).

- DRX das amostras calcinadas

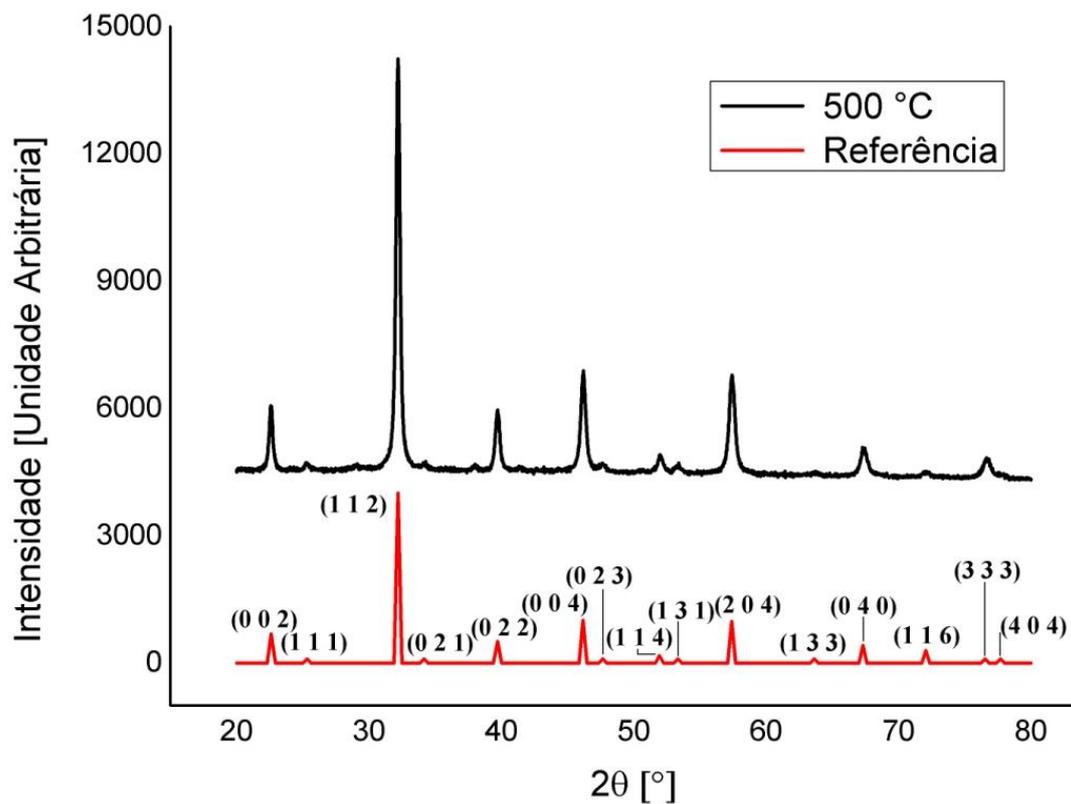


Figura III.1. DRX da amostra LSF 100:0 calcinada a 500 °C

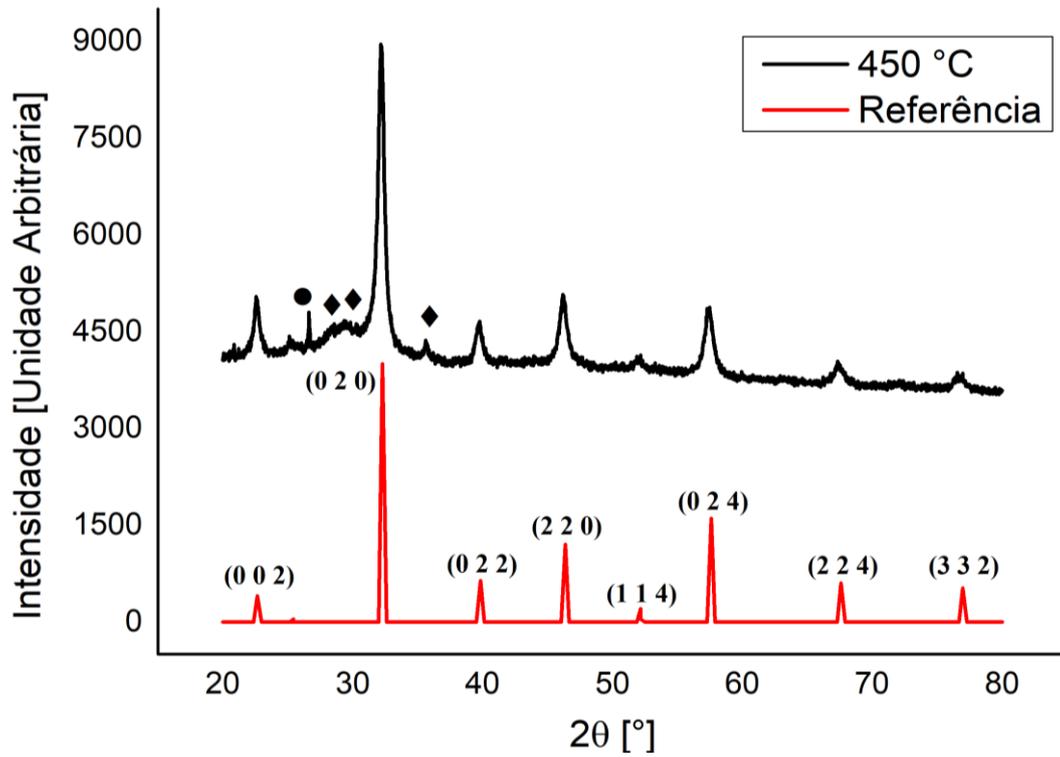


Figura III.2. DRX da amostra LSF 80:20 calcinada a 450 °C com as impurezas Sr (•) e La (♦)

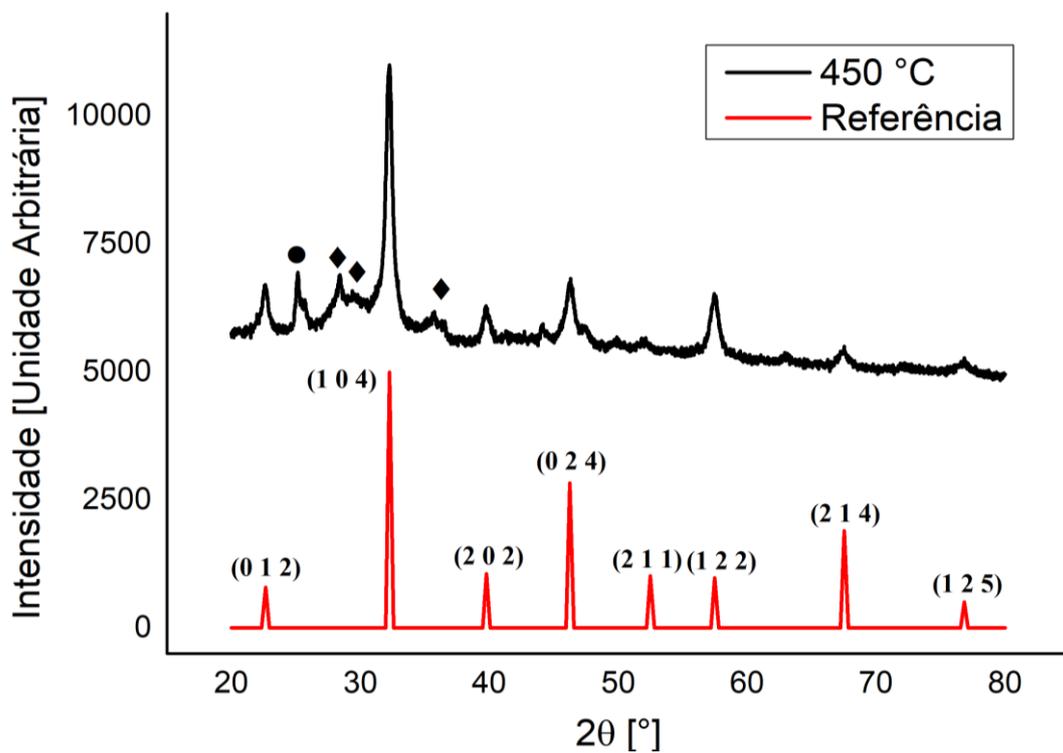


Figura III.3. DRX da amostra LSF 60:40 calcinada a 450 °C com as impurezas Sr (•) e La (♦)

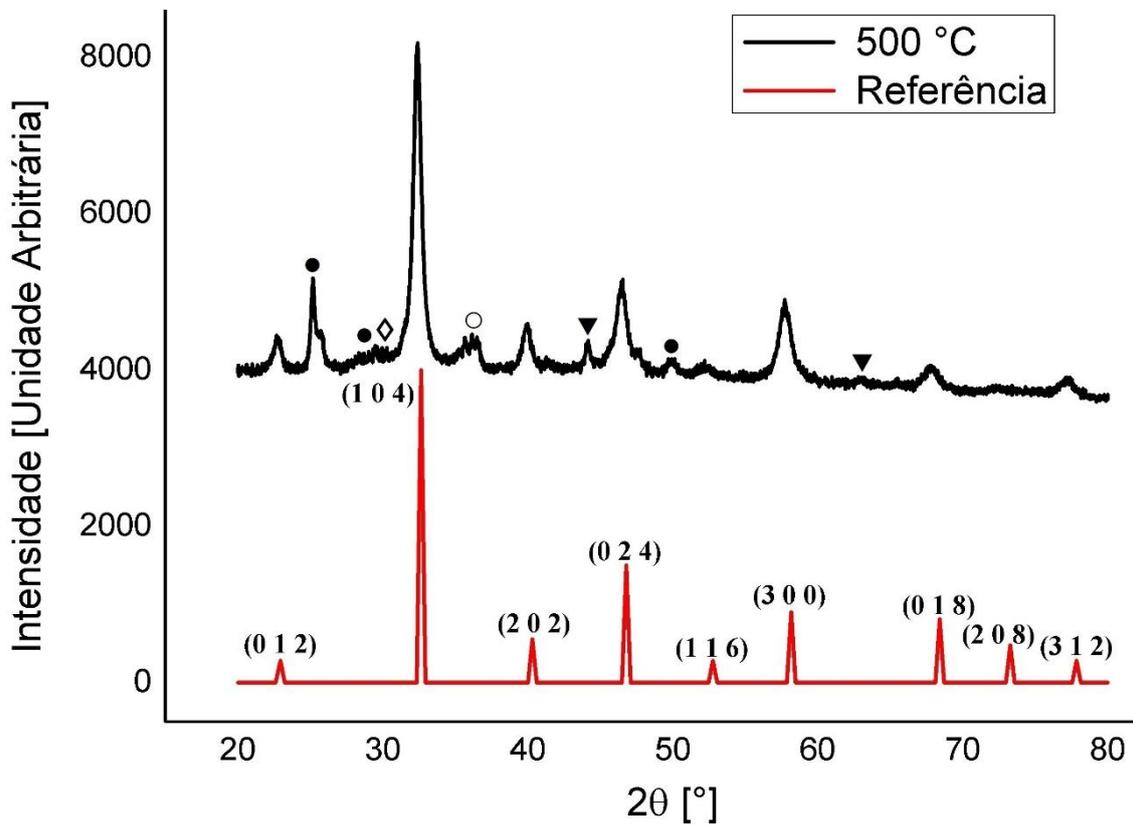


Figura III.4. DRX da amostra LSF 40:60 calcinada a 500 °C com as impurezas Sr (•), Fe_2O_3 (○), Fe (▼) e SrO (◊)

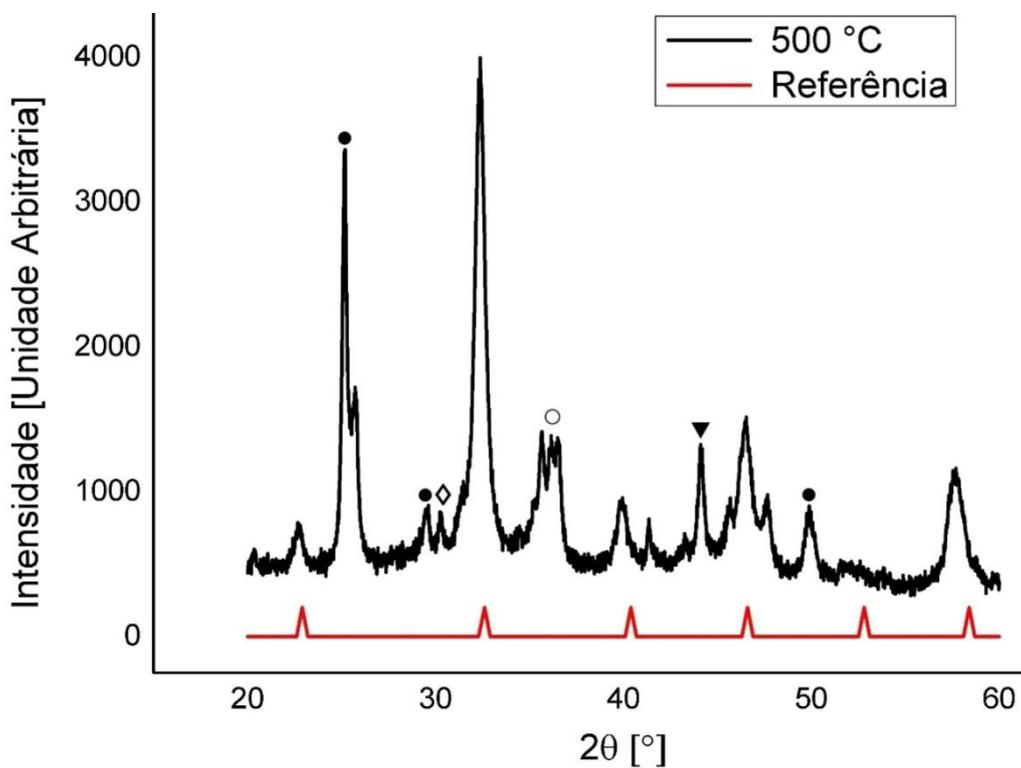


Figura III.5. DRX da amostra LSF 20:80 calcinada a 500 °C com as impurezas Sr (•), Fe_2O_3 (○), Fe (▼) e SrO (◊)

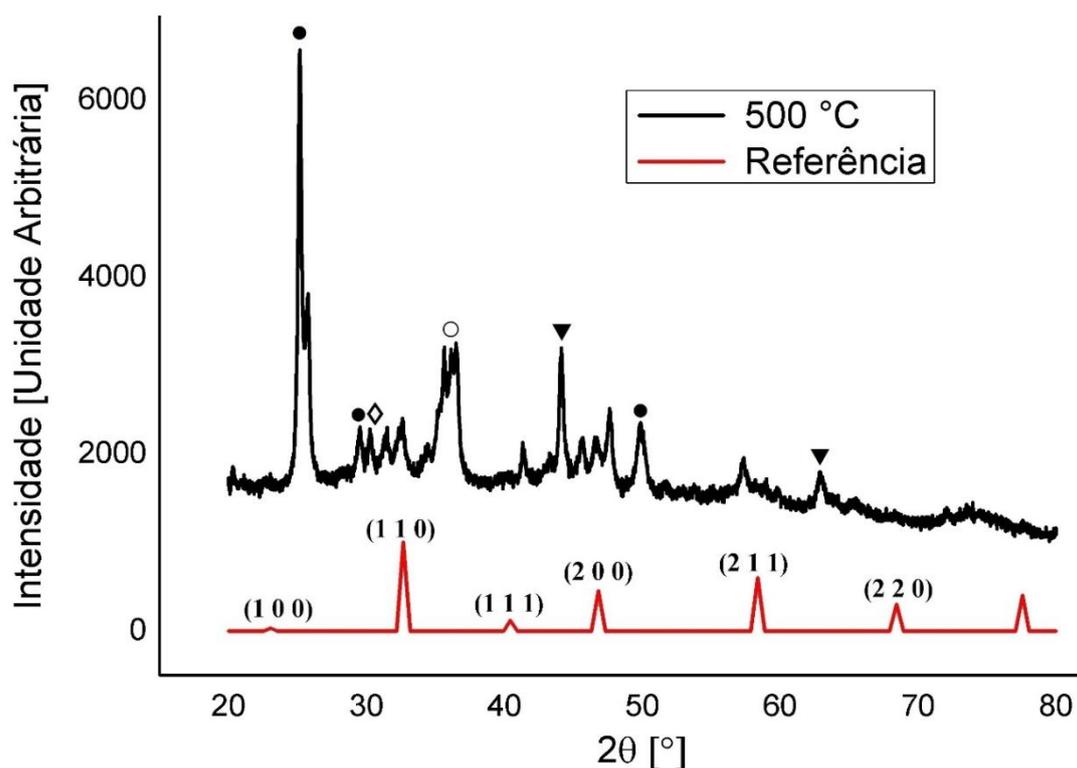


Figura III.6. DRX da amostra LSF 0:100 calcinada a 500 °C com as impurezas Sr (•), Fe₂O₃ (○), Fe (▼) e SrO (◊)

Quadro III.1 Ângulos aferidos a partir dos picos principais no DRX nas figuras III.1 a III.6 de cada amostra LSF

Medida	LSF 100:0 a 500 °C	LSF 80:20 a 450 °C	LSF 60:40 a 450 °C	LSF 40:60 a 500 °C	LSF 20:80 a 500 °C	LSF 0:100 a 500 °C
Pico 1	(0 0 2)	(0 0 2)	(0 1 2)	(0 1 2)	22,9°	(1 1 0)
Pico 2	(1 1 2)	(0 2 0)	(1 0 4)	(1 0 4)	32,6°	(1 1 1)
Pico 3	(0 2 2)	(0 2 2)	(0 2 4)	(0 2 4)	40,4°	(2 0 0)
Pico 4	(0 0 4)	(2 2 0)	(1 2 2)	(3 0 0)	46,6°	(2 1 1)
Pico 5	(2 0 4)	(0 2 4)	-	(0 1 8)	58,4°	-
Pico 6	(0 4 0)	-	-	(2 0 8)	-	-

Quadro III.2 Tamanho de cristalito de cada ângulo aferido a partir dos picos principais no DRX de cada amostra LSF

Medida	LSF 100:0 a 500 °C	LSF 80:20 a 450 °C	LSF 60:40 a 450 °C	LSF 40:60 a 500 °C	LSF 20:80 a 500 °C	LSF 0:100 a 500 °C
Ângulo 1	32,18 [nm]	22,54 [nm]	17,68 [nm]	16,90 [nm]	16,10 [nm]	15,87 [nm]
Ângulo 2	27,04 [nm]	19,18 [nm]	16,23 [nm]	14,84 [nm]	16,44 [nm]	22,50 [nm]
Ângulo 3	28,18 [nm]	19,59 [nm]	17,96 [nm]	16,68 [nm]	13,84 [nm]	17,39 [nm]
Ângulo 4	26,57 [nm]	17,16 [nm]	14,78 [nm]	12,63 [nm]	12,02 [nm]	22,40 [nm]
Ângulo 5	22,11 [nm]	15,69 [nm]	-	12,18 [nm]	10,33 [nm]	-
Ângulo 6	20,40 [nm]			14,05 [nm]	-	-

Quadro III.3. Características de cada impureza presente em LSF (Crystallographica, 2004)

Símbolo	Material	Código ICDD	Sistema cristalino	a [Å]	b [Å]	c [Å]
◆	La	PDF 65-7671	Hexagonal	3,770	-	12,159
•	Sr	PDF 1-574	Cúbico	6,05	6,05	6,05
○	Fe ₂ O ₃	PDF 39-1346	Cúbico	8,3515	8,3515	8,3515
▼	Fe	PDF 1-1252	Cúbico	2,86	2,86	2,86
◇	SrO	PDF 74-1227	Cúbico	5,104	5,104	5,104

- DRX das amostras sinterizadas

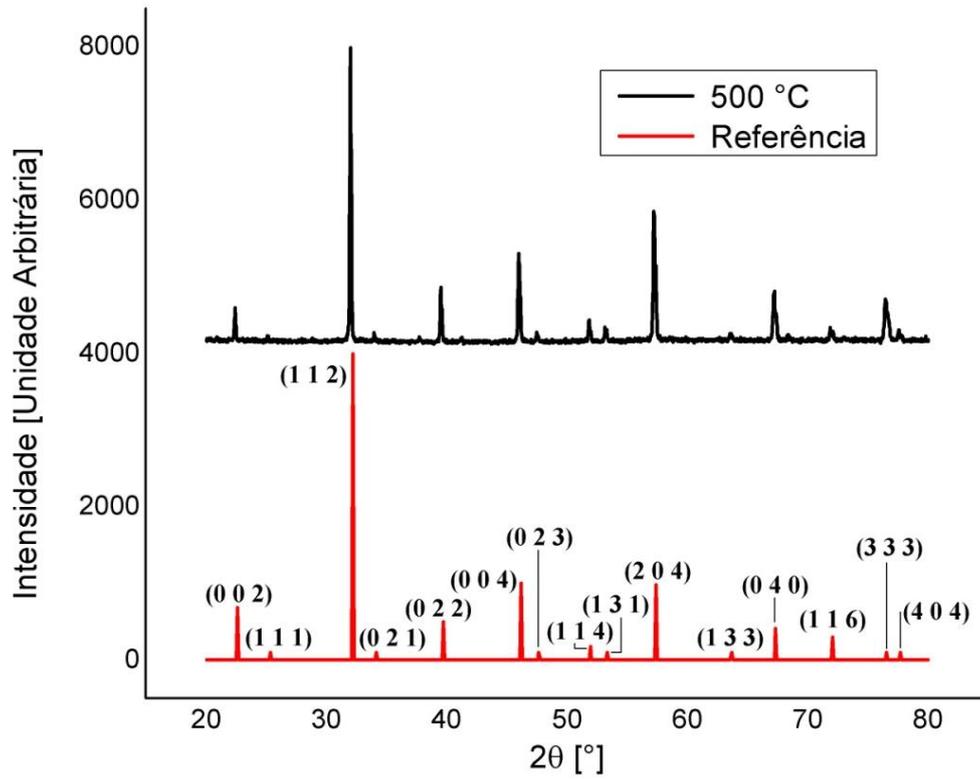


Figura III.7. DRX das amostras LSF 100:0 após sinterização a 1150 °C

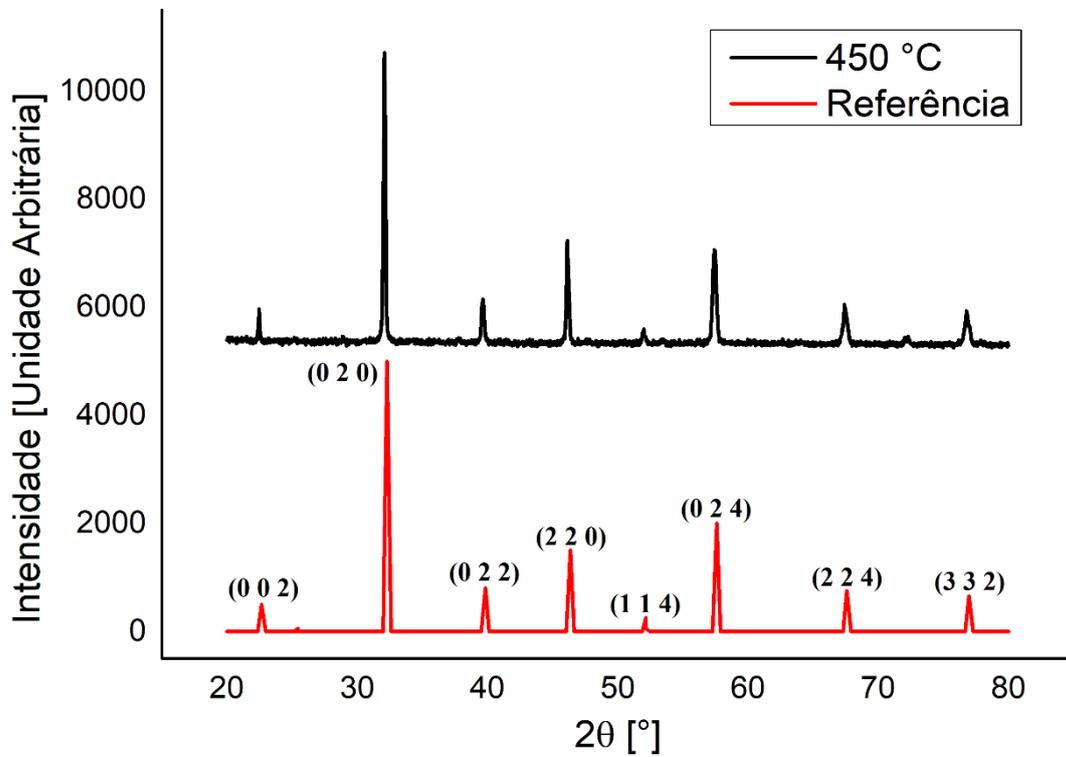


Figura III.8. DRX das amostras LSF 80:20 após sinterização a 1150 °C

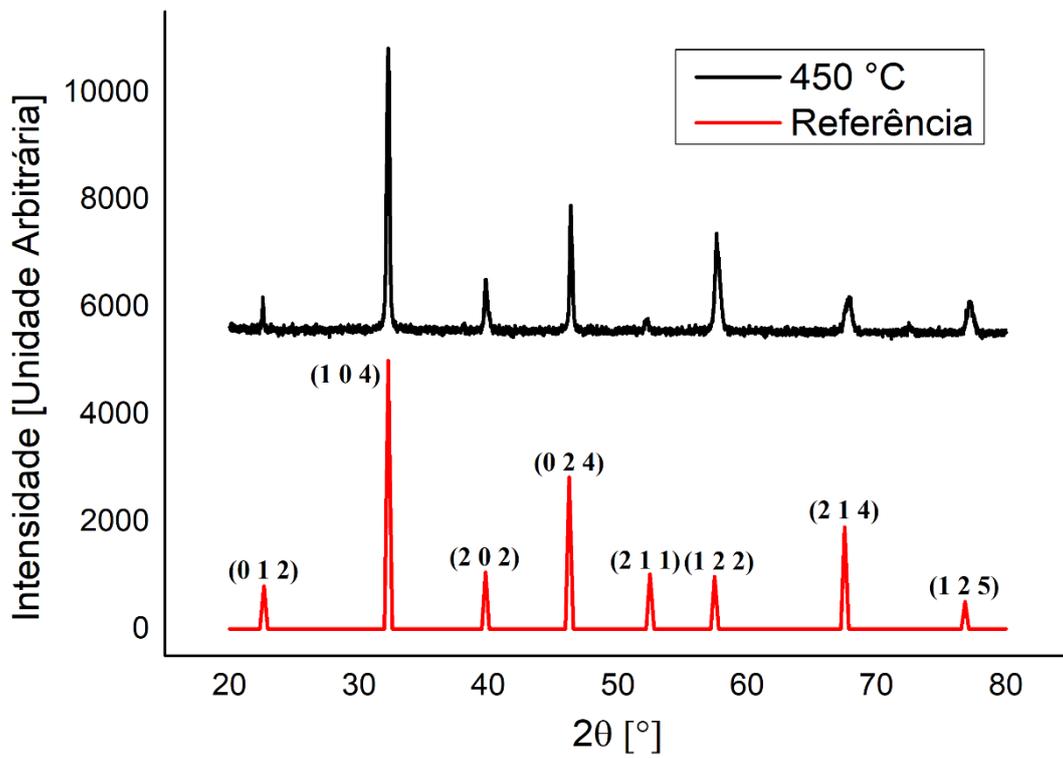


Figura III.9. DRX das amostras LSF 60:40 após sinterização a 1150 °C

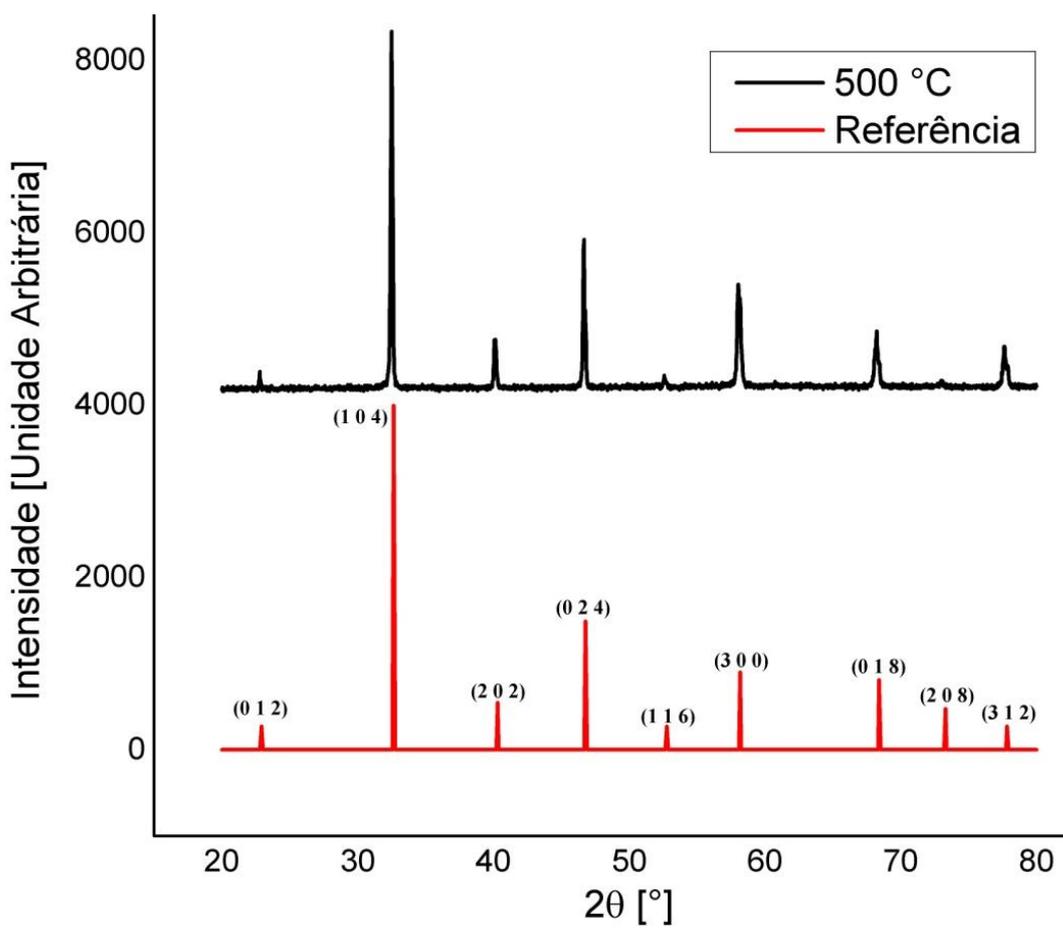


Figura III.10. DRX das amostras LSF 40:60 após sinterização a 1150 °C

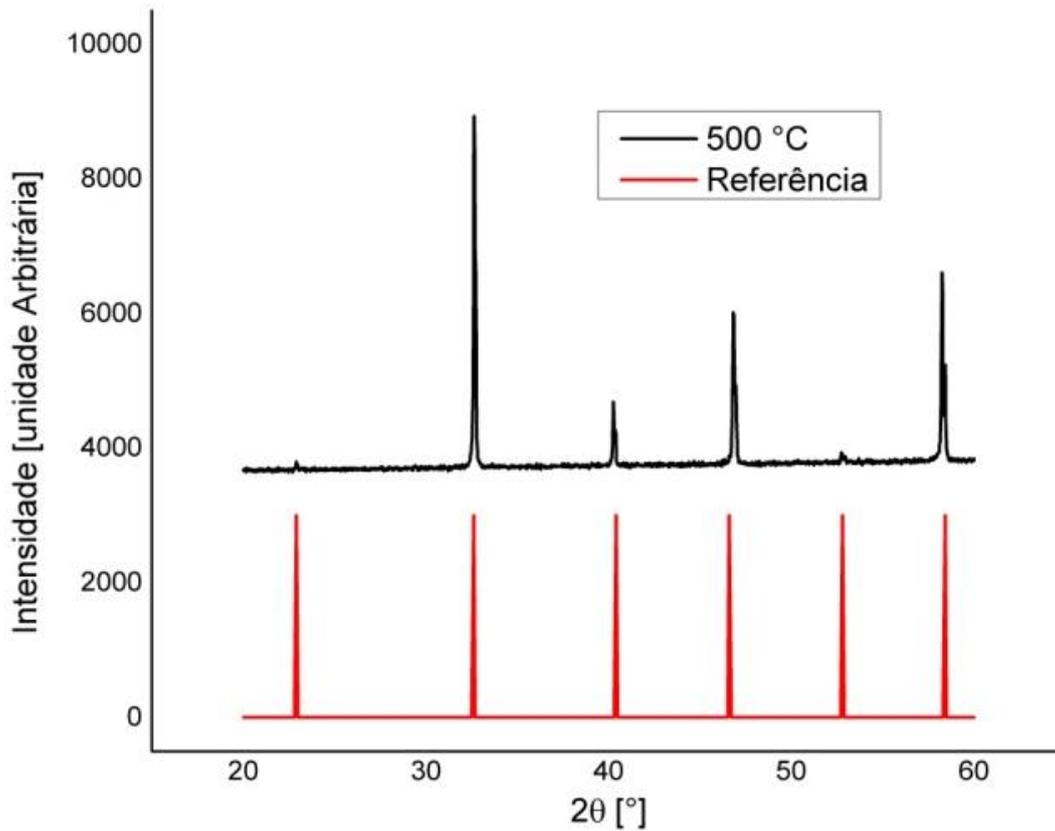


Figura III.11. DRX das amostras LSF 20:80 após sinterização a 1150 °C

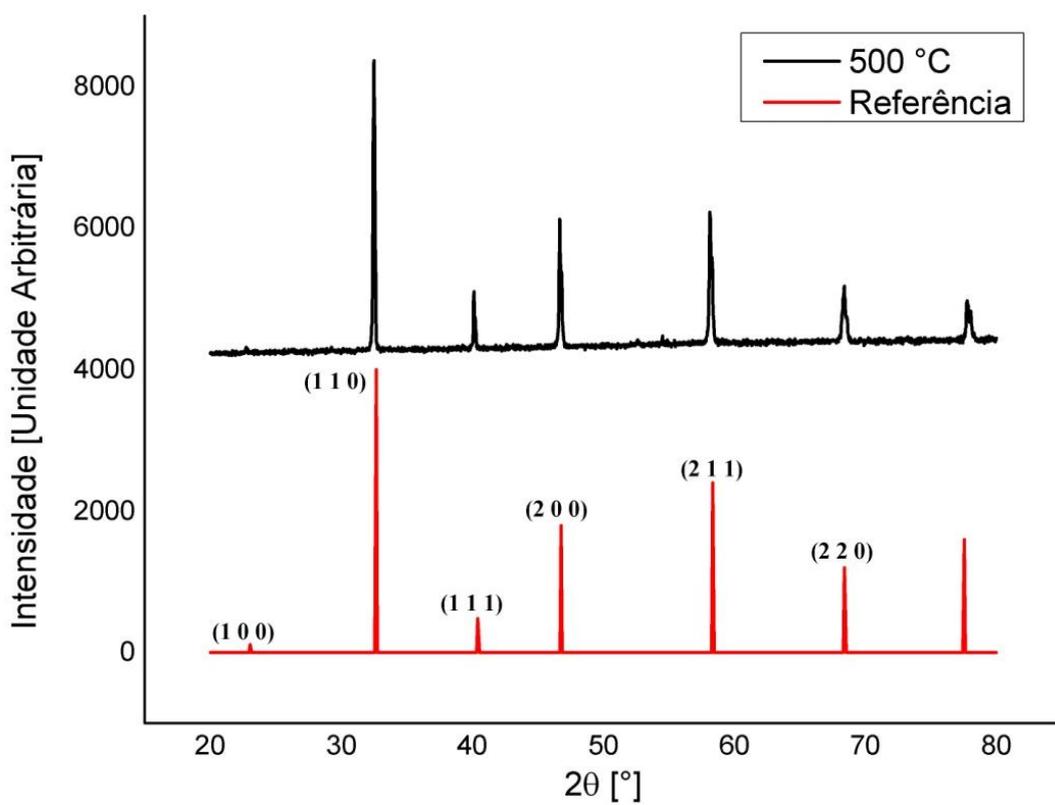


Figura III.12. DRX das amostras LSF 0:100 após sinterização a 1150 °C

IV.1. Imagens obtidas com auxílio do Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da Universidade de Brasília (UnB).

- LSF 100:0 a 500 °C

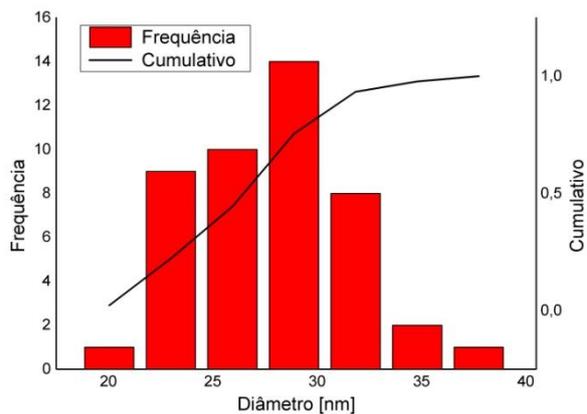
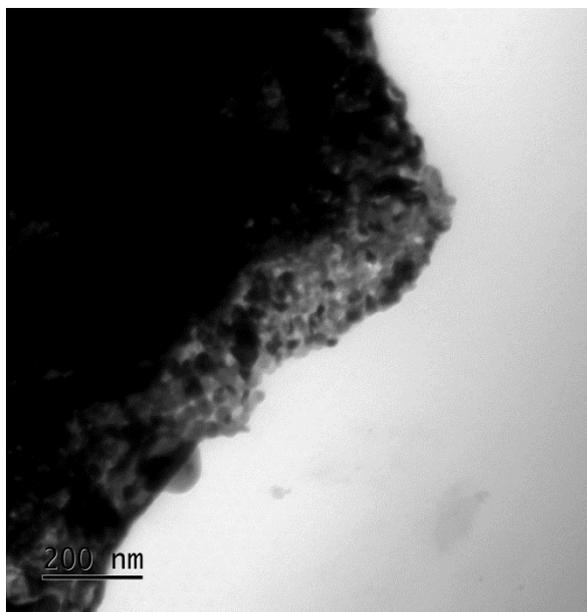


Figura IV.1. MET da amostra LSF 100:0 a 500 °C com respectivo histograma

- LSF 80:20 a 450 °C

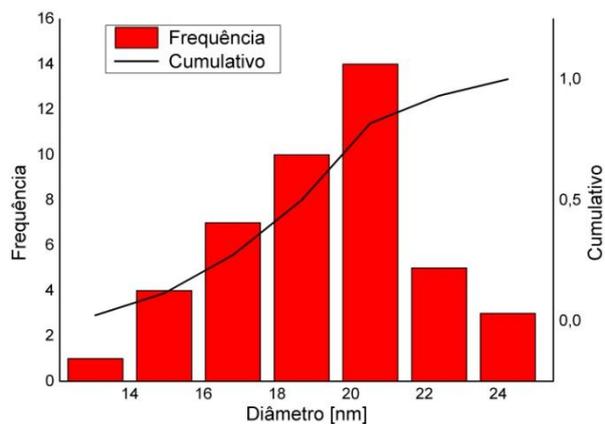
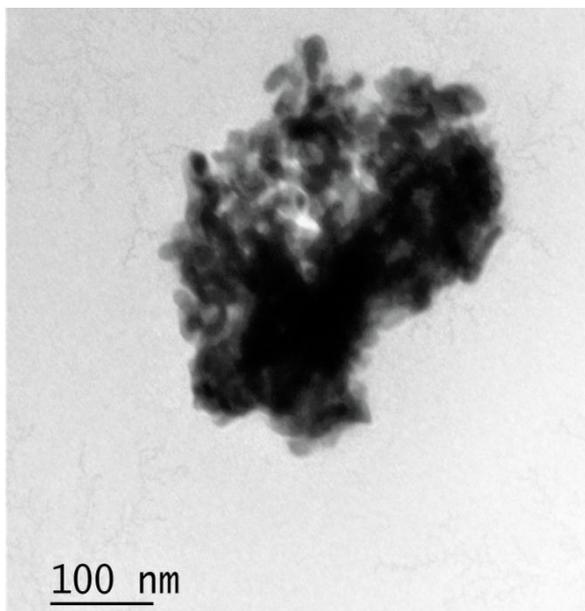


Figura IV.2. MET da amostra LSF 80:20 a 450 °C com respectivo histograma

- LSF 60:40 a 450 °C

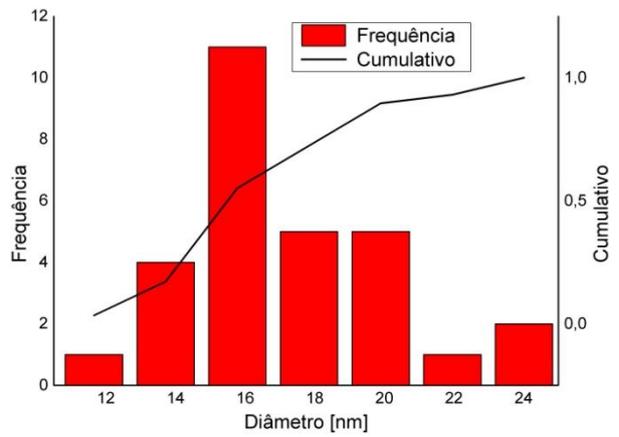
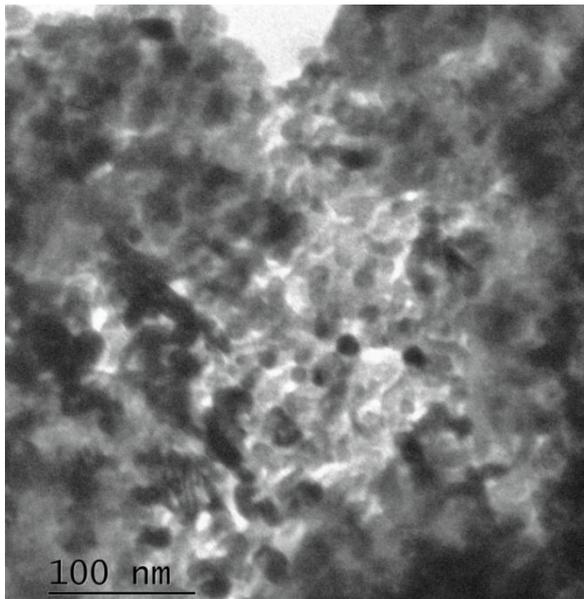


Figura IV.3. MET da amostra LSF 60:40 a 450 °C com respectivo histograma

- LSF 40:60 a 500 °C

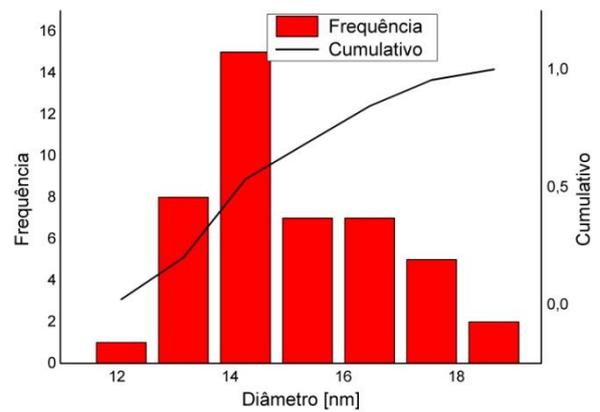
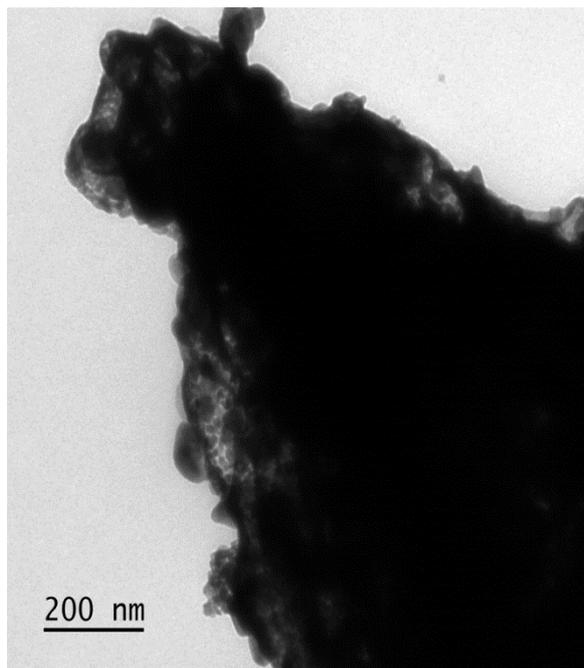


Figura IV.4. MET da amostra LSF 40:60 a 500 °C com respectivo histograma

- LSF 20:80 a 500 °C

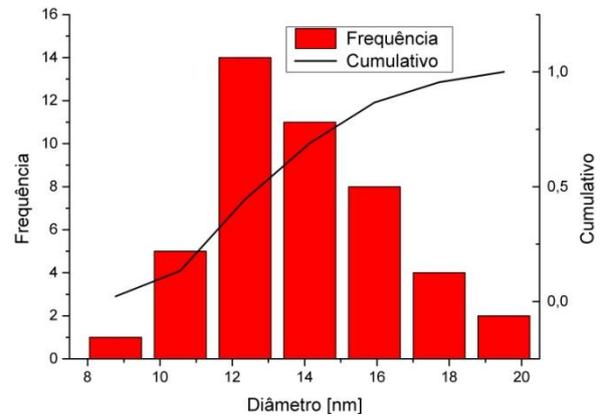
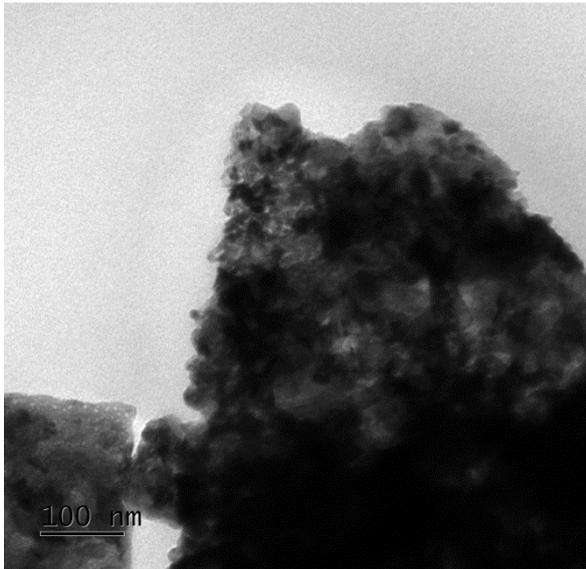


Figura IV.5. MET da amostra LSF 20:80 a 500 °C com respectivo histograma

- LSF 0:100 a 500 °C

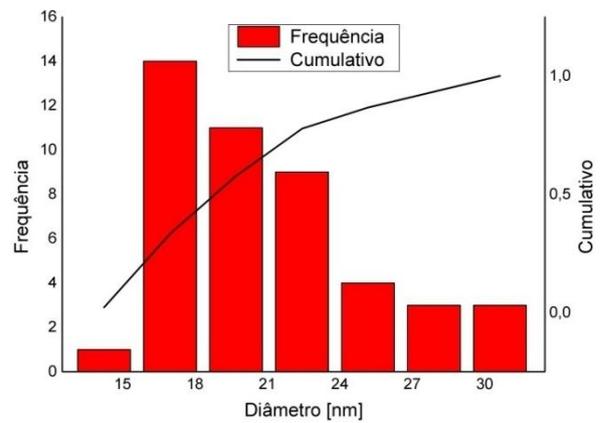
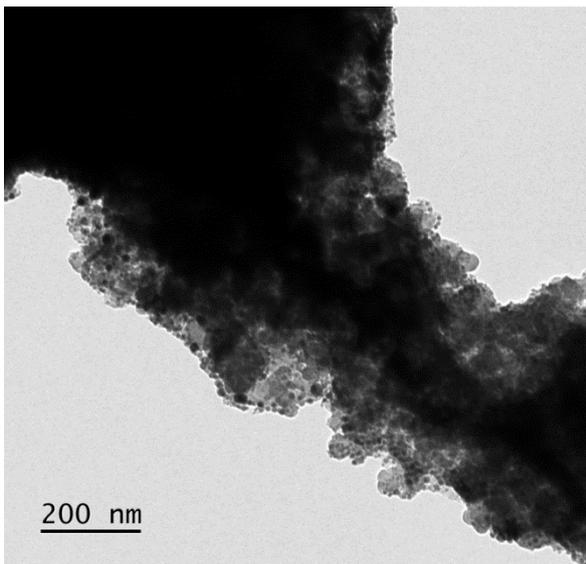


Figura IV.6. MET da amostra LSF 0:100 a 500 °C com respectivo histograma

IV.2. Imagens obtidas com auxílio do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG).

- LSF 100:0 a 500 °C

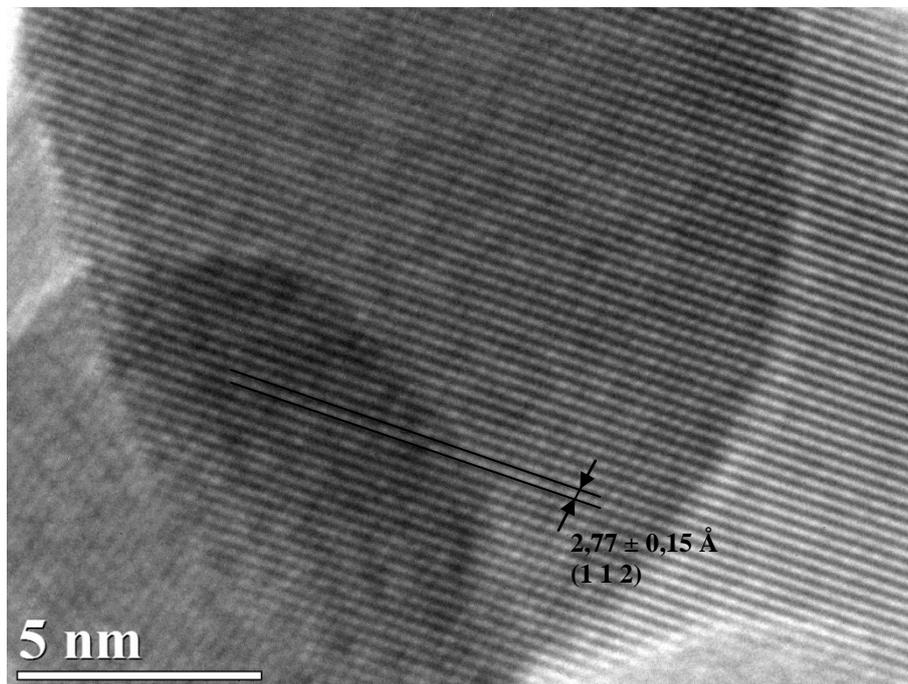


Figura IV.7. HRTEM da amostra LSF 100:0 a 500 °C

- LSF 80:20 a 450 °C

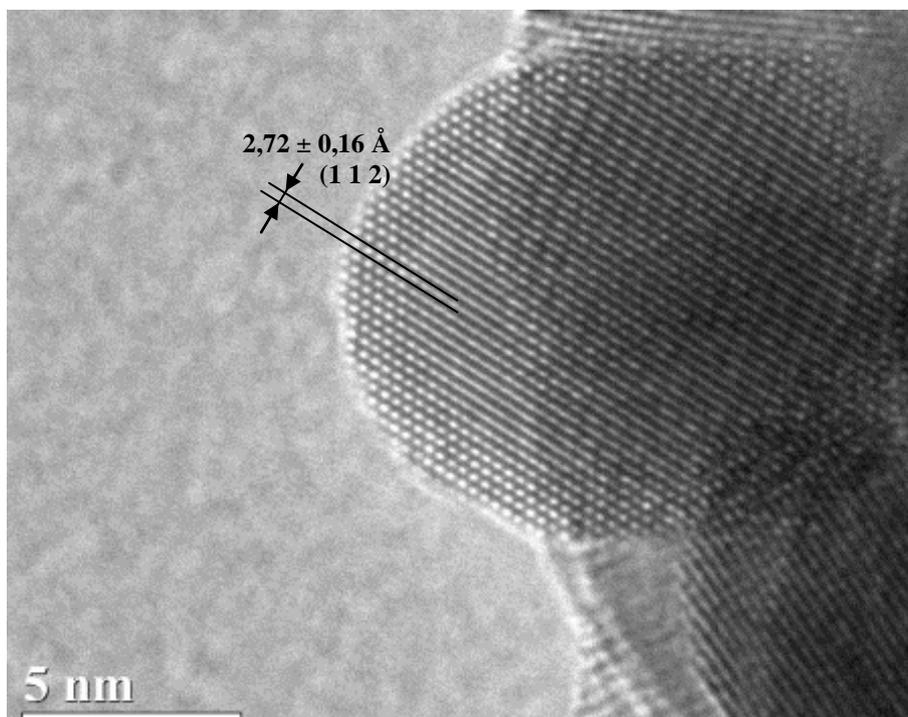


Figura IV.8. HRTEM da amostra LSF 80:20 a 450 °C

- LSF 60:40 a 450 °C

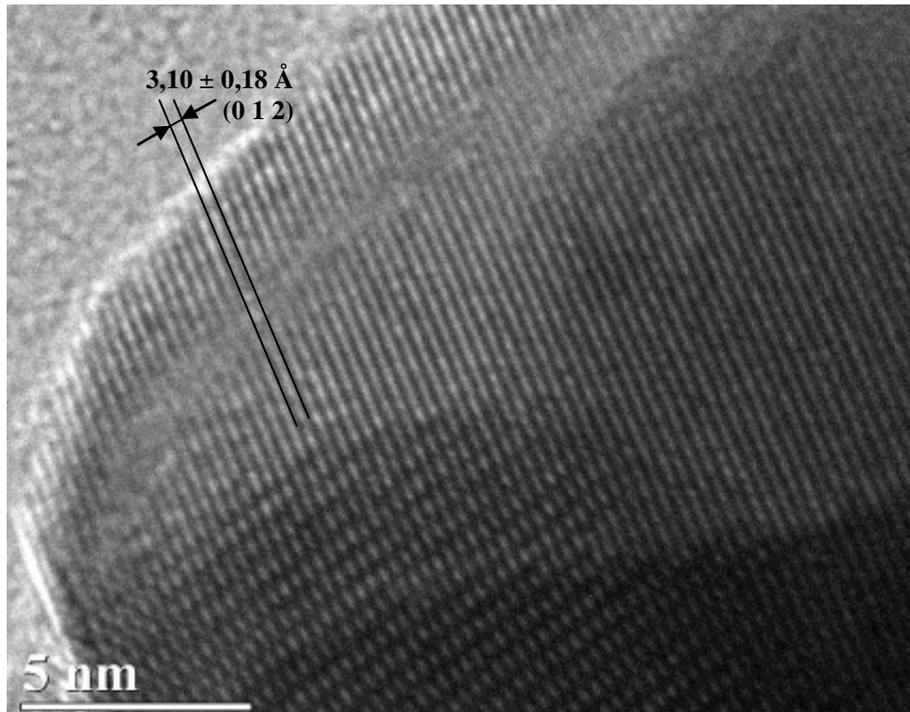


Figura IV.9. HRTEM da amostra LSF 60:40 a 450 °C

- LSF 40:60 a 500 °C

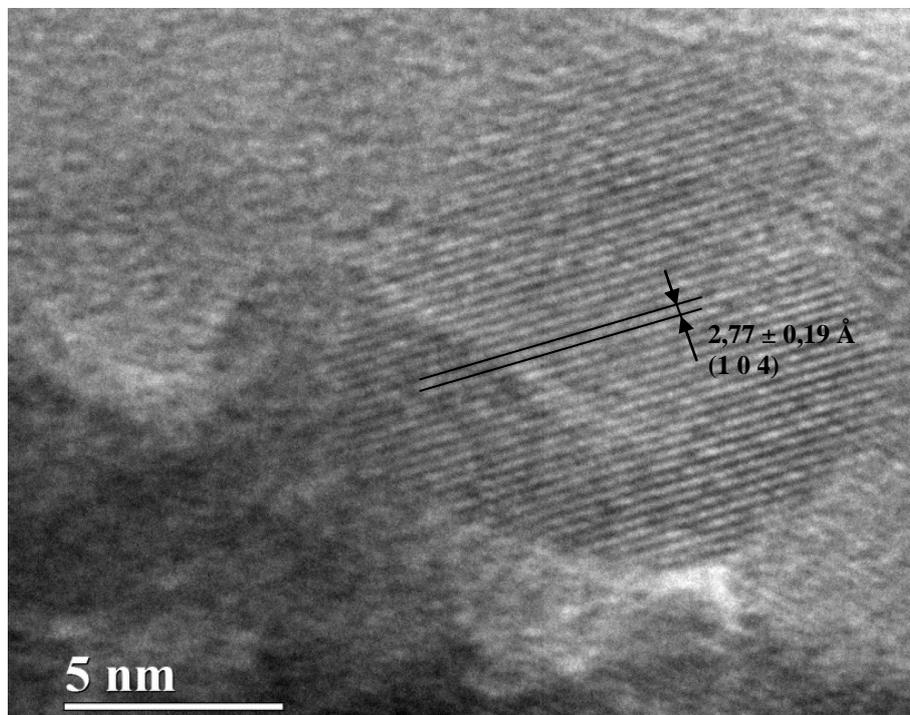


Figura IV.10. HRTEM da amostra LSF 40:60 a 500 °C

- LSF 20:80 a 500 °C

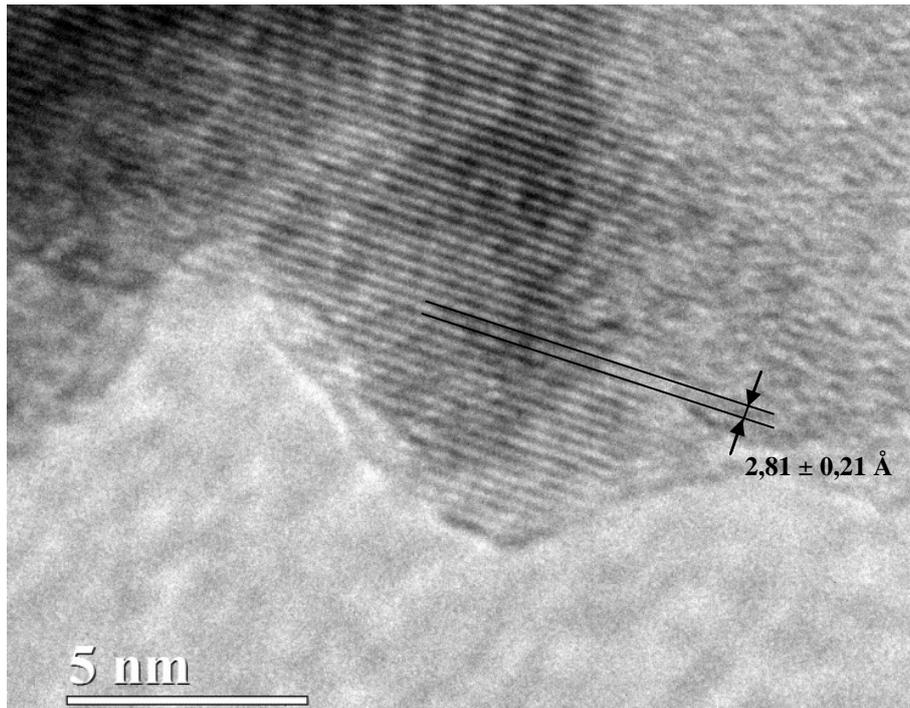


Figura IV.11. HRTEM da amostra LSF 20:80 a 500 °C

- LSF 0:100 a 500 °C

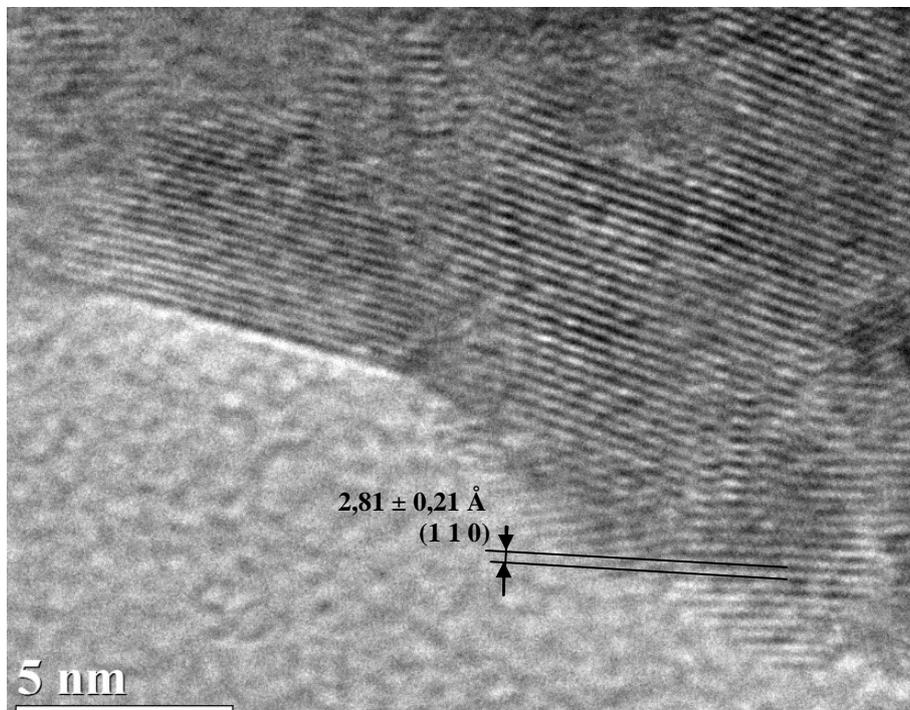


Figura IV.12. HRTEM da amostra LSF 0:100 a 500 °C

V.1. Imagens obtidas com auxílio do Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da Universidade de Brasília (UnB) e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser da Universidade de Brasília (UnB).

- LSF 100:0 a 500 °C

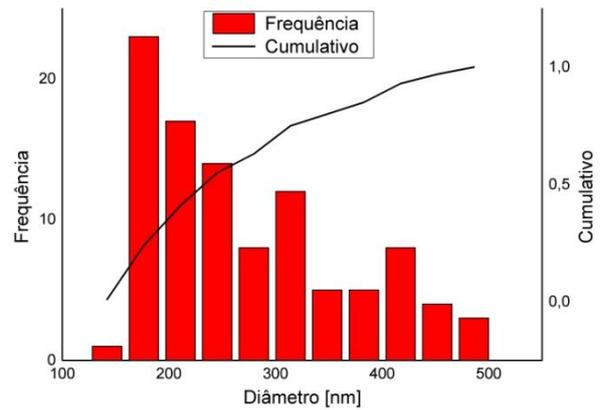
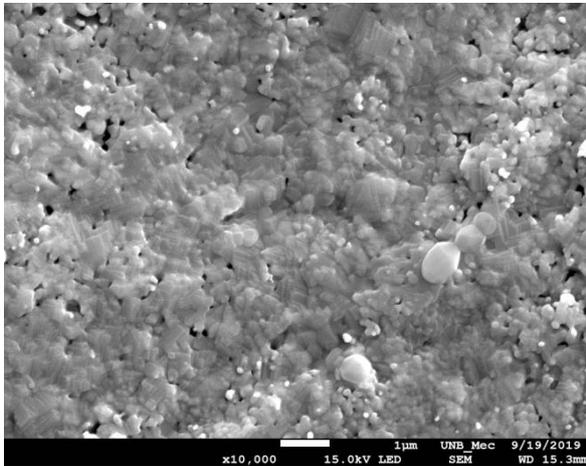


Figura V.1. MEV da amostra LSF 100:0 calcinada a 500 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

- LSF 80:20 a 450 °C

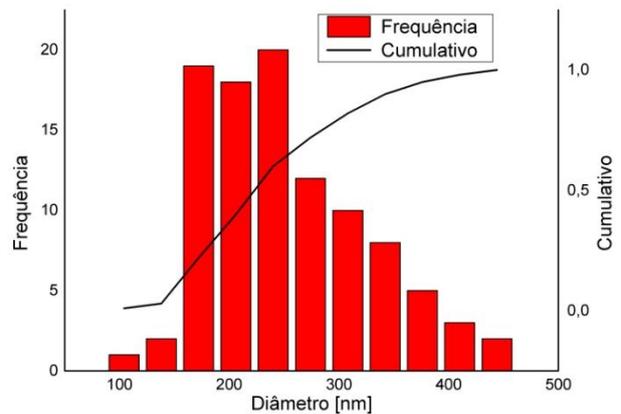
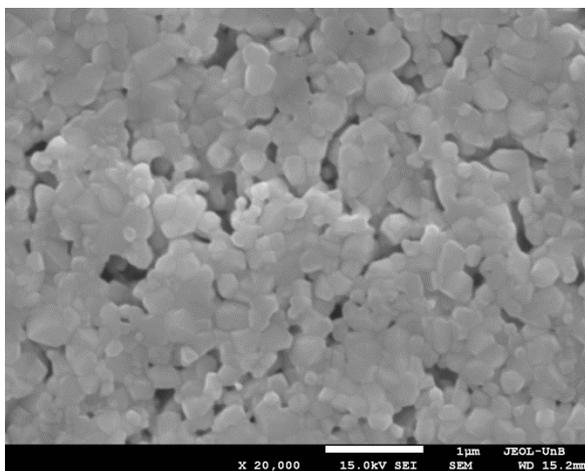


Figura V.2. MEV da amostra LSF 80:20 calcinada a 450 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

- LSF 60:40 a 450 °C

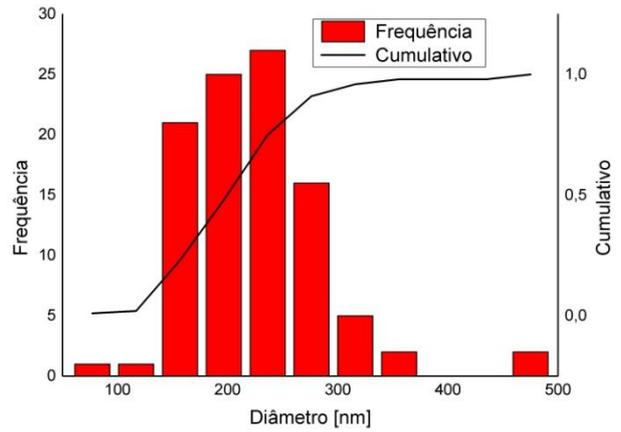
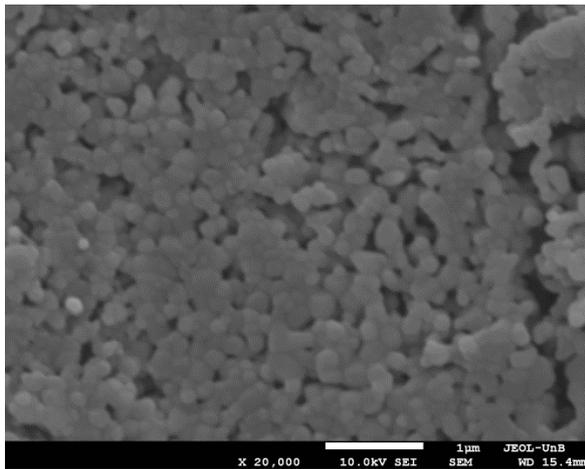


Figura V.3. MEV da amostra LSF 60:40 calcinada a 450 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

- LSF 40:60 a 500 °C

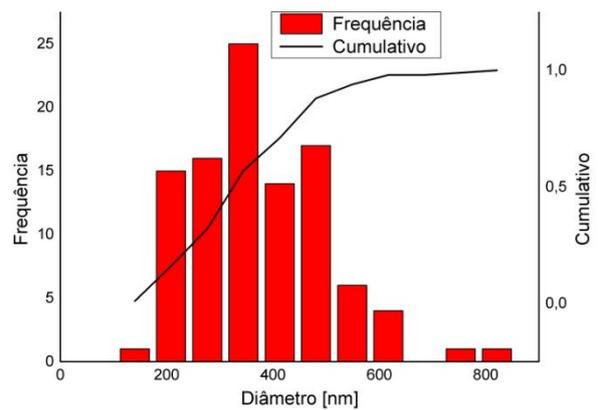
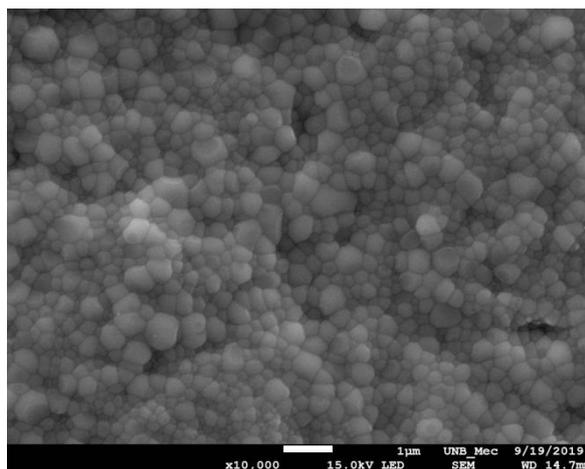


Figura V.4. MEV da amostra LSF 40:60 calcinada a 500 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

- LSF 20:80 a 500 °C

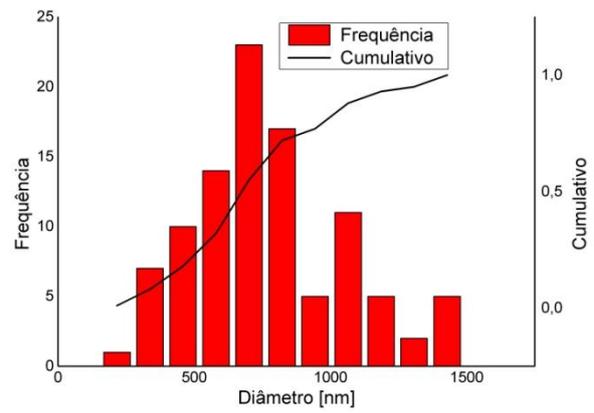
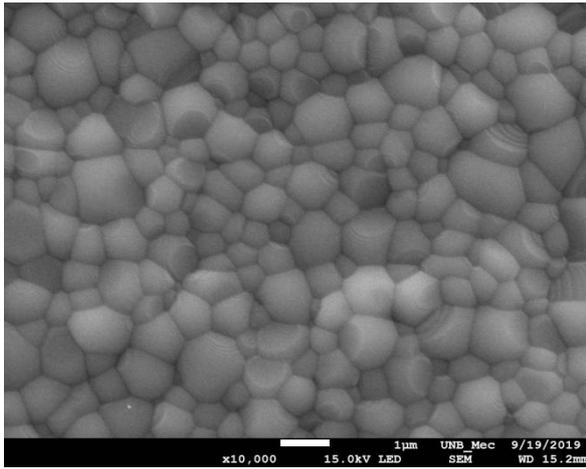


Figura V.5. MEV da amostra LSF 20:80 calcinada a 500 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

- LSF 0:100 a 500 °C

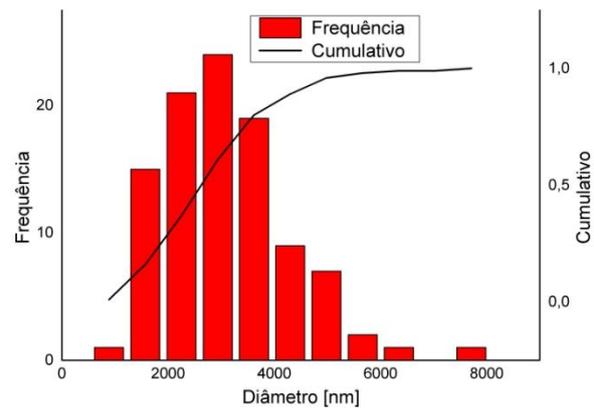
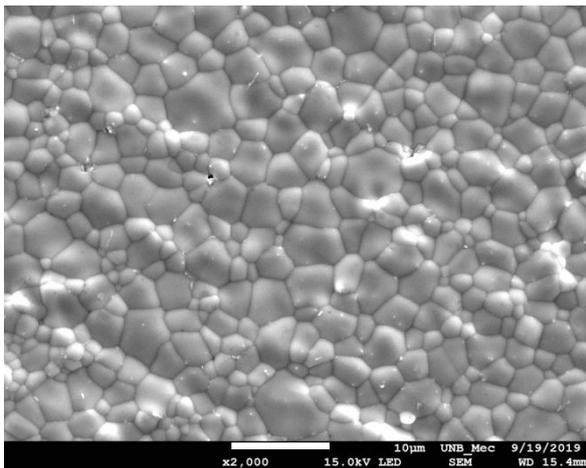


Figura V.6. MEV da amostra LSF 0:100 calcinada a 500 °C após sinterização a 1150 °C com respectivo histograma

VI.1. Imagens obtidas com auxílio do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser da Universidade de Brasília (UnB).

- LSF 100:0 a 500 °C

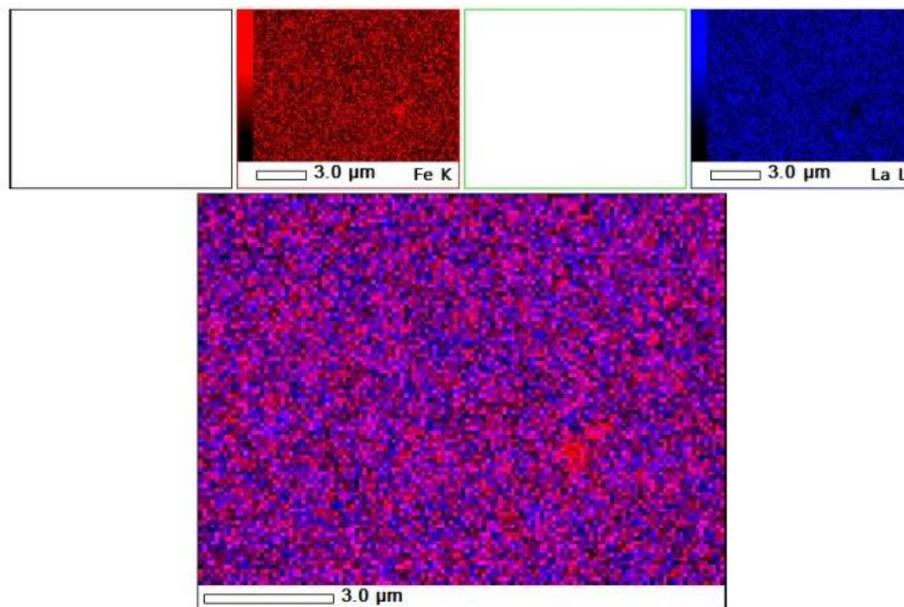


Figura VI. 1. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 100:0 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

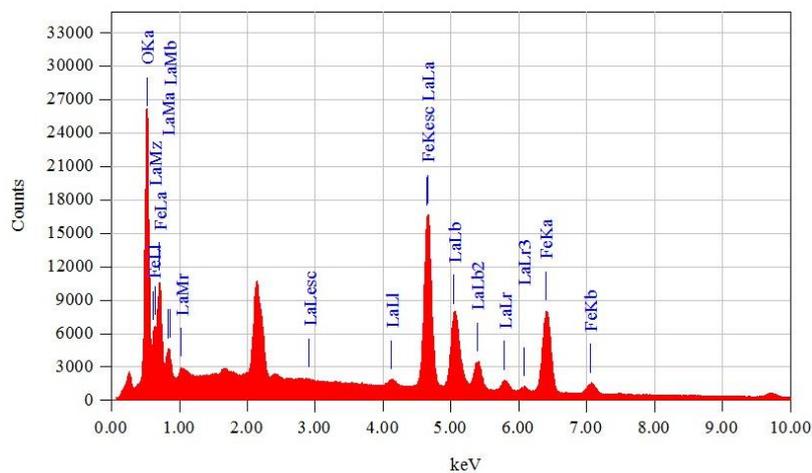


Figura VI. 2. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 100:0 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

- LSF 60:40 a 450 °C

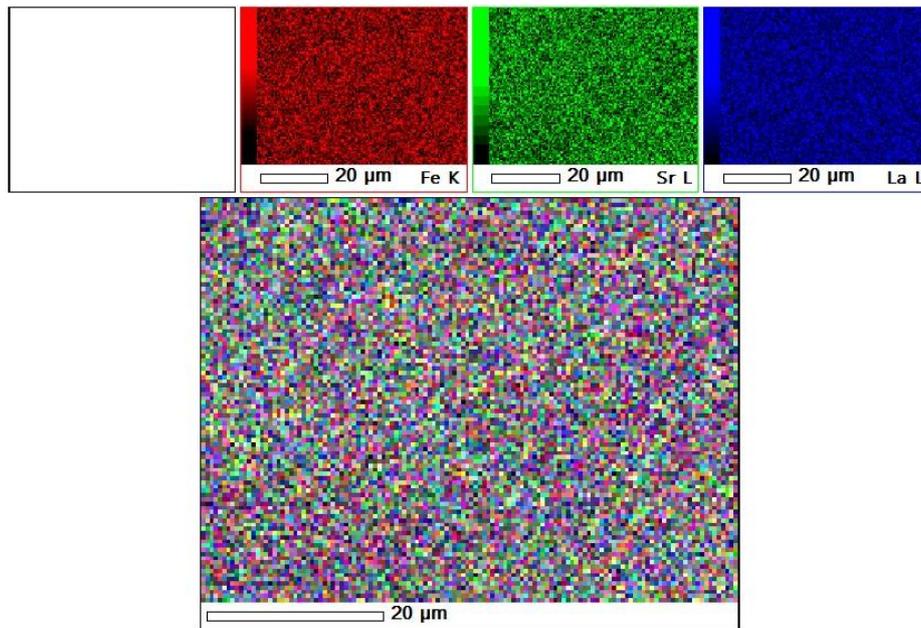


Figura VI. 5. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 60:40 a 450 °C após sinterização a 1150 °C

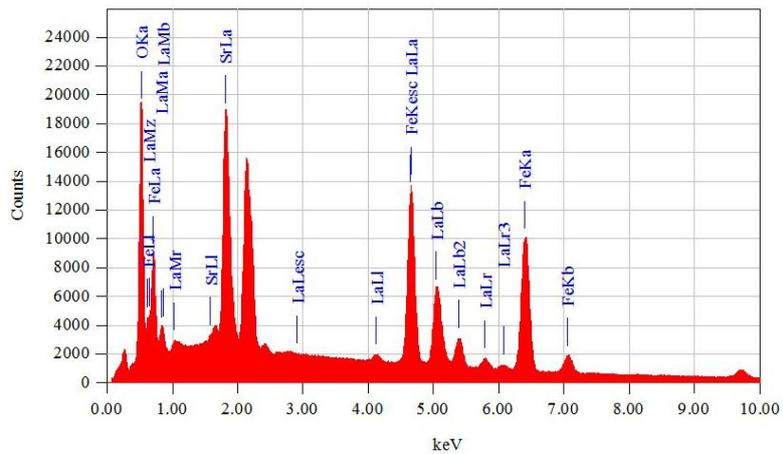


Figura VI. 6. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 60:40 a 450 °C após sinterização a 1150 °C

- LSF 40:60 a 500 °C

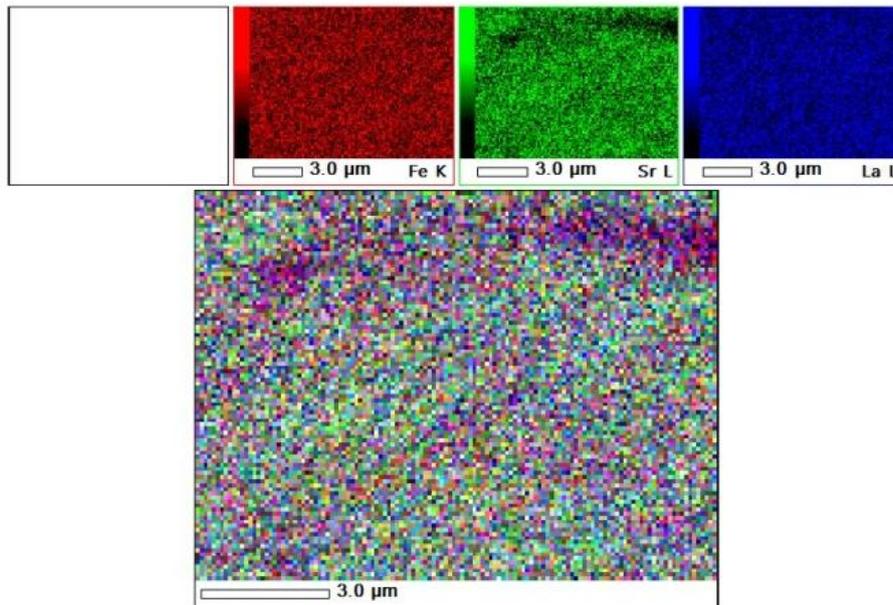


Figura VI. 7. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 40:60 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

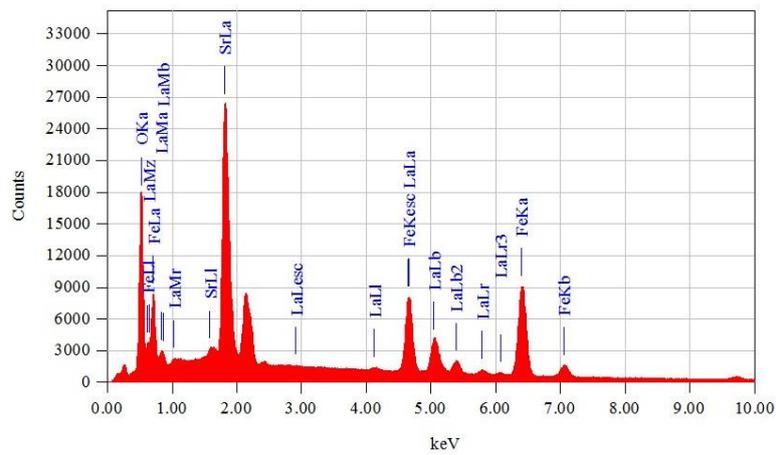


Figura VI. 8. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 40:60 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

- LSF 20:80 a 500 °C

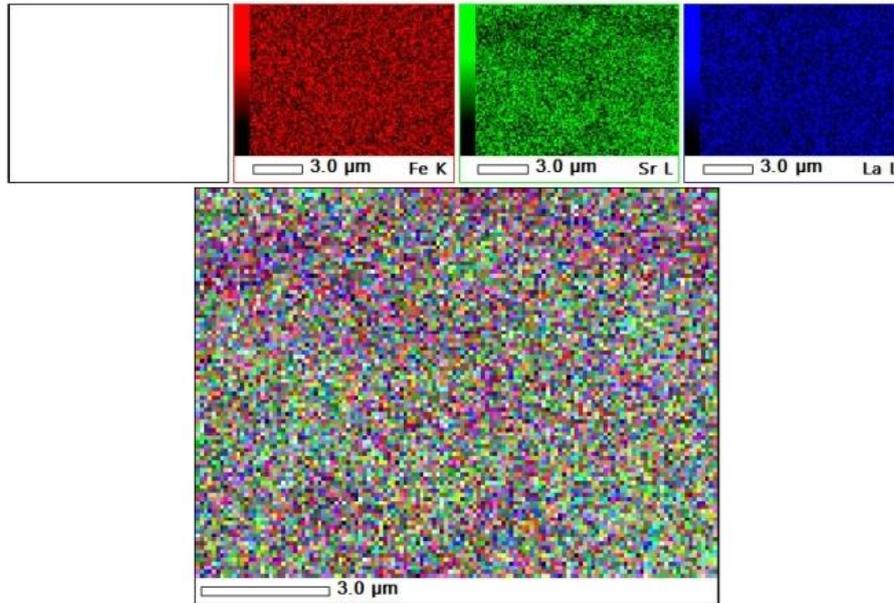


Figura VI. 9. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 20:80 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

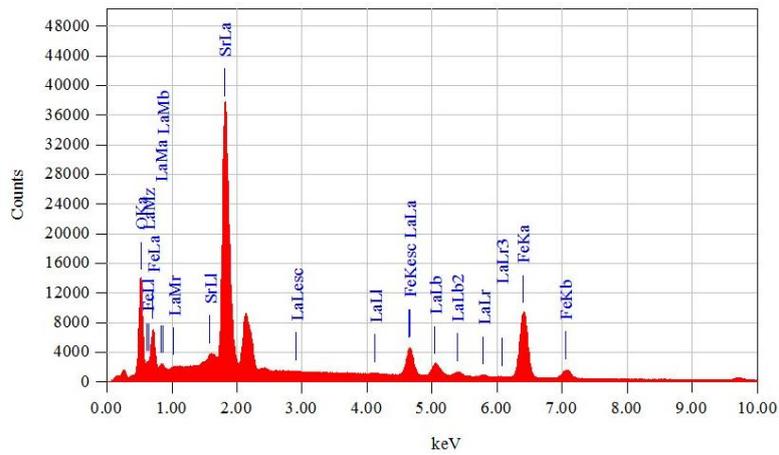


Figura VI. 10. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 20:80 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

- LSF 0:100 a 500 °C

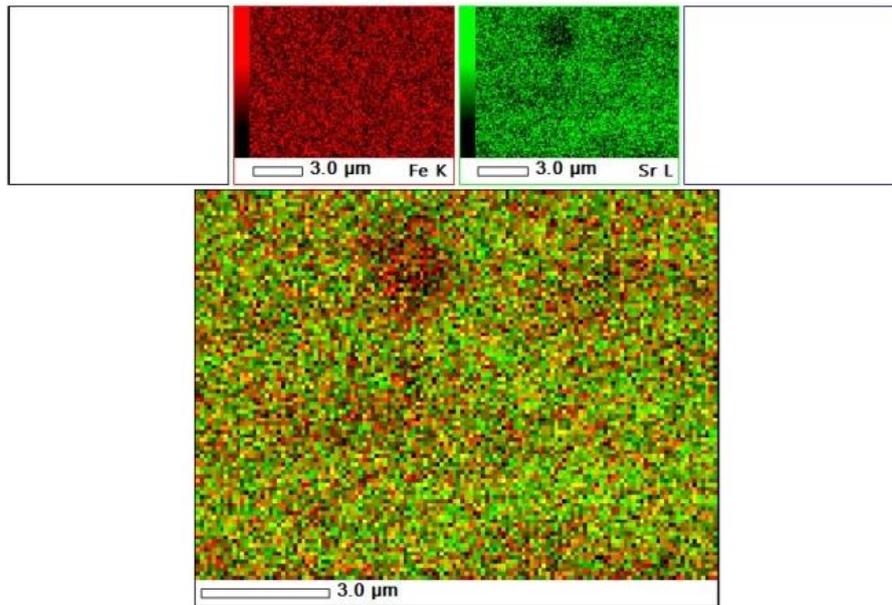


Figura VI. 11. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 0:100 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

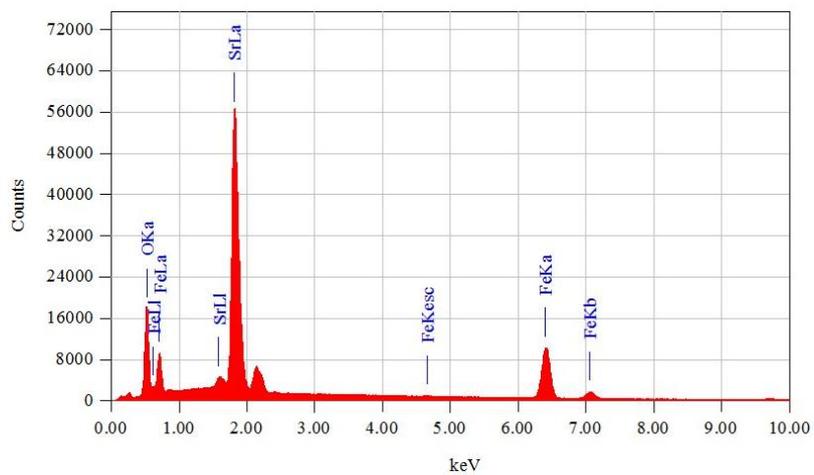


Figura VI. 12. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 0:100 a 500 °C após sinterização a 1150 °C

VII.1. Imagens obtidas com auxílio do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG).

- LSF 100:0 a 500 °C

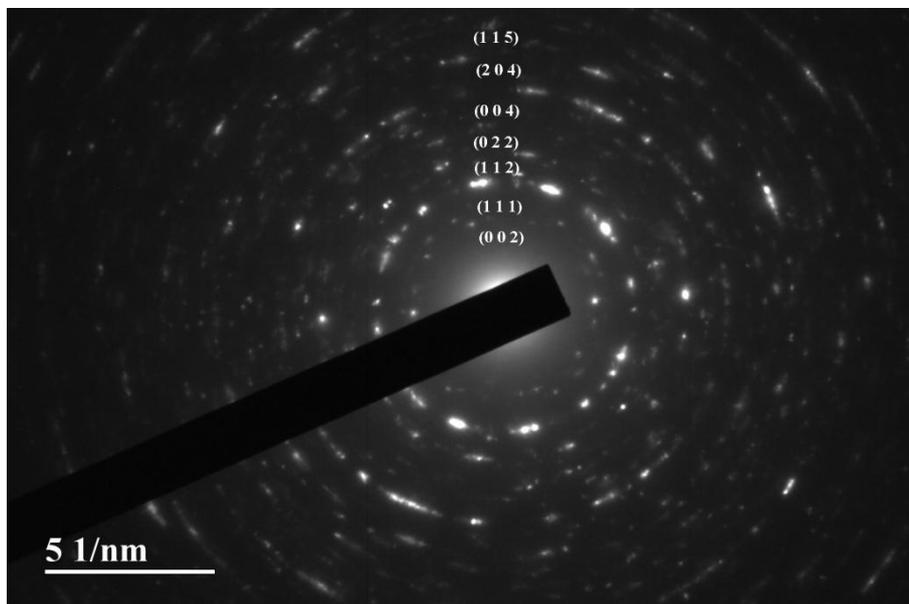


Figura VII. 1. SAED da amostra LSF 100:0 a 500 °C

- LSF 80:20 a 450 °C

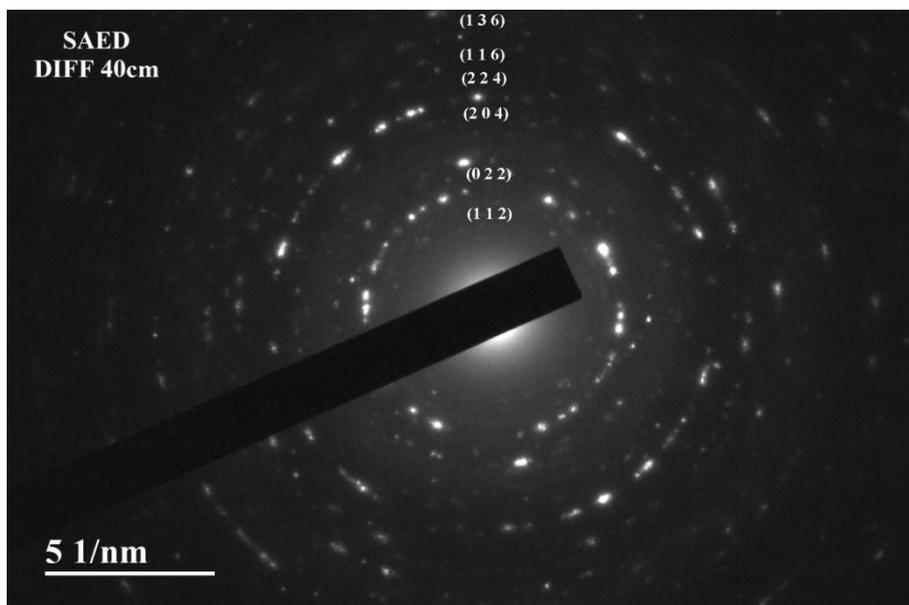


Figura VII. 2. SAED da amostra LSF 80:20 a 450 °C

- LSF 60:40 a 450 °C

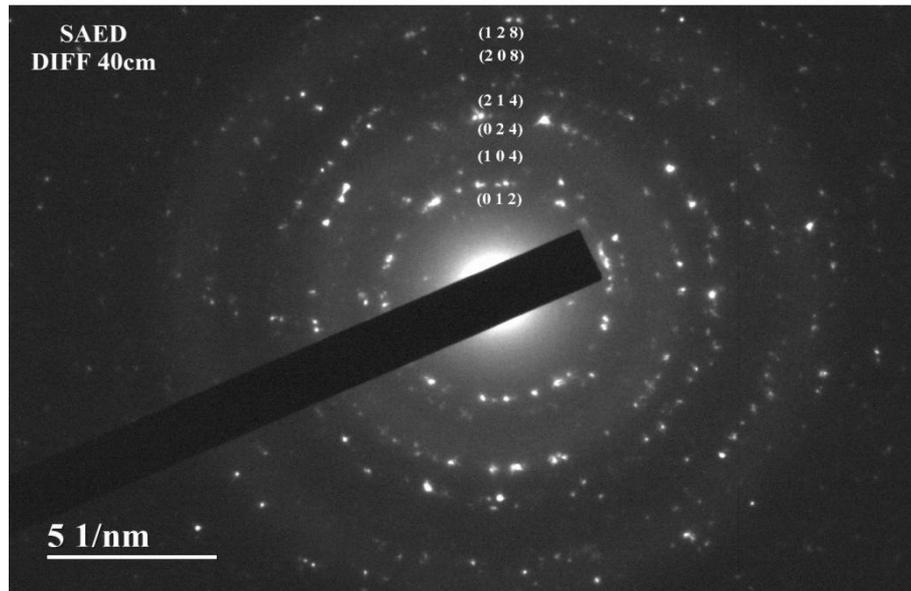


Figura VII. 3. SAED da amostra LSF 60:40 a 450 °C

- LSF 40:60 a 500 °C

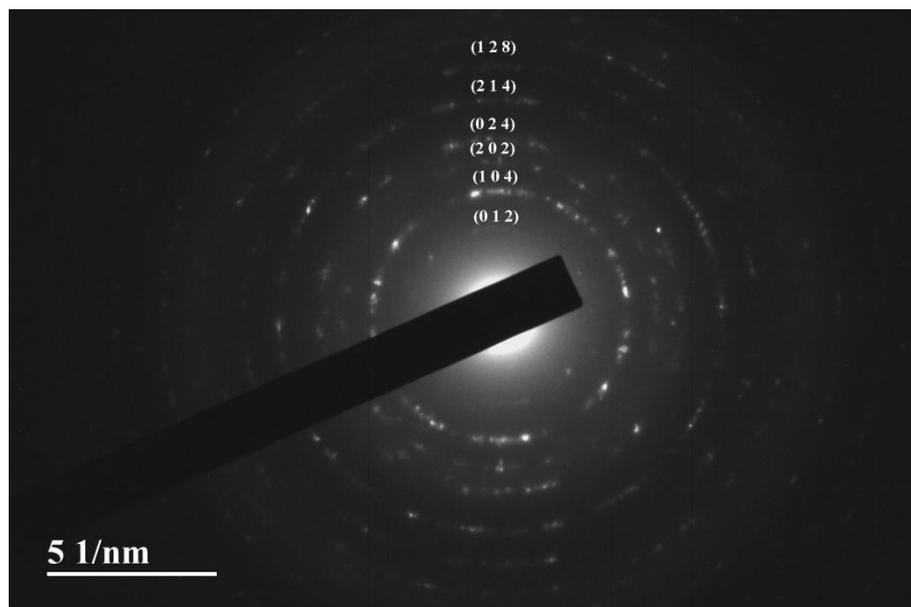


Figura VII. 4. SAED da amostra LSF 40:60 a 500 °C

- LSF 20:80 a 500 °C

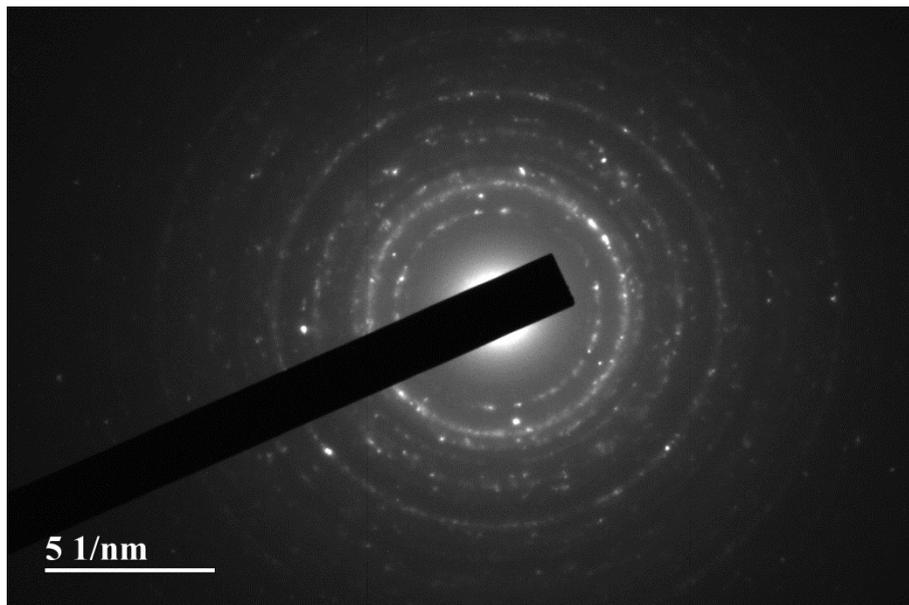


Figura VII. 5. SAED da amostra LSF 20:80 a 500 °C

- LSF 0:100 a 500 °C

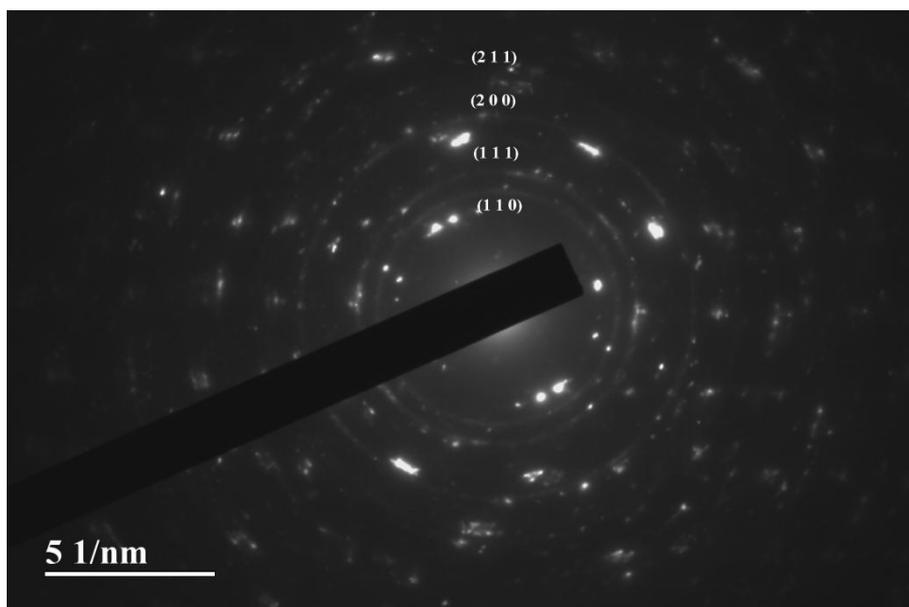


Figura VII. 6. SAED da amostra LSF 0:100 a 500 °C

- Z10-Pch

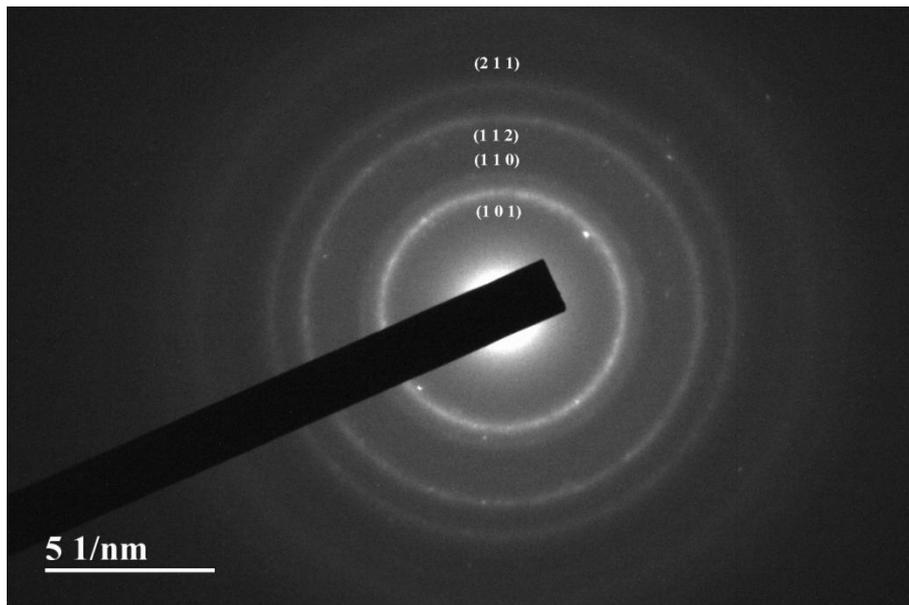


Figura VII. 7. SAED da amostra Z10-Pch a 500 °C

- NiO

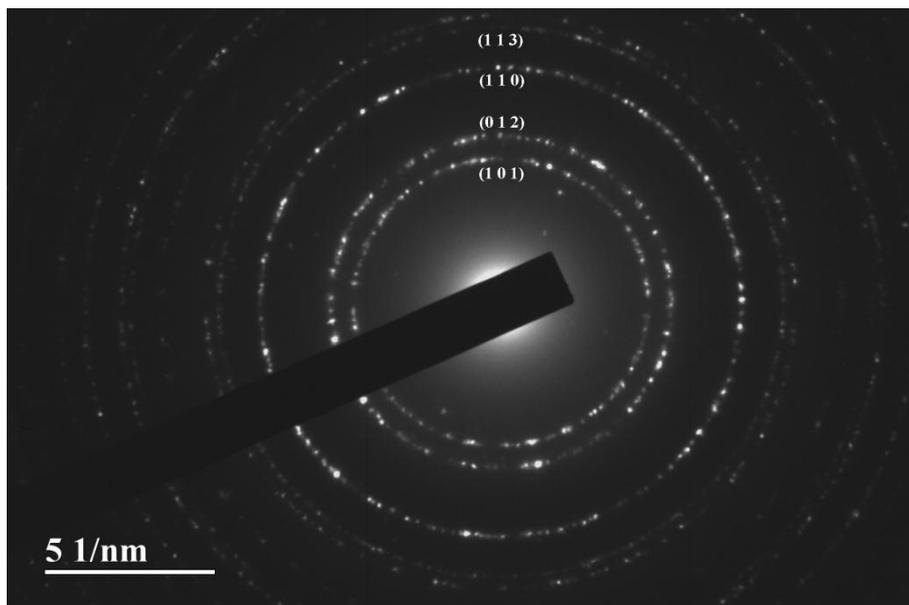


Figura VII. 8. SAED da amostra NiO a 400 °C

VIII.1. Imagens obtidas com auxílio do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser da Universidade de Brasília (UnB).

- LSF 80:20 a 450 °C

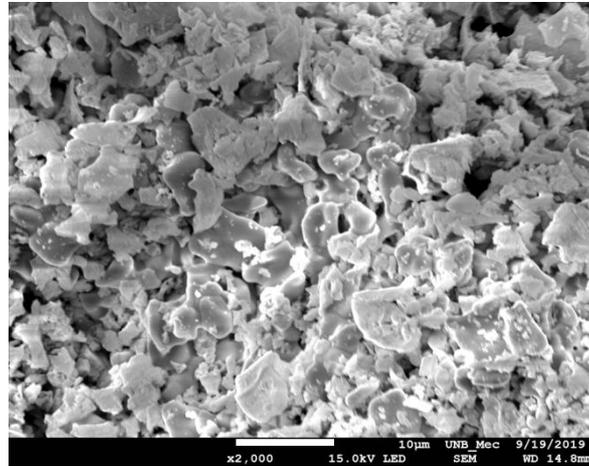


Figura VIII. 1. MEV da amostra LSF 80:20 a 450 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

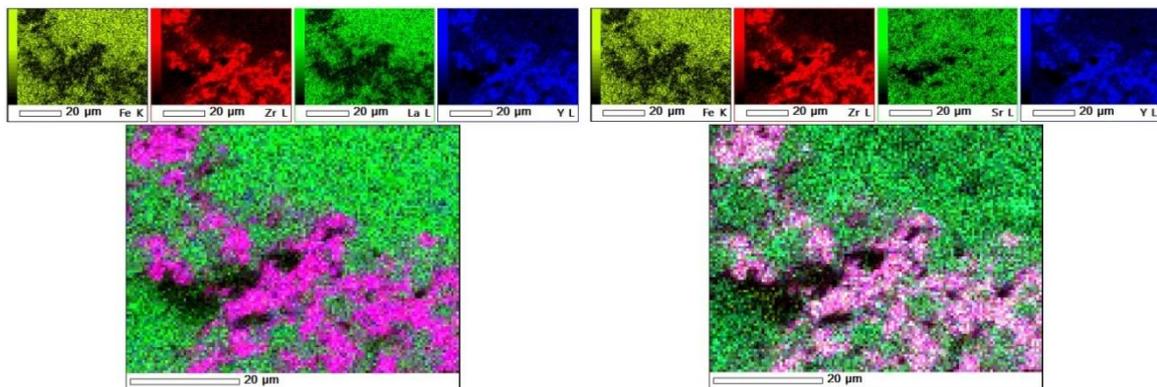


Figura VIII. 2. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 80:20 a 450 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

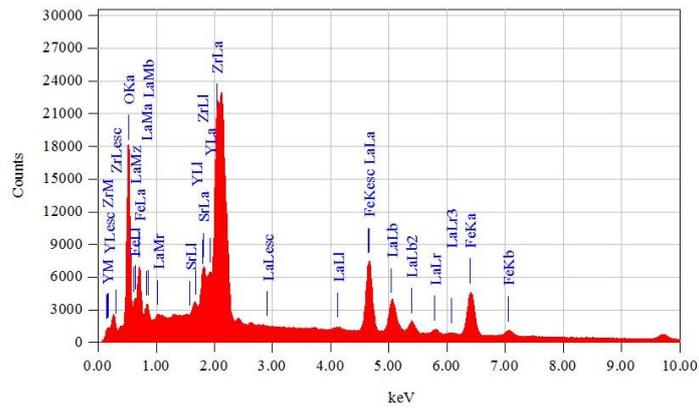


Figura VIII. 3. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 80:20 a 450 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

- LSF 60:40 a 450 °C

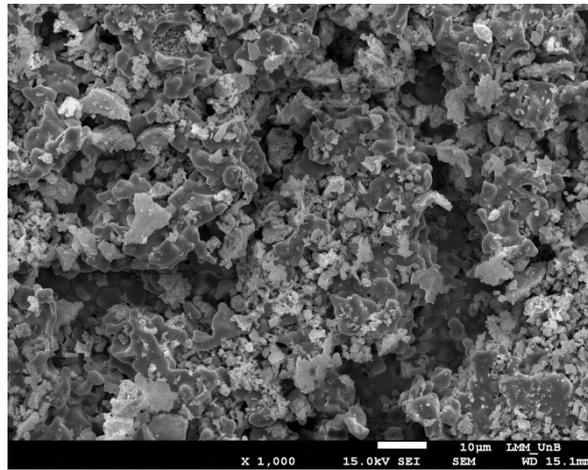


Figura VIII. 4. MEV da amostra LSF 60:40 a 450 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

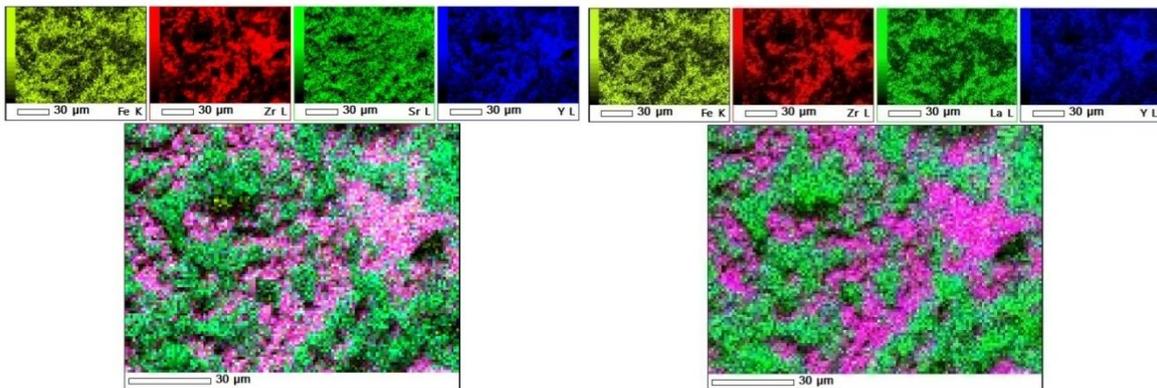


Figura VIII. 5. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 60:40 a 450 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

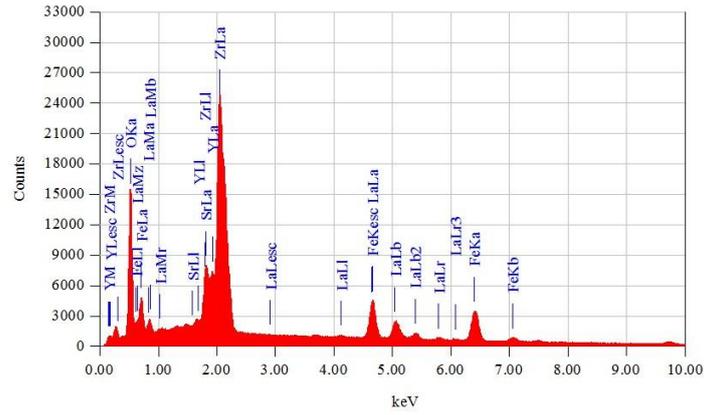


Figura VIII. 6. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 60:40 a 450 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

- LSF 40:60 a 500 °C

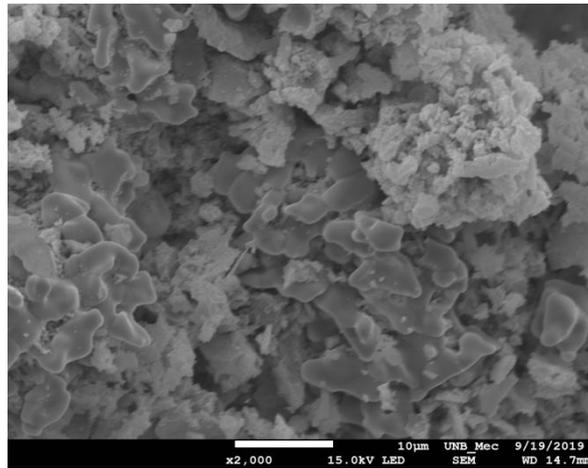


Figura VIII. 7. MEV da amostra LSF 40:60 a 500 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

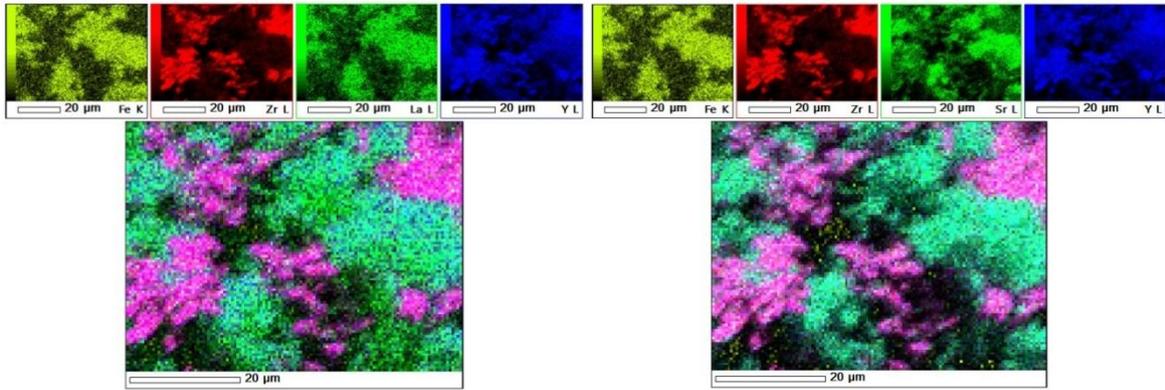


Figura VIII. 8. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra LSF 40:60 a 500 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

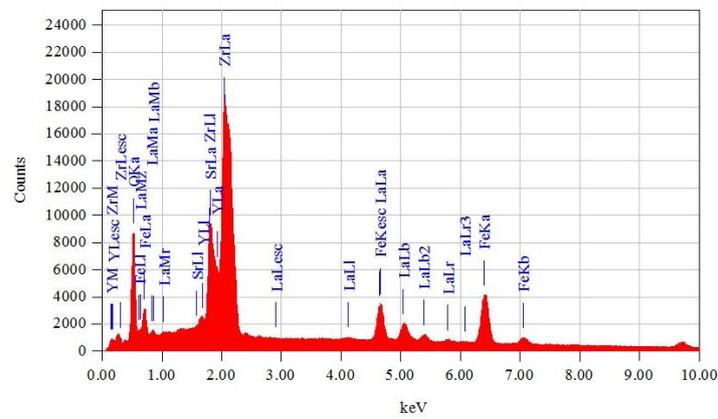


Figura VIII. 9. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra LSF 40:60 a 500 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

- NiO a 400 °C

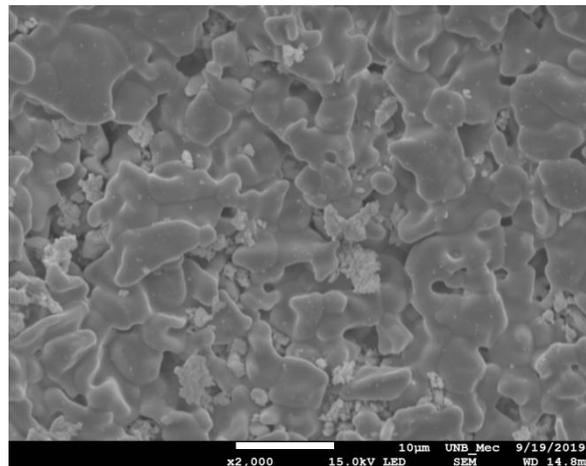


Figura VIII. 10. MEV da amostra NiO a 400 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

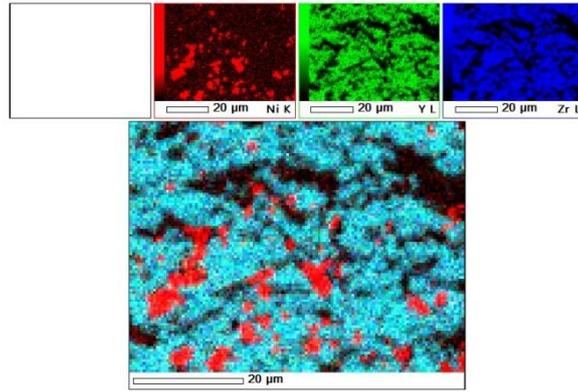


Figura VIII. 11. EDS com sobreposição das camadas de cada elemento químico presente na amostra NiO a 400 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch

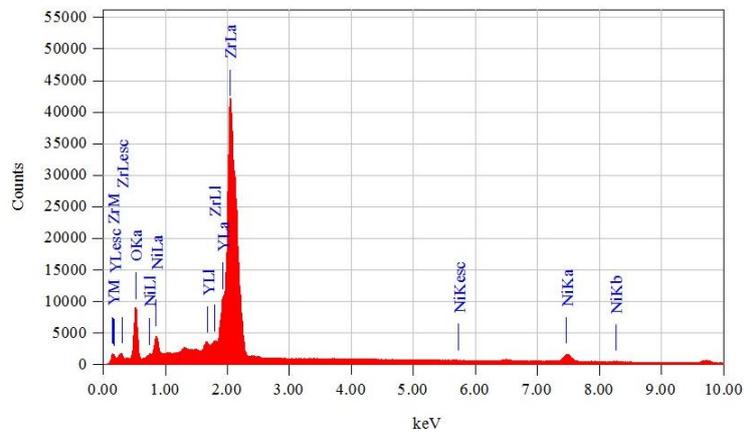


Figura VIII. 12. Espectro de raios-X obtidos via EDS da amostra NiO a 400 °C impregnada no suporte poroso *scaffold* de Z10-Pch