



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE ENÉRGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENÉRGIAS RENOVÁVEIS**



**THAÍS DE OLIVEIRA ALMEIDA**

**INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE SÍNTESE NA MICROESTRUTURA E NAS  
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO CÁTODO COMPÓSITO DE  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ –  
 $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

**JOÃO PESSOA – PB**  
**2019**

**THAÍS DE OLIVEIRA ALMEIDA**

**INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE SÍNTESE NA MICROESTRUTURA E NAS  
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO CÁTODO COMPÓSITO DE  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -  
 $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Prof.<sup>a</sup> Dra. Flávia de Medeiros Aquino

**JOÃO PESSOA – PB  
2019**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A447i Almeida, Thaís de Oliveira.

Influência dos métodos de síntese na microestrutura e nas características elétricas do cátodo composto de  $\text{SrCoO}_3\text{-d-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2\text{-d}$  para células a combustível de óxido sólido / Thaís de Oliveira Almeida. - João Pessoa, 2019.

72 f. : il.

Orientação: Flávia de Medeiros Aquino.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. células a combustível de óxido sólido. 2. cátodo. 3. métodos de síntese. 4. espectroscopia de impedância. I. Aquino, Flávia de Medeiros. II. Título.

UFPB/BC

THAÍS DE OLIVEIRA ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE SÍNTESE NA MICROESTRUTURA E NAS  
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO CÁTODO COMPÓSITO DE  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -  
 $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 / 05 / 2019

*Flávia de Medeiros Aquino*  
Orientadora  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Flávia de Medeiros Aquino  
UFPB

*Daniel Araújo de Macedo*  
Membro Externo  
Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo  
UFPB

*Auristela Carla de Miranda*  
Membro Externo  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Auristela Carla de Miranda  
UFPB

*Kelly Cristiane Gomes*  
Membro Interno  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva  
UFPB

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha mãe, Marcilene, a meu pai, Venceslau, e a minha irmã, Amanda, por todo o amor incondicional, pelo apoio a minha formação acadêmica, sendo este mais um ponto alto da eterna caminhada, por sempre estarem comigo para enfrentar as dificuldades quando o peso é muito maior do que sou capaz de suportar.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a meus pais, Marcilene e Venceslau, e a minha irmã, Amanda, pela presença constante, amorosa e apoiadora por toda a minha vida, e que não foi diferente neste momento, neste trabalho que tanto exigiu de mim.

Agradeço a minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dra. Flávia de Medeiros Aquino, por me aceitar como orientanda e pela confiança depositada em mim, por me guiar da melhor forma possível por tão difícil caminho, por me dar força e incentivo nos momentos os quais em não confiei em mim e nas minhas capacidades. Agradeço também a meus colegas do grupo de estudos, especialmente Iago Bezerril, Danilo Queiroz, Fábio Silva e Raissa Venâncio, pela ajuda que foi fundamental para meu trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Márcio Rodrigo de Araújo Souza por acreditar em mim quando eu não consegui e me ajudar a chegar onde estou hoje.

Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva por também confiar nas minhas capacidades quando eu não consegui, pelo apoio ao longo dessa jornada e por me ajudar a encontrar o caminho que trilho daqui em diante.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo por toda a ajuda com os detalhes mais importantes desse trabalho e a Thamyscira Herminio pelas análises de espectroscopia de impedância, ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e sua coordenadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Lizabeth Fernanda Araújo Campos pelos espaço e equipamentos imprescindíveis a pesquisa, ao Laboratório de Combustíveis e a Laís Chantelle pelas análises de difração de raios X, e ao Laboratório de Solidificação Rápida e a Isaque Porto pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, por me ensinarem tanto em conhecimento acadêmico quanto em sabedoria do mundo que nos cerca, aos colegas por estarem comigo de alguma forma e às funcionárias do CEAR, Eliane, Lia e Teresa, pela convivência maravilhosa do dia-a-dia.

Agradeço também a três pessoas em especial: Gabriella Rodrigues, uma amiga que está sempre comigo, e me apoiando no que eu escolher fazer; Gabriel de Sá, colega de graduação e especialização, que foi um dos primeiros a me incentivar nessa empreitada; e Helen Quiroga, uma amiga que mesmo com a distância de milhares de quilômetros e a comunicação apenas através do computador, incentivou-me a entrar no mestrado, que sempre me apoiou e continua me apoiando.

## RESUMO

O consumo de combustíveis fósseis e suas emissões tem causado grande desequilíbrio no ambiente, fazendo com que se busque formas alternativas e renováveis de energia. Assim, as células a combustível, sendo dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química de determinados combustíveis em energia elétrica, por meio de reações de oxirredução, vêm sendo disseminadas como fonte alternativa e renovável. As células a combustível de óxido sólido (SOFC), com a possibilidade de serem alimentadas com etanol, apresentam-se com relevância para o Brasil, mesmo que sua utilização seja limitada graças a suas altas temperaturas de operação. Assim, pesquisa deve ser feita para tornar esse tipo de célula a combustível utilizável em larga escala. Neste trabalho, foi desenvolvido um material catódico para SOFC, a cobaltita de estrôncio ( $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ), sintetizado pelos métodos da co-precipitação, da combustão por ureia, Pechini e da gelatina. Os pós sintetizados foram calcinados a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas e caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os pós sintetizados foram misturados com óxido de cério dopado com gadolínio ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  – CGO) mecanicamente para a formação dos compósitos. Os filmes foram depositados sobre substratos de CGO por serigrafia (*screen-printing*) e, posteriormente, passaram por tratamento térmico de  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas. Por fim, os filmes catódicos foram caracterizados por Espectroscopia de Impedância. Com os métodos de síntese escolhidos, verificou-se a influência dos mesmos tanto na microestrutura quanto nas características elétricas. O método de síntese que produziu material com estrutura perovskita monofásica e o menor valor de resistência de área (RES), de  $0,0543\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em ar, foi o método de Pechini.

**Palavras-chave:** células a combustível de óxido sólido, cátodo, métodos de síntese, espectroscopia de impedância.

## ABSTRACT

The fossil fuels consumption and its emissions have been causing a great imbalance on the environment, prompting the search for forms of alternative and renewable energy. Therefore, the fuel cells, as electrochemical devices that transform chemical energy from certain fuels to electrical energy by redox reactions, are being disseminated as an alternative and renewable source. The Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), with the possibility of being fed with ethanol, are presented with relevance to Brazil, even if their application is limited thanks to their high working temperatures. Therefore, research is needed to make this fuel cell type usable in large scale. In this work, a cathodic material for SOFC, the strontium cobaltite ( $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ), was synthesized by the methods of coprecipitation, combustion with urea, Pechini and gelatin. The synthesized powders were calcined at  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 hours and characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The synthesized powders were mechanically mixed with gadolinium-doped ceria ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  – GDC) to produce the composite samples. The films were deposited on GDC substrates by the screen-printing method and, after, were sintered at  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 hours. Lastly, the cathodic films were characterized by Impedance Spectroscopy. With the chosen synthesis methods, it was verified their influence on microstructure and electrical characteristics. The synthesis method that produced the material with monophasic perovskite structure and lowest area specific resistance (ASR), of  $0.0543\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  in air, was the Pechini method.

**Keywords:** solid oxide fuel cell, cathode, synthesis methods, impedance spectroscopy.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquemático de uma célula a combustível fundamental. ....	14
<b>Figura 2.</b> Esquemático de uma célula a combustível de óxido sólido.....	19
<b>Figura 3.</b> Esquemático da estrutura perovskita.....	23
<b>Figura 4.</b> Esquemático de estruturas $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , sendo (a) $\text{SrCoO}_{2,5}$ e (b) $\text{SrCoO}_3$ .....	26
<b>Figura 5.</b> Esquemático do processo de deposição. ....	32
<b>Figura 6.</b> Diagrama de Nyquist para uma célula a combustível hipotética.....	34
<b>Figura 7.</b> Elemento de circuito equivalente e diagrama de Nyquist para um resistor. ...	35
<b>Figura 8.</b> Representação de uma reação eletroquímica de interface e o modelo proposto para circuito equivalente.....	36
<b>Figura 9.</b> Elementos de circuito equivalente e diagrama de Nyquist para um resistor-capacitor em paralelo.....	37
<b>Figura 10.</b> Representação elementar de um diagrama de Nyquist para sólido policristalino e seus circuitos equivalentes.....	37
<b>Figura 11.</b> Fluxograma demonstrativo do método da co-precipitação. ....	40
<b>Figura 12.</b> Fluxograma demonstrativo do método da combustão. ....	41
<b>Figura 13.</b> Fluxograma demonstrativo do método Pechini. ....	42
<b>Figura 14.</b> Fluxograma demonstrativo do método da gelatina. ....	43
<b>Figura 15.</b> Processo de deposição, onde (a) é a tela serigráfica e (b) é uma das pastilhas com deposição numa de suas faces para uma das amostras estudadas.....	45
<b>Figura 16.</b> Arranjo de equipamentos para o teste de espectroscopia de impedância. ...	46
<b>Figura 17.</b> Detalhamento da ligação entre o porta-amostra e a unidade AUTOLAB. ...	47
<b>Figura 18.</b> Porta-amostras para análise de espectroscopia de impedância. ....	47
<b>Figura 19.</b> Difratomogramas das amostras analisadas, sendo (a) a de co-precipitação, (b) a de combustão, (c) a de gelatina e (d) a de Pechini. ....	49
<b>Figura 20.</b> Micrografias das amostras analisadas, sendo (a) a de co-precipitação, (b) a de combustão, (c) a de gelatina e (d) a de Pechini; para magnificação, (1) é de 1.000 vezes e (2) é de 5.000 vezes. ....	51
<b>Figura 21.</b> Resultados da espectroscopia da amostra de co-precipitação, onde (1) são os espectros de impedância e (2) são os circuitos equivalentes para (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	52

<b>Figura 22.</b> Resultados da espectroscopia da amostra de combustão, onde (1) são os espectros de impedância (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	53
<b>Figura 23.</b> Resultados da espectroscopia da amostra de gelatina, onde (1) são os espectros de impedância e (2) são os circuitos equivalentes para (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	54
<b>Figura 24.</b> Resultados da espectroscopia da amostra de Pechini, onde (1) são os espectros de impedância e (2) são os circuitos equivalentes para (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	55
<b>Figura 25.</b> Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de co-precipitação. ....	57
<b>Figura 26.</b> Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de combustão. ....	57
<b>Figura 27.</b> Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de gelatina. ....	57
<b>Figura 28.</b> Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de Pechini.....	58

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b> .....	13
1.1.1	Objetivo geral.....	13
1.1.2	Objetivos específicos.....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Células a combustível</b> .....	14
2.1.1	Tipos de célula a combustível .....	16
<b>2.2</b>	<b>Células a combustível de óxido sólido</b> .....	17
2.2.1	Componentes das SOFC.....	20
<b>2.3</b>	<b>Cátodos para SOFCs</b> .....	21
<b>2.4</b>	<b>Estrutura perovskita</b> .....	23
2.4.1	Cobaltita de estrôncio ( $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ) .....	25
<b>2.5</b>	<b>Materiais compósitos</b> .....	27
<b>2.6</b>	<b>Métodos de síntese</b> .....	27
2.6.1	Método da co-precipitação .....	28
2.6.2	Método da combustão .....	28
2.6.3	Método Pechini .....	29
2.6.4	Método da gelatina .....	30
<b>2.7</b>	<b>Métodos de deposição de filmes finos</b> .....	31
2.7.1	“Screen-printing” .....	31
<b>2.8</b>	<b>Caracterização eletroquímica</b> .....	32
2.8.1	Espectroscopia de impedância .....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
<b>3.1</b>	<b>Métodos de síntese</b> .....	39
3.1.1	Método da co-precipitação .....	39
3.1.2	Método da combustão .....	40
3.1.3	Método Pechini .....	41
3.1.4	Método da gelatina .....	43
<b>3.2</b>	<b>Processamento dos pós cerâmicos</b> .....	44
3.2.1	Moagem.....	44

3.2.2	Prensagem e sinterização do eletrólito .....	44
3.2.3	Deposição dos filmes e fabricação das células simétricas .....	44
<b>3.3</b>	<b>Métodos de caracterização .....</b>	<b>45</b>
3.3.1	Difração de raios X .....	45
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	46
3.3.3	Espectroscopia de impedância .....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
4.1	Difração de raios X .....	48
4.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	50
4.3	Espectroscopia de impedância .....	52
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>64</b>
	<b>APÊNDICE A – Cálculos estequiométricos para o método de co-precipitação .....</b>	<b>65</b>
	<b>APÊNDICE B – Cálculos estequiométricos para o método da combustão .....</b>	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE C – Cálculos estequiométricos para o método Pechini .....</b>	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE D – Cálculos estequiométricos para o método da gelatina .....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia em suas diferentes formas é um fator importante no desenvolvimento socioeconômico das sociedades. Evolução tecnológica para que não haja dependência de combustíveis fósseis vem se tornando um assunto de grande interesse, pois se torna cada vez mais claro que o modelo de consumo de energia atual não é sustentável devido a diminuição de fontes fósseis de energia e ao efeito de seu consumo nas mudanças climáticas (MEDIAVILLA, 2013).

As Nações Unidas designaram a década de 2014-2024 como a Década da Energia Sustentável para Todos (*Decade of Sustainable Energy for All – SE4All*). Atingir sustentabilidade em energia trará, como consequência, um ambiente mais limpo, maior acesso a eletricidade, melhores eficiências energéticas com renováveis de baixo carbono e maiores investimentos em tecnologias mais limpas. Energias renováveis têm como fonte processos naturais que são repostas em altas taxas. Os mais conhecidos são energia solar, eólica, geotérmica, hidráulica, bioenergia (biomassa e biocombustíveis) e maremotriz (BHATTACHARYA et al, 2016).

O caminho da descarbonização se completa no hidrogênio, que queima sem produzir dióxido de carbono. A grande vantagem desse gás é que ele é mais fácil de armazenar que qualquer outro portador de energia. Hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, ainda que esteja na natureza combinado com outros elementos (especialmente com oxigênio formando água). Atualmente, quase metade do hidrogênio produzido mundialmente é derivada de gás natural via pirólise (AMORETTI, 2011).

Célula a combustível é um dispositivo que realiza a conversão eletroquímica de energia, sendo um método com alta eficiência de geração de eletricidade e de calor em alguns casos, tendo apenas água como emissão. É alimentada ou por hidrogênio ou por combustíveis que gerem hidrogênio através de reforma, como gás natural, hidrocarbonetos e biocombustíveis. Essa tecnologia pode ajudar na diminuição da dependência de combustíveis fósseis e, por consequência, diminuir a emissão de gases de efeito estufa. Ainda que seja possível produzir energia elétrica através de outras tantas fontes alternativas e renováveis, as células a combustível são uma opção para a geração de energia sustentável (AMADO et al, 2007).

Dentre os cinco tipos de células a combustível, as de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC), apresentam-se como alternativa graças a sua flexibilidade de combustíveis para alimentação (*e.g.* hidrogênio, gás natural, derivados de biomassa), especialmente no Brasil com sua rede de distribuição de etanol já consolidada. Além dessa característica importante, esse tipo de célula não necessita da utilização de catalisadores, apresenta maiores valores de eficiência teórica de conversão e de produção eletricidade/calor, e como todos os seus componentes são sólidos, podem ser fabricadas com processos mais simples. No entanto, da mesma forma que as altas temperaturas de operação facilitam a cinética das reações eletroquímicas, elas favorecem os processos de corrosão, tensões térmicas e fadiga. Assim, existem esforços para desenvolvimento de materiais que funcionem de forma eficiente a temperaturas mais baixas (BATOCCHI et al, 2014; FIUZA et al, 2012; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Este projeto teve como objetivo fundamental avaliar a influência de quatro métodos de síntese distintos na microestrutura e nas características elétricas do material catódico de cobaltita de estrôncio ( $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ), em compósito com óxido de cério dopado com gadolínio ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  – CGO), para uma célula a combustível de óxido sólido.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

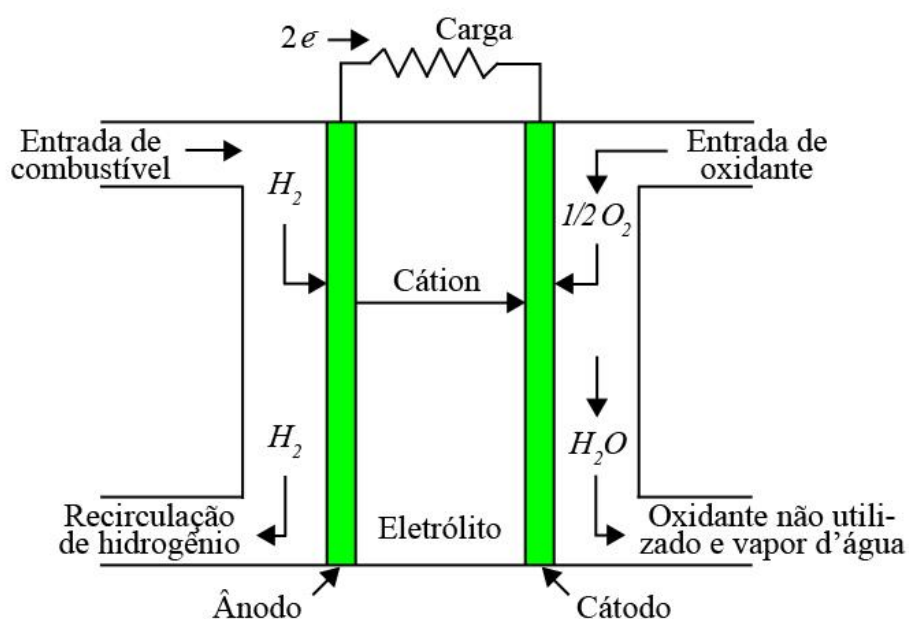
- Avaliar a influência dos métodos de síntese na estrutura cristalina do material catódico através de Difração de Raios X (DRX);
- Verificar o comportamento dos métodos de síntese na microestrutura do material catódico através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Analisar os métodos de síntese quanto à resistência específica de área (REA) do material catódico através de Espectroscopia de Impedância.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Células a combustível

Célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que transforma a energia química de um combustível gasoso em energia elétrica e térmica por combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante. Como é operado eletroquimicamente e não é limitado pelo ciclo de Carnot, menores emissões, como óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono, são produzidas em comparação com os mais limpos processos de combustão. Graças a sua alta eficiência de conversão e aceitabilidade ambiental, o processo de uma célula a combustível pode ser considerado como um meio eficiente de produzir energia elétrica de componentes químicos (CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013).

De forma fundamental, uma célula a combustível funciona como está no esquemático da Figura 1. Uma célula consiste de dois eletrodos separados por um eletrólito e conectados eletricamente por meio de um circuito externo. O ânodo é exposto a um combustível (neste caso, o gás hidrogênio), enquanto o cátodo é exposto a um oxidante (neste caso, o gás oxigênio) (AMADO et al, 2007).



**Figura 1.** Esquemático de uma célula a combustível fundamental.

Fonte: Adaptada de Kirubakaran; Jain; Nema, 2009.

O gás hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa liberando elétrons segundo a reação (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000):



No eletrodo oposto, tem-se a reação também por difusão gasosa (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000):



A reação global pode ser escrita da seguinte forma (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000):



Os eletrodos, sendo condutores eletrônicos de difusão gasosa, devem ser permeáveis aos reagentes para que eles consigam atingir a interface com o eletrólito (que pode ser líquido ou sólido, por exemplo). Assim, devem ter porosidade adequada para o transporte de massa, pois a potência elétrica gerada é diretamente proporcional a área útil dos eletrodos. Também devem apresentar propriedades catalíticas no que diz respeito as reações de oxidação e redução, além de serem impermeáveis ao eletrólito (AMADO et al, 2007; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

A variação da energia livre de Gibbs, ou  $\Delta G^\circ$ , de uma reação está relacionada ao potencial de equilíbrio, ou  $E^\circ$ , dado pela seguinte equação (AMADO et al, 2007):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (4)$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvido na reação e  $F$  é a constante de Faraday.

Para o caso de uma célula a combustível com as semi-reações descritas nas Equações 1 e 2, tem-se que a energia livre de Gibbs, para a reação global, é de -237 kJ/mol. Aplicando na Equação 4 tem-se que, para condições padrão (25 °C e 1 atm), o potencial de equilíbrio é de 1,23 V. No entanto, para condições reais, tem-se que o potencial deve ser calculado por (AMADO et al, 2007):



$$V = E^{\circ} - IR - \eta_A - \eta_F \quad (5)$$

onde  $I$  é a corrente,  $R$  é a resistência associada ao eletrólito, e  $\eta_A$  e  $\eta_F$  são as perdas de voltagem associadas ao cátodo e ao ânodo, respectivamente.

Os mecanismos das perdas nos eletrodos e no eletrólito são: polarização química, associada com a energia de ativação e velocidade dos processos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos; polarização por concentração, pois à medida que os reagentes são consumidos, ocorre gradiente de concentração ao redor dos eletrodos gerando, assim, perda de potencial; e polarização ôhmica ou de resistência, relacionada principalmente com as perdas que ocorrem em função de resistência tanto ao fluxo de íons no eletrólito, quanto ao fluxo de elétrons nos eletrodos (AMADO et al, 2007).

### 2.1.1 Tipos de célula a combustível

Células a combustível são usualmente classificadas pelo eletrólito empregado, a saber (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000):

- **Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (*Proton Exchange Membran Fuel Cell – PEMFC*)** – célula de baixa temperatura de operação (50 a 100 °C), com um polímero sólido (também chamada membrana polimérica) como eletrólito para a troca de íons. É o tipo mais promissor como alternativa aos motores de combustão interna em veículos, pois tem alta densidade de potência, robustez e fáceis acionamento e desligamento. Sua maior dificuldade em relação a competitividade ainda é o alto custo, pois usa platina como catalisador;
- **Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell – AFC*)** – precursor das células modernas, esse tipo foi inventado pela NASA para ser utilizado em viagens espaciais. Tem baixa temperatura de operação (50 a 200 °C), rápido acionamento e altos valores de eficiência, mas requer combustível e comburente ultrapuros, além de um sistema que retire água do eletrólito;
- **Célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC*)** – trabalha com temperaturas mais altas do que as anteriores (aproximadamente 200 °C) e, com o seu eletrólito, é mais tolerante aos compostos de carbono que, por ventura, estejam presentes nos combustível e comburente. Cogeração também é possível, graças a sua alta temperatura de operação, podendo fornecer água

quente além da eletricidade gerada. A desvantagem é a mesma das células de membrana polimérica, pois utiliza platina como catalisador;

- **Célula a combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC*)** – opera a altas temperaturas (aproximadamente 650 °C), consistindo de dois eletrodos porosos com boa condutividade e que estão em contato com o eletrodo. Com sua capacidade de reforma interna de combustível, separa o hidrogênio de combustíveis hidrocarbonetos. Possui alta eficiência e, por sua temperatura de operação, não necessita de metais nobres como catalisadores;
- **Célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*)** – também opera a altas temperaturas (800 a 1.000 °C), as maiores dentre os tipos de células. Utiliza-se de materiais cerâmicos como eletrólitos e eletrodos, todos sólidos. Tem alta eficiência na produção de energia elétrica e pode ser utilizada em sistemas de cogeração, além de não necessitar de mecanismo externo de reforma de combustível. Assim como as de carbonato fundido, não necessita de metais nobres como catalisadores, mas devido a altas temperaturas de operação, seus componentes sofrem grandes desgastes termomecânicos.

Uma segunda classificação pode ser feita através a temperatura de operação, separando-as em células a combustível de temperatura baixa, intermediária e alta. Células a combustível de baixa temperatura (abaixo de 250 °C) são as do tipo alcalina, de membrana polimérica e de ácido fosfórico. As células de temperaturas intermediária e alta (que operam aproximadamente entre 500 e 1.000 °C) são as de carbonato fundido e as de óxido sólido (AMADO et al, 2007).

## 2.2 Células a combustível de óxido sólido

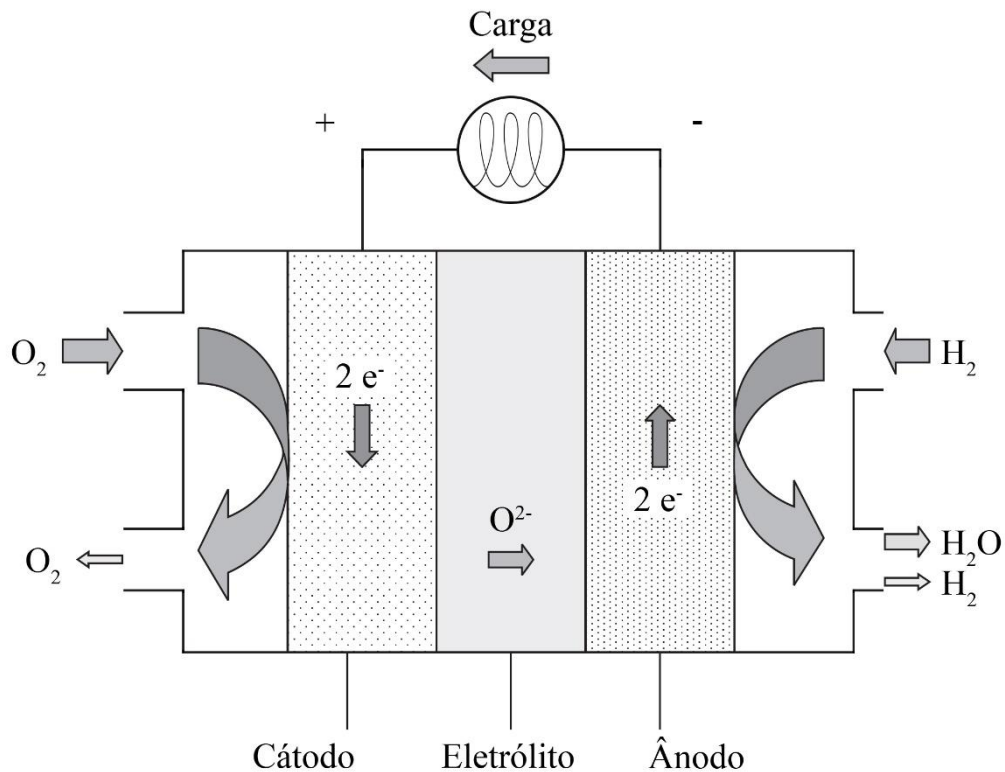
Células de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*) são consideradas como promissora tecnologia de conversão alternativa de energia que atinge alta eficiência com baixa emissão de gases de efeito estufa. Assim, vários pesquisadores tem estudado esse tipo de célula nos últimos anos e muitos progressos foram feitos. No entanto, sua comercialização é limitada por suas altas temperaturas de operação (800 a 1.000 °C), o que causa envelhecimento térmico acelerado. Por consequência, muitos estudos têm sido feitos e, atualmente, consegue-se eficiências semelhantes com temperaturas intermediárias (abaixo dos 800 °C). Também, seus componentes são fixos operando,

assim, sem ruídos, tornando-as viáveis tanto para uso doméstico quanto para uso industrial, em estações de geração de eletricidade até em veículos automotores (BATOCCHI et al, 2014; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; PARK et al, 2017; SAEBEA; PATCHARAVORACHOT; ARPORNWICHANOP, 2012).

Esse tipo de célula é capaz de utilizar como combustível hidrogênio puro, mistura de hidrogênio-monóxido de carbono (advindo de reforma externa) e hidrocarbonetos por reforma ou por alimentação direta. De todos os combustíveis disponíveis, incluindo hidrogênio derivado de combustíveis fósseis e gás natural, o etanol tem chamado atenção como combustível para SOFCs por ser produzido de biomassa, tanto para aplicações automotivas quanto para unidades de potência auxiliares. O etanol ( $C_2H_6O$ ) é mais seguro para transporte por baixa toxicidade e volatilidade, além de apresentar uma quantidade relativamente alta de hidrogênio em relação a de carbono (AMADO et al, 2007; SAEBEA; PATCHARAVORACHOT; ARPORNWICHANOP, 2012; YAN; LUO; CHUANG, 2014).

As SOFCs apresentam algumas vantagens em relação a outros tipos de células como: serem dispositivos com todos os seus componentes no estado sólido, permitindo assim a utilização de processos de fabricação em camadas finas; não utilizam metais nobres como catalisadores; apresentam alto valor de eficiência; e têm a capacidade de co-geração de eletricidade e calor. A sua elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações e permite a reforma do combustível no interior da própria célula. Por outro lado, as altas temperaturas de operação dificultam a seleção de materiais com propriedades físico-químicas adequadas para tal aplicação, fazendo com que elas ainda tenham alto custo (AMADO et al, 2007; PARK et al, 2017; SAEBEA; PATCHARAVORACHOT; ARPORNWICHANOP, 2012).

Cada célula é constituída de um eletrólito denso em contato direto com os eletrodos porosos. Nas SOFCs, o gás combustível é continuamente alimentado no ânodo enquanto o oxigênio, do ar, é alimentado no cátodo (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). A Figura 2 apresenta o esquemático do funcionamento de uma célula de óxido sólido elementar.



**Figura 2.** Esquemático de uma célula a combustível de óxido sólido.

Fonte: Adaptada de Amado et al, 2007.

No cátodo, tem-se a seguinte reação (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009):



No ânodo, tem-se a seguinte reação (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009):



Assim, a reação global, acompanhada por liberação de calor, pode ser descrita por (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009):



As reações das Equações 06, 07 e 08 são inerentes desse tipo de célula, mesmo com diferentes gases combustíveis (hidrogênio, hidrocarbonetos ou biocombustíveis) e oxidantes ( $\text{O}_2$  ou ar) sendo utilizados (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

### 2.2.1 Componentes das SOFC

Os principais componentes de uma SOFC são feitos de material cerâmico, metálico ou vitro-cerâmico, que devem possuir compatibilidade entre coeficientes de expansão térmica, compatibilidade físico-química entre si e estabilidade em atmosfera de oxirredução, além de baixo custo. No entanto, as elevadas temperaturas de operação podem trazer algumas complicações no que diz respeito a desgaste termomecânico e corrosão (DE FLORIO et al, 2004; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). Esses componentes são (DE FLORIO et al, 2004; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009):

- **Eletrólito** – componente responsável pela condução iônica ( $O^{2-}$ ) do cátodo para o ânodo, servindo também de isolante eletrônico. Um material empregado para esse fim deve ter alta condutividade iônica, baixo número de condução eletrônica e impermeabilidade gasosa;
- **Ânodo** – interface entre o combustível e o eletrólito, onde ocorrem as reações de oxidação catalítica do combustível, além de transportar elétrons para o circuito externo. Um material empregado para esse fim deve ter porosidade suficiente para difusão gasosa do combustível, atividade catalítica adequada, altas condutividades iônica e eletrônica, além de permitir reforma interna do combustível a depender das condições;
- **Cátodo** – interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito, onde ocorrem as reações de redução catalítica do comburente, além de receber os elétrons do circuito externo. Um material empregado para esse fim deve ter porosidade suficiente para difusão gasosa do comburente, atividade catalítica adequada e altas condutividades iônica e eletrônica. Também é importante observar que seu comportamento é fortemente dependente da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e processos de deposição, o que deve ser levado em consideração na seleção de seu material;
- **Interconectores** – tem como função transferir os elétrons do ânodo para o cátodo, conectar eletricamente os eletrodos e distribuir os fluxos de gases, além de isolar as atmosferas dos pólos uma da outra. Um material empregado para esse fim deve ter impermeabilidade gasosa e alta condutividade eletrônica;
- **Selantes** – responsáveis pela vedação, impedindo assim a mistura entre combustível e comburente, além de conectar os interconectores aos pólos da

célula. Um material empregado para esse fim deve ser um bom isolante elétrico, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os dos outros elementos, além de ter alta estanqueidade durante a vida da célula, garantindo a estabilidade física.

### 2.3 Cátodos para SOFCs

O gás oxigênio, normalmente proveniente do ar atmosférico, flui através do cátodo poroso e é absorvido por sua superfície, assim como é reduzido para íons oxigênio ao aceitar os elétrons provenientes do circuito externo. A depender da natureza do material catódico, a reação de redução pode ocorrer ou na interface eletrodo-gás ou próxima a interface eletrodo-eletrólito-gás. Os íons oxigênio ou as espécies atômicas completas ou totalmente reduzidas são transportados através do eletrodo até a interface eletrodo-eletrólito-gás (ou contorno de fase tripla), onde a redução completa ocorre. Conseqüente, os íons oxigênio são transportados ao ânodo via difusão através do eletrólito denso, ocorrendo, assim, a redução do combustível (DE FLORIO et al, 2004; MAHATO et al, 2015).

Para a eficiente operação de uma SOFC, o cátodo deve possuir as seguintes funcionalidades (AMADO et al, 2007; DE FLORIO et al, 2004; JUN et al, 2016; MAHATO et al, 2015; SUN, HUI, ROLLER, 2009):

- Alta condutividade eletrônica (de preferência maior do que 100 S/cm numa atmosfera oxidante);
- Mínima ou nenhuma diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do cátodo e dos outros materiais da célula (como eletrólito e interconectores);
- Boa compatibilidade química com os materiais do eletrólito e dos interconectores;
- Porosidade para permitir rápida difusão do gás oxigênio do cátodo até a interface cátodo-eletrólito;
- Alta condutividade de íons oxigênio;
- Boa estabilidade em atmosfera oxidante, tanto durante fabricação quanto funcionamento;
- Alta atividade catalítica durante a reação de redução do oxigênio;
- Custo viável.

Assim, os focos de pesquisa sobre cátodos são (MAHATO et al, 2015):

- Entendimento dos mecanismos de transporte de oxigênio para diferentes materiais catódicos;
- Obtenção de novas composições e microestruturas de materiais catódicos;
- Exploração da correlação entre estrutura, propriedades e desempenho;
- Entendimento da influência de fatores como tempo, temperatura, ciclo térmico, polarização, condições de operação e impurezas no desempenho do cátodo;
- Desenvolvimento de técnicas avançadas de processamento e caracterização que permitirão elevados controle e avaliação da microestrutura do cátodo.

De forma geral, tenta-se diminuir a temperatura de operação das células de óxido sólido através da utilização de materiais avançados e diferentes configurações de células sem comprometer a potência de saída. Há vários benefícios em se alcançar essa evolução, a saber: menor taxa de degradação dos componentes, possibilidade de utilização de materiais mais baratos e acessíveis, menores tempos de aquecimento e compatibilidade com sistemas de reforma interna de combustível. No entanto, a redução da temperatura leva não somente a altas perdas ôhmicas no eletrólito, mas também a altas perdas de polarização no eletrodo (JUN et al, 2016; MAHATO et al, 2015; SUN, HUI, ROLLER, 2009).

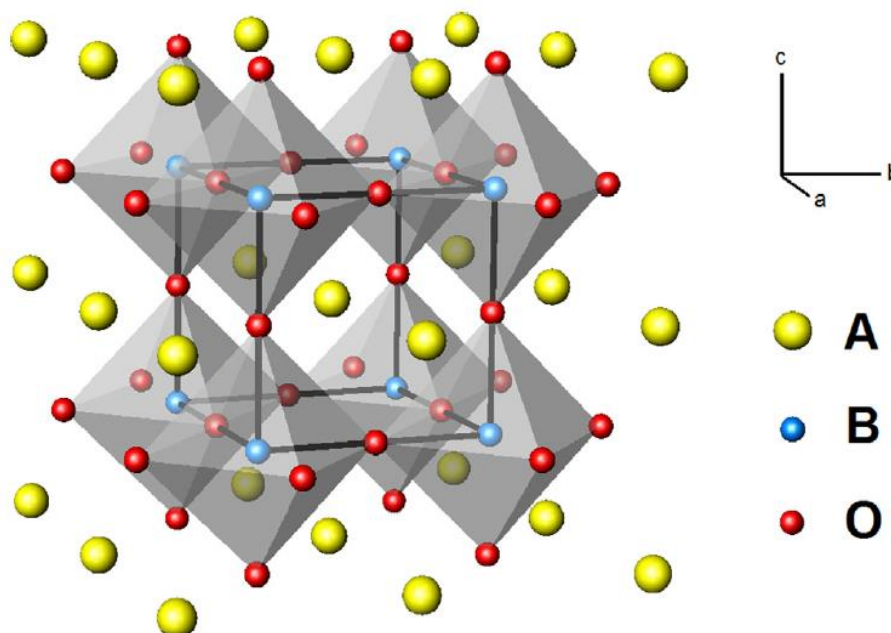
Na prática, existem duas estratégias para se evitar as perdas de polarização: escolhe-se uma apropriada composição química para o material catódico (ainda observando a manutenção da compatibilidade química e termoestrutural) para melhorar a cinética de difusão; ou modifica-se a microestrutura da interface cátodo-eletrólito para aumento das dimensões de contorno de fase tripla. Assim, o alto desempenho de cátodos pode ser alcançado através do processamento de eletrodos com condutividade mista (tanto iônica quanto eletrônica) com grande área de superfície (sendo poroso). A microestrutura, o que essencialmente define o desempenho do material catódico, pode ser feita através da seleção de uma combinação apropriada de materiais constituintes e otimização dos parâmetros de sinterização e processamento para gerar grãos de diferentes tamanhos (JUN et al, 2016; MAHATO et al, 2015; SUN, HUI, ROLLER, 2009).

Sob essa perspectiva, pesquisadores investigam e criam potencial aplicabilidade de óxidos de metais de transição, como os óxidos de estrutura perovskita, para cátodos

para SOFCs. Sendo uma opção mais barata quando comparados a eletrodos de platina (único material utilizado como cátodos para esse tipo de célula a combustível até 1965), esses óxidos apresentam boas propriedades catalíticas para redução de oxigênio, estabilidade térmica e química, assim como apreciáveis condutividades iônica e eletrônica (AMADO et al, 2007; MAHATO et al, 2015; SUN, HUI, ROLLER, 2009).

## 2.4 Estrutura perovskita

Óxidos de estrutura perovskita tem fórmula geral  $ABO_3$ , na qual os cátions dos sítios A e B apresentam, em conjunto, uma carga de +6. O sítio A é ocupado por cátions de baixa valência, mas com maior raio iônico quando comparados aos do sítio B. Normalmente são elementos do grupo de metais terras raras e alcalino-terrosos, sozinhos ou em mistura, a coordenarem-se com doze íons de oxigênio. O sítio B é ocupado por cátions de alta valência, sendo elementos do grupo de metais de transição, a coordenarem-se com seis íons de oxigênio formando o octaedro  $BO_3$  (ARTINI, 2017; FABBRI et al, 2014; MAHATO et al, 2015; ZHU; GHEZEL-AYAGH, 2017; SUN, HUI, ROLLER, 2009). A Figura 3 mostra um esquemático de uma estrutura perovskita.



**Figura 3.** Esquemático da estrutura perovskita.

Fonte: Artini et al, 2017.



Esses materiais apresentam condução eletrônica do tipo p em ambientes oxidantes e são estáveis em baixas pressões parciais de oxigênio. Em temperaturas elevadas, a simetria octaédrica ao redor dos cátions de metal de transição promove uma estrutura de banda metálica ou semicondutora, o que dá ao material uma alta condutividade eletrônica. Assim, os cátions do sítio B participam na catálise do mecanismo de redução (MAHATO et al, 2015; ZHU; GHEZEL-AYAGH, 2017).

A aproximação da estrutura perovskita ideal de um óxido é determinada por questões dimensionais, sendo medida pelo fator de tolerância de Goldschmidt, ou  $t$ , um fator de geometria que considera a adequação do cátion do sítio A em uma célula cúbica sem distorções (ARTINI, 2017; SUN, HUI, ROLLER, 2009; SUNARSO et al, 2017). Para o cálculo da tolerância, utiliza-se dos raios iônicos em:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (9)$$

onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos do sítio A, do sítio B e do oxigênio respectivamente (ARTINI, 2017; SUN, HUI, ROLLER, 2009; SUNARSO et al, 2017).

Em óxidos de estrutura perovskita,  $t$  igual a 1 representa a formação da estrutura cúbica ideal, enquanto seu desvio desse valor indica um desequilíbrio dos comprimentos de ligação dos íons do sítio A com o oxigênio e dos íons do sítio B com o oxigênio. Ainda assim, a estrutura perovskita pode existir na tolerância de  $t$  entre 0,75 e a unidade. Para valores entre 0,75 e 0,9, a estrutura apresenta distorção ortorrômbica. Uma pequena distorção de estrutura cúbica para simetria romboédrica é sinalizada quando o fator de tolerância está entre 0,9 e a unidade (SUNARSO et al, 2017).

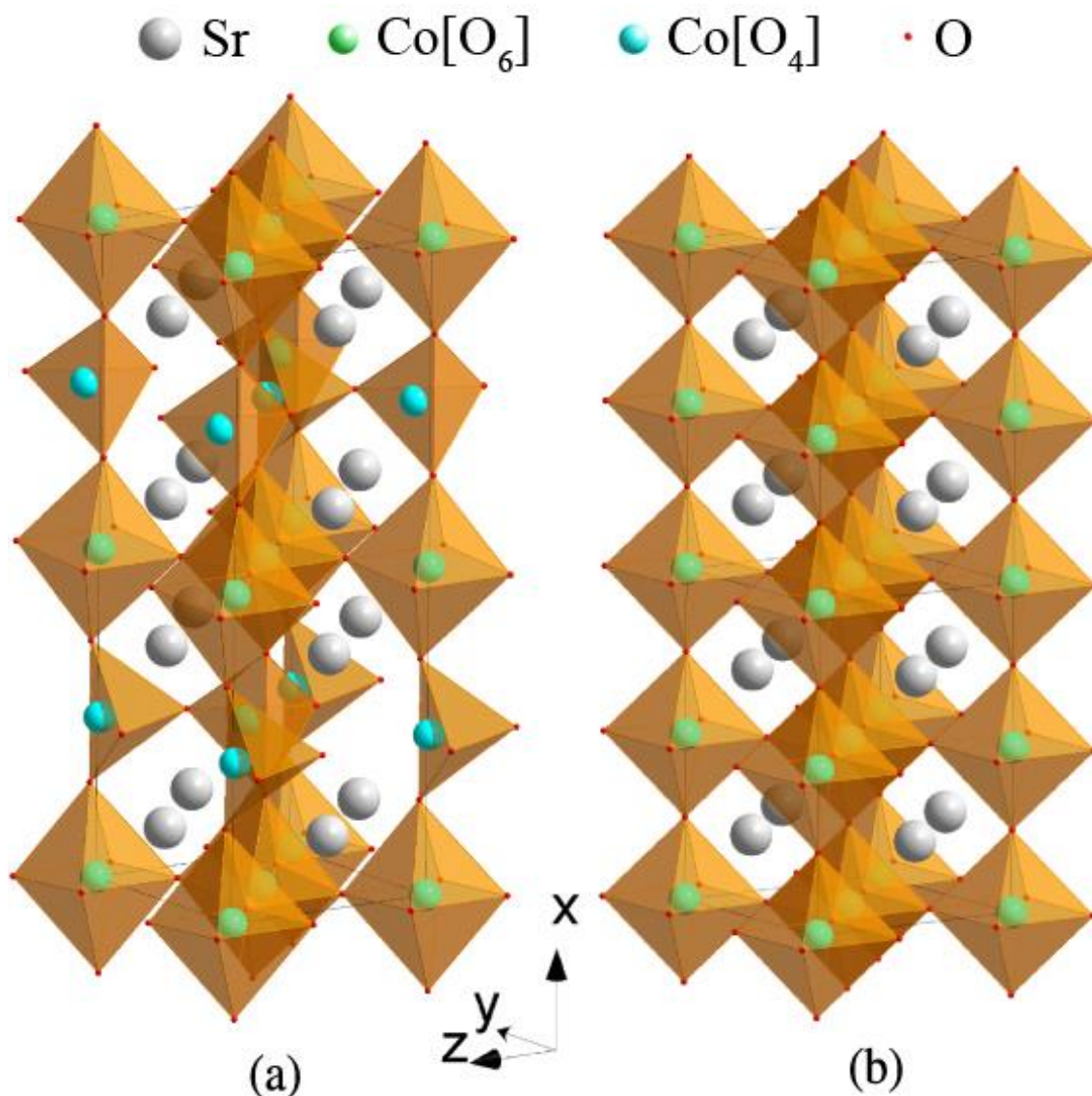
A maioria dos materiais do tipo perovskita não-dopada são condutores de íons óxidos pobres. No entanto, a estrutura  $ABO_3$  pode acomodar substituição de cátions em uma grande variedade de proporções e elementos, tanto no sítio A quanto no B. Cátions alcalinos-terrosos com grandes raios iônicos, como o estrôncio, podem fazer dopagem no sítio A, enquanto metais de transição, como o cobre, podem fazer dopagem no sítio B. Tais substituições geram modificações das estruturas de banda, através da formação de perovskitas com deficiência de oxigênio. Com um maior número de vacâncias de oxigênio, pode-se assim modificar a condução de íons óxidos. Por consequência, as propriedades desejadas podem ser modificadas, como, por exemplo, condutividade iônica

e coeficiente de expansão térmica (ARTINI, 2017; FABBRI et al, 2014; MAHATO et al, 2015; ZHU; GHEZEL-AYAGH, 2017).

#### 2.4.1 Cobaltita de estrôncio ( $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ )

Óxidos de cobalto chamam bastante atenção para pesquisa devido a interessantes propriedades estruturais e físicas, assim como potencial aplicabilidade em células de óxido sólido. Os estados de valência dos íons de cobalto dependem de composição química e condições de síntese, além de temperatura de operação, pressão parcial de oxigênio da atmosfera e história térmica (LONG et al, 2011; SUN, HUI, ROLLER, 2009; ZENG et al, 2008).

O exemplo mais interessante é dado pela cobaltita de estrôncio, o sistema  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,5$ ), no qual a não-estequiometria do oxigênio governa as propriedades estruturais e físicas, refletidas em seus difratogramas de raios X (NEMUDRY, RUDOLF, SCHÖLLHORN, 1996). O  $\text{SrCoO}_{2,5}$  ( $\delta = 0,5$ ) cristaliza em uma estrutura ortorrômbica do tipo brownmillerite, assim como em (a) na Figura 4. Com a insuficiência de oxigênio caindo para  $\delta \approx 0,25$ , a estrutura se torna cúbica. Reduzindo-a ainda mais, quando  $\delta \approx 0,15$ , uma distorção tetragonal emerge. Por fim, quando se obtém a estrutura  $\text{SrCoO}_3$ , a simetria cúbica reaparece (NEMUDRY, RUDOLF, SCHÖLLHORN, 1996; LONG et al, 2011), assim como demonstrado em (b) na Figura 4.



**Figura 4.** Esquemático de estruturas  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , sendo (a)  $\text{SrCoO}_{2,5}$  e (b)  $\text{SrCoO}_3$ .

Fonte: Adaptado de Long et al, 2011.

Na Figura 4, as esferas grandes e cinzas representam os átomos de estrôncio, as pequenas e vermelhas representam os átomos de oxigênio, e as médias verdes e cianas correspondem aos átomos de cobalto com coordenações octaédrica e tetraédrica com o oxigênio respectivamente. Como pode ser observado, o  $\text{SrCoO}_{2,5}$  de estrutura ortorrômbica do tipo brownmillerite é composto pela alternância de camadas de octaedros de  $\text{CoO}_6$  e tetraedros de  $\text{CoO}_4$  ao longo do eixo  $x$ . Isso pode ser definido como uma estrutura perovskita modificada com a deficiência de oxigênio ordenada ao longo da direção  $[011]$  numa estrutura cúbica (LONG et al, 2011).

A fase de  $\text{SrCoO}_3$  com a estrutura perovskita cúbica tem impressionante atividade catalítica, alta permeabilidade de oxigênio e desejadas condutividades iônica e eletrônica

equilibradas, o que faz dele um material vital para fabricação de cátodos (WANG et al, 2017).

## 2.5 Materiais compósitos

Com o contínuo aumento da demanda por materiais que possuam características que melhoram em proporções inversas (*e.g.* resistência e tenacidade), o surgimento de materiais compósitos foi o passo seguinte natural. Esses materiais são multifásicos, que exibem proporções significativas das fases que os compõem – que devem ser quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta –, a obter a melhor combinação de propriedades. Dessa a forma, a performance resultante é melhor do que dos materiais originais separados, o que oferece a grande vantagem na maleabilidade de escolha e design (CALLISTER JR., 2016; CHAWLA, 2012).

Como as reações eletroquímicas do cátodo das SOFC podem apenas ocorrer em superfícies de condução eletrônica e iônica em contato com o gás oxigênio, é frequente a mistura de material cerâmicos catódicos (condutor eletrônico) a material de eletrólito (condutor iônico) – normalmente ítria estabilizada com zircônia ou óxidos de céria (dopado com samária ou gadolínio) –, para aumentar o número de vacâncias de oxigênio e melhorar a estabilidade termoquímica do material catódico. Além disso, essas mesmas células podem funcionar a temperaturas mais baixas e manter eficiência nas condutividades eletrônica e iônica, desde que se mantenha porosidade adequada, assim como os caminhos de condução mista (DE FLORIO et al, 2004; GRENIER; BASSAT; MAUVY, 2012; KESLER; MARCAZZAN, 2009).

## 2.6 Métodos de síntese

Para um material cerâmico, as escolhas de composição, concentração de dopantes e condições de processamento devem ser feitas com base nas características finais do produto, já que essas influenciam a condutividade elétrica. Num processo ideal de síntese, espera-se obter materiais com alta pureza química, homogeneidade química, alta sinterabilidade, com controle sob a distribuição de tamanhos das partículas e tamanhos de partículas reduzidos. Da mesma forma, para a diminuição da temperatura de operação das SOFCs e de custo, os processos de síntese devem ser tanto escolhidos adequadamente, quanto otimizados da melhor maneira possível (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017;

SHAO; ZHOU; ZHU, 2012). Para este trabalho, foram considerados quatro dos métodos de síntese para cerâmicas avançadas, e que serão explorados nas seções seguintes.

### 2.6.1 Método da co-precipitação

Síntese por co-precipitação é um processo que consiste em preparar soluções homogêneas de sais metálicos (*e.g.* cloretos, acetatos, nitratos) e de bases solúveis (*e.g.* hidróxido de sódio, hidróxido de amônio) a serem misturadas em proporções estequiométricas para que ocorra a precipitação simultânea de cátions em solução. A precipitação acontece pela formação de um composto insolúvel na condição de que as concentrações de cátions e ânions presentes na solução sejam maiores do que a solubilidade do produto. Quando iniciada a precipitação, há a formação dos núcleos. Para a estabilidade termodinâmica da reação, tais núcleos tendem a se agregar rapidamente, o que caracteriza a fase de crescimento até que não haja como haver mais precipitação, assim, forma-se o produto da reação. Para que se obtenha o óxido desejado, é necessário separar os produtos precipitados (por lavagem e filtração) e subsequente calcinação (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; SOUZA, 2011).

As características morfológicas do material são influenciadas pelo tempo de reação, temperatura, ordem e velocidade de adição de reagentes, concentração da base solúvel e pH da reação, agitação da solução, bem como pelo tratamento térmico posterior utilizado para a formação das fases. As vantagens desse método são reprodutibilidade e produção em larga escala. As desvantagens são produção de pós com baixa cristalinidade, alta dispersão nos tamanhos das partículas e altas temperaturas de calcinação para obtenção da fase desejada (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; SOUZA, 2011).

### 2.6.2 Método da combustão

Síntese por combustão é um processo que utiliza a reação de combustão para produzir materiais sólidos e inorgânicos. Essa pode ser uma reação de oxirredução pura entre dois reagentes com adição de oxidantes, como nitratos, e de combustíveis, como sacarose, ácido cítrico, ureia e glicina, sendo esses dois últimos os mais utilizados. A vantagem da glicina e da ureia é que elas podem formar complexos estáveis com íons metálicos, aumentando a solubilidade e evitando a precipitação seletiva de íons metálicos

durante a remoção de umidade. As cinzas resultantes dessa combustão são formadas por partículas muito finas (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CONCEIÇÃO, 2008; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

No processo de combustão, normalmente são utilizados fontes externas de calor, como mufla, placa aquecedora ou forno de micro-ondas. Num forno de micro-ondas, a dissipação de calor acontece diretamente dentro do material e permite uma distribuição de temperaturas muito mais uniforme do que num forno convencional. Para qualquer uma das fontes de calor, dióxido de carbono, água e gás nitrogênio são produtos gasosos estáveis. A teoria da síntese por combustão é baseada na química de propelentes (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CONCEIÇÃO, 2008; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

A síntese por combustão é geralmente caracterizada por reações extremamente exotérmicas, com a temperatura de reação no intervalo de 500 a 4000 K, e pode ser influenciada pelo tipo e quantidade de combustível (e de elementos que auxiliem a combustão), concentração de íons e características da ignição (como tipo e temperatura). As vantagens desse processo são pós com homogeneidade de composição em tempos curtos e não há necessidade de processo posterior de calcinação. A desvantagem é a possibilidade de aglomeração dos pós com fases indesejadas (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CONCEIÇÃO, 2008; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

### 2.6.3 Método Pechini

O método dos precursores poliméricos, ou método dos citratos, desenvolvido por Pechini em 1963, é uma variação do método sol-gel. Este método consiste na formação de uma resina polimérica produzida por uma reação de poliesterificação entre um complexo metálico e um álcool polihidróxi, como etilenoglicol. Fontes de cátions metálicos podem ser nitratos, óxidos, carbonatos, acetatos etc. A resina polimérica pode ser utilizada para a preparação de filmes finos ou pós, e é graças a ela que esse método é caracterizado pelo controle da composição química, distribuição granulométrica e homogeneidade química da mistura (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CHIBA, 2010; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

Para a obtenção do pó, a resina deve ser calcinada a uma temperatura por volta de 400 °C para a quebra do polímero e remoção da matéria orgânica através da liberação de gases (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>). O resultado é um material escuro e frágil. Processos de calcinação

posteriores com temperaturas mais altas são requeridos para a formação de óxidos finos com a estequiometria desejada (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CHIBA, 2010; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

Esse método tem como vantagens sua baixa complexidade, baixa contaminação, baixas temperaturas de síntese e não existir difusão de íons, ou seja, homogeneidade tanto da solução quanto do produto final, já que envolve uma fase líquida. Tem como desvantagens reagentes caros e pós sintetizados em grandes aglomerados (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CHIBA, 2010; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

#### 2.6.4 Método da gelatina

Várias modificações das sínteses por sol-gel e Pechini podem ser encontradas na literatura, e várias delas apresentam desvantagens como alto custo das matérias brutas, procedimentos de longos tempos e uso de compostos orgânicos perigosos. Foi desenvolvido um método no qual os alcóxidos foram substituídos por gelatina, e este também já passou por outras modificações para diminuir o número de etapas e o tempo total de processo. Gelatina é a proteína colágena desnaturada obtida ao se ferver água e colágeno. Colágeno é a principal proteína da pele, sendo primariamente constituída por glicina, prolina e hidroxiprolina. Gelatina tem várias cadeias proteicas compostas por aminoácidos que podem formar cátions quelatos ao longo de seus grupos amino e carbonila (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017).

O procedimento consiste em formar uma dispersão coloidal com gelatina e água, adicionando-se íons metálicos e fornecendo calor para reduzir o volume até a formação de um gel. Esse é calcinado a uma temperatura pré-determinada para a decomposição da gelatina e a formação dos óxidos inorgânicos. A síntese utilizando a gelatina é mais simples do que a dos métodos de sol-gel e Pechini, pois utiliza materiais brutos mais baratos (gelatina comercial comparada a ácido cítrico e etileno glicol), e são menores o tempo e o número de passos de processo. A gelatina forma uma estrutura de gel liofílico, evitando a etapa de condensação do processo Pechini. As vantagens são que a gelatina é um material barato e não-tóxico e baixa temperatura de síntese, e tem como desvantagem formação de partículas agregadas (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017).

## 2.7 Métodos de deposição de filmes finos

Uma vez que as camadas estruturais da célula foram fabricadas, as camadas subsequentes devem ser depositadas para que se complete a célula. Uma grande variedade de métodos de deposição tem sido utilizados para esse propósito, com a escolha de um ou mais métodos a depender da geometria da célula, materiais a serem depositados e o material da camada de suporte, tanto em termos de compatibilidade com o processo escolhido, quanto da camada a ser depositada e a microestrutura desejada. De forma geral, os processos de deposição são classificados em duas grandes categorias: técnicas de cerâmicas verdes e técnicas de deposição direta (KESLER; MARCAZZAN, 2009). Classificada na primeira categoria e escolhida para o presente trabalho, a técnica de serigrafia, ou *screen-printing*, é explorada na seção seguinte.

### 2.7.1 “Screen-printing”

A técnica de *screen-printing* é descrita como a produção de um filme espesso, com aplicações para várias áreas científicas, como em placas de circuito. Devido a natureza desse processo, é possível a produção em massa desse tipo de filme, com a utilização de designs relativamente simples e baratos. Além disso, devido a simplicidade do maquinário utilizado, esse processo pode ser modificado ao se compreender seus princípios (BANKS; FOSTER; KADARA, 2016).

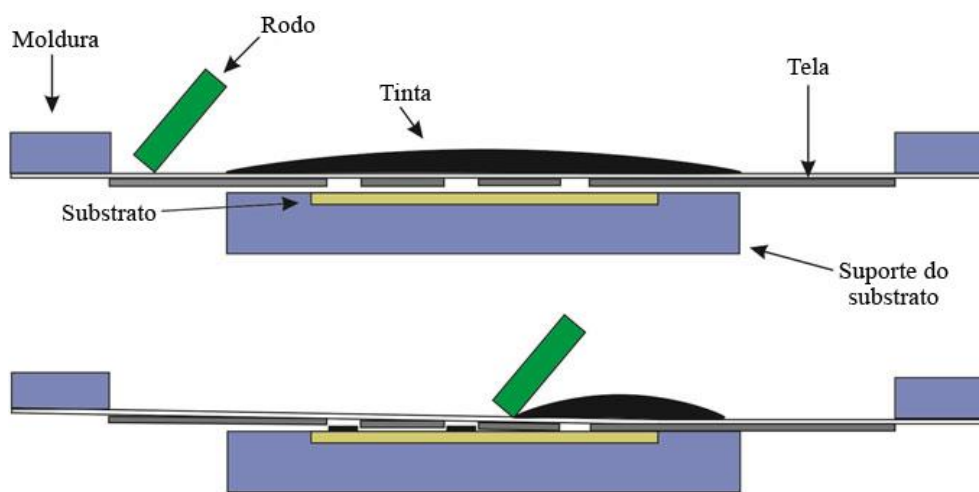
Tal processo precisa respeitar cinco pré-requisitos para que se consiga garantir a reprodutibilidade dos filmes, a saber (BANKS; FOSTER; KADARA, 2016):

- **Meio de impressão adequado** – podendo ser corante, tinta ou pasta, sua viscosidade deve ser o suficiente para que atravesse a tela de impressão e para que consiga manter o formato da impressão, definida pela tela, ao fim do processo de deposição;
- **Tela com estêncil de impressão desejado** – sua moldura deve ser robusta para permanecer sem deformação com a tensão da malha, e a malha deve manter a forma de impressão inalterada pelo processo de impressão e deve ter espaçamento entre suas linhas para permitir a passagem de tinta o suficiente para que a impressão seja feita satisfatoriamente sobre o substrato;



- **Substrato preparado para receber a impressão** – deve ter rugosidade superficial suficiente para que consiga manter a tinta em sua forma impressa;
- **Rodo de impressão flexível e resiliente** – responsável pelo movimento do meio de impressão através da tela, com pressão e velocidades suficientes, o rodo de impressão deve ser escolhido de forma a ter vida de trabalho longa sem danificar a tela de impressão;
- **Base segura para prevenir movimento do substrato no processo.**

A Figura 5 ilustra o esquemático de um processo de deposição *screen-printing*.



**Figura 5.** Esquemático do processo de deposição.

Fonte: Adaptado de Banks; Foster; Kadara, 2016.

Na Figura 5, o primeiro passo consiste em colocar o meio de impressão (neste caso, a tinta) sobre a tela, onde é visível que a malha não toca o substrato. O contato da tinta e do substrato acontece apenas quando o rodo aplica pressão sobre a tinta e a força contra a tela e através do estêncil, formando assim o padrão de impressão desejado de forma controlada e eficiente. Como a tinta ainda está verde, é necessário um tratamento posterior para curar a tinta – escolhido de acordo com o material utilizado – e, assim, a deposição esteja completa (BANKS; FOSTER; KADARA, 2016).

## 2.8 Caracterização eletroquímica

Técnicas de caracterização permitem a comparação quantitativa de sistemas de células a combustível, distinguindo designs bons de ruins. As técnicas de caracterização

mais eficientes também indicam as razões pelas quais uma célula funciona bem ou não. Para isso, tais técnicas de teste devem ser sofisticadas, para que se possa distinguir e discriminar as várias fontes de perdas dentro de uma célula a combustível (*e.g.* perdas de ativação, ôhmicas ou de concentração) (O'HAYRE et al, 2009).

Testes *in situ* são necessários porque, usualmente, a performance de uma célula a combustível não pode ser determinada somente pela soma das performances de seus componentes individuais. Além das perdas em cada um dos componentes, as interfaces entre eles comumente tem grandes parcelas de contrinuição para as perdas totais de uma célula. Assim, é importante observar todos os aspectos de uma célula enquanto ela está completamente montada e funcionando em condições de operação realistas. Dentre as principais técnicas de caracterização, a espectroscopia de impedância é a mais sofisticada, pois indica e diferencia todas as perdas do sistema (O'HAYRE et al, 2009).

### 2.8.1 Espectroscopia de impedância

Como a resistência, a impedância é uma medida da habilidade de um sistema de impedir o fluxo de corrente elétrica. Mas diferente da resistência, a impedância pode lidar com fenômenos dependentes do tempo ou da frequência. Medidas de impedância usualmente são feitas pela aplicação de uma perturbação de voltagem sinusoidal, e monitorando o sistema para uma resposta de corrente (O'HAYRE et al, 2009). E assim como a resistência, a impedância pode ser escrita como razão entre voltagem e corrente (O'HAYRE et al, 2009):

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \phi)} \quad (10)$$

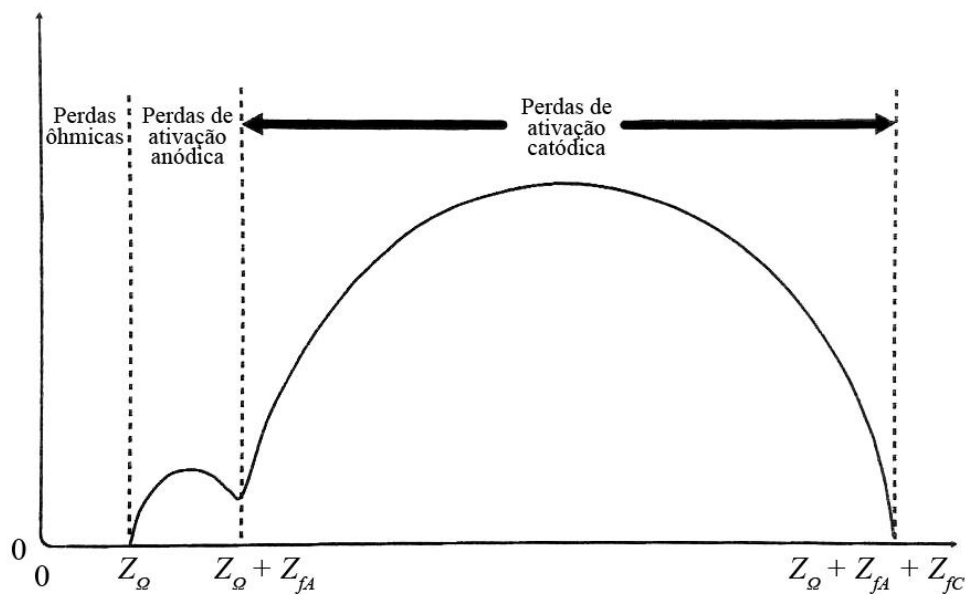
onde  $V(t)$  e  $i(t)$  são potencial e corrente num instante  $t$ ,  $V_0$  e  $i_0$  são as amplitudes dos sinais de voltagem e corrente,  $\omega$  é a frequência,  $\phi$  é a diferença de fase e  $Z_0$  é a magnitude da impedância.

De forma alternativa, é possível usar uma notação complexa para escrever a impedância de um sistema, em termos de um componente real e um imaginário (O'HAYRE et al, 2009):

$$Z = Z_0 \frac{e^{j\omega t}}{e^{(j\omega t - j\phi)}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) = Z_{real} + Z_{imag} \quad (11)$$

onde  $j$  corresponde ao número imaginário.

Tipicamente, os dados de impedância são plotados com o componente real no eixo x do gráfico e o componente imaginário no eixo y, sendo tais gráficos conhecidos como diagramas de Nyquist. Como medidas de impedância são feitas em inúmeras frequências, os diagramas de Nyquist normalmente resumam o comportamento da impedância de um sistema sob muitas ordens de magnitude de frequências (O'HAYRE et al, 2009).



**Figura 6.** Diagrama de Nyquist para uma célula a combustível hipotética.

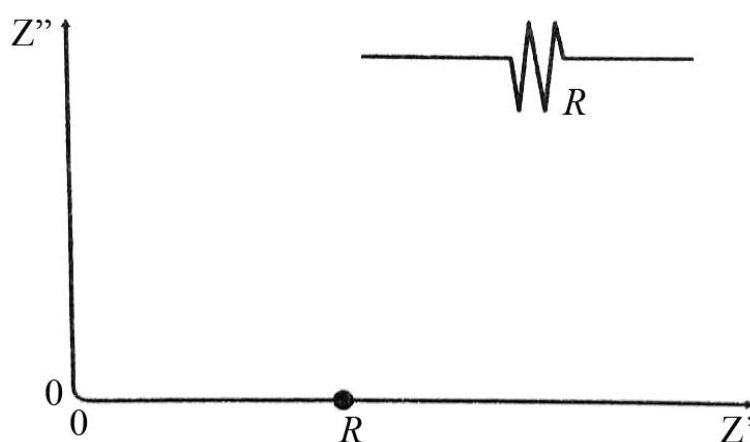
Fonte: Adaptado de O'Hayre et al, 2009.

A Figura 6 apresenta um diagrama de Nyquist para uma célula a combustível hipotética. Considerando que essa célula sofre com os efeitos de perda ôhmica no eletrólito, perda por ativação anódica e perda de ativação catódica, é possível ver no diagrama de Nyquist que as três intersecções no eixo x representam três regiões de impedância,  $Z_{\Omega}$ ,  $Z_{fA}$  e  $Z_{fC}$  respectivamente. O tamanho dessas três impedâncias correspondem relativamente a perda ôhmica no eletrólito, perda por ativação anódica e perda de ativação catódica (O'HAYRE et al, 2009).

Por outro lado, os processos que ocorrem dentro de uma célula a combustível podem ser modelados utilizando-se elementos de circuito. Por exemplo, é possível agrupar resistores e capacitores de forma a descrever o comportamento eletroquímico de

reações cinéticas, processos de condução ôhmica e até mesmo transporte de massa. Tais representações são chamadas de circuitos equivalentes. Caso se compare o espectro de impedância medido de uma célula a combustível a um bom modelo de circuito equivalente, é possível extrair informações sobre reações cinéticas, processos de condução ôhmica, transporte de massa, dentre outros (O'HAYRE et al, 2009).

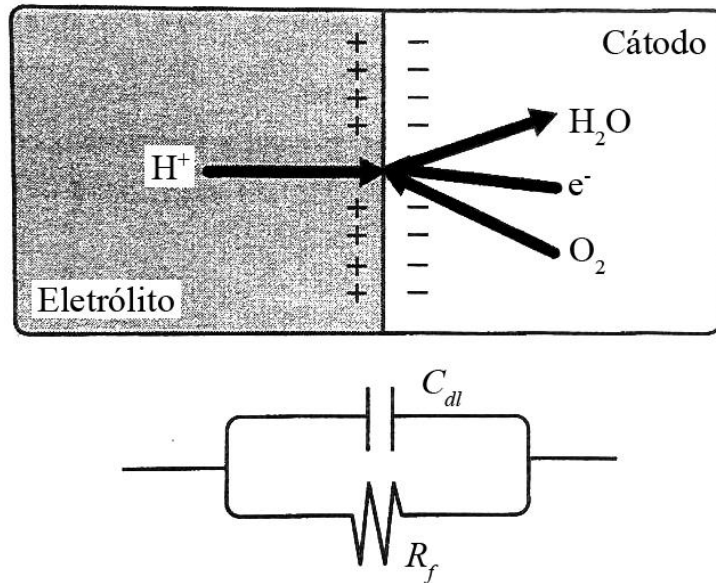
A representação em circuito de um processo de condução ôhmica é direta, sendo um resistor, assim como representado na Figura 7. Considerando a impedância, o resistor corresponde somente ao componente real e, no diagrama de Nyquist, o resistor é representado por um ponto no eixo x de valor  $Z = R$  (O'HAYRE et al, 2009).



**Figura 7.** Elemento de circuito equivalente e diagrama de Nyquist para um resistor.

Fonte: Adaptado de O'Hayre et al, 2009.

A representação por circuito equivalente para uma reação eletroquímica é mais complexa. A Figura 8 mostra reação eletroquímica de interface típica, onde o comportamento da impedância pode ser modelado como uma combinação em paralelo de um resistor e um capacitor,  $R_f$  e  $C_{dl}$  respectivamente. Aqui, a resistência faradaica  $R_f$  modela a cinética da reação eletroquímica (ou a resistividade da reação eletroquímica), enquanto a capacitância de dupla camada  $C_{dl}$  reflete a natureza de acumulação de elétrons no eletrodo com acumulação equivalente de íons no eletrólito (O'HAYRE et al, 2009).



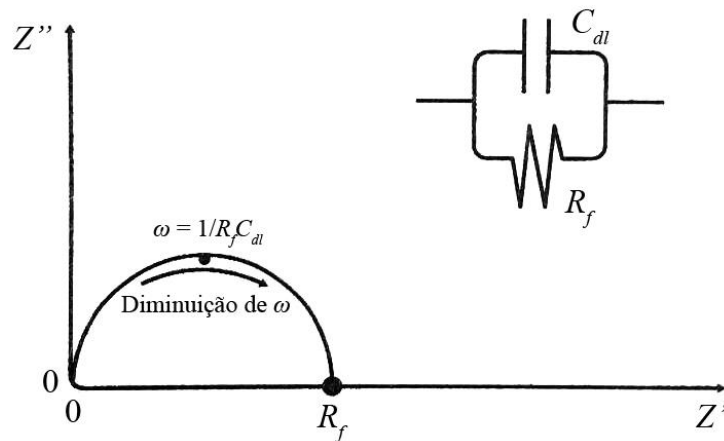
**Figura 8.** Representação de uma reação eletroquímica de interface e o modelo proposto para circuito equivalente.

Fonte: Adaptado de O'Hayre et al, 2009.

Assim, considerando-se as Equações 10 e 11 para uma impedância completamente resistiva e outra completamente capacitiva, tem-se que, para uma combinação em paralelo:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R_f} + j\omega C_{dl} \Rightarrow Z = \frac{1}{1/R_f + j\omega C_{dl}} \quad (12)$$

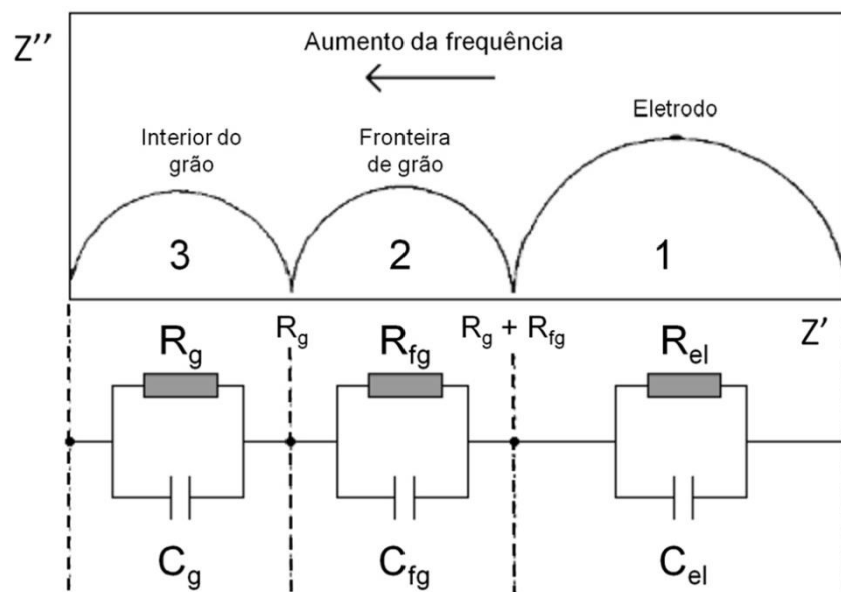
O circuito equivalente e o diagrama de Nyquist para essa reação de interface estão na Figura 9. É importante notar que a impedância responde numa forma semicircular, no qual o ponto mais a esquerda no diagrama representa a frequência mais alta e que diminui da esquerda para a direita. Da mesma forma, o diâmetro do semicírculo é  $R_f$ , e dá a informação sobre o tamanho da resistência de ativação da célula (O'HAYRE et al, 2009).



**Figura 9.** Elementos de circuito equivalente e diagrama de Nyquist para um resistor-capacitor em paralelo.

Fonte: Adaptado de O'Hayre et al, 2009.

Num diagrama de Nyquist para sólidos policristalinos, pode-se observar três arcos distintos para determinada gama de frequências, como representado na Figura 10.



**Figura 10.** Representação elementar de um diagrama de Nyquist para sólido policristalino e seus circuitos equivalentes.

Fonte: Adaptado de Pereira, 2011.

Cada arco corresponde a fenômenos distintos de polarização dominantes nas regiões de fronteira de grão, interior do grão e eletrodos respectivamente. Como anteriormente descrito, cada um dos arcos, ou medida de impedância, pode ser descrito por um circuito equivalente, assim, este diagrama pode ser descrito como associações em

série de conjuntos resistência-capacitor (RC) em paralelo. Assim, cada elemento RC possui um tempo de relaxação relacionado a cada fenômeno de polarização, o que pode ser utilizado para o estudo específico de cada processo (PEREIRA, 2011).

O primeiro arco é obtido a altas frequências, associado aos fenômenos que ocorrem no interior dos grãos. O segundo arco é obtido a médias frequências, associado aos fenômenos que ocorrem nas fronteiras de grão. O terceiro arco é obtido a baixas frequências, associado ao comportamento do eletrodo. A interpretação de diagramas de Nyquist desse tipo permite o entendimento dos processos que ocorrem dentro do cátodo, bem como da interface eletrólito/cátodo, permitindo assim a otimização do material catódico (AQUINO, 2012; PEREIRA, 2011).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Métodos de síntese

As metodologias para sintetizar o material catódico SrCoO<sub>3</sub> utilizadas neste trabalho foram os métodos da co-precipitação, da combustão, Pechini e da gelatina. Na Tabela 1 está a lista dos reagentes utilizados na fabricação do material proposto.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados nos métodos de síntese em estudo.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de estrôncio [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 211,80 g/mol	Synth	99,0
Nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O] 291,03 g/mol	Dinâmica	98,0
Carbonato de sódio anidro [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] 105,99 g/mol	Dinâmica	99,5
Etilenoglicol P.A. [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] 1,11 g/mL	Dinâmica	99,5
Ácido cítrico anidro [C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ] 192,13 g/mol	Dinâmica	99,5
Ureia [CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 60,06 g/mol	Sigma Aldrich	99,5
Gelatina comercial*	Royal	–

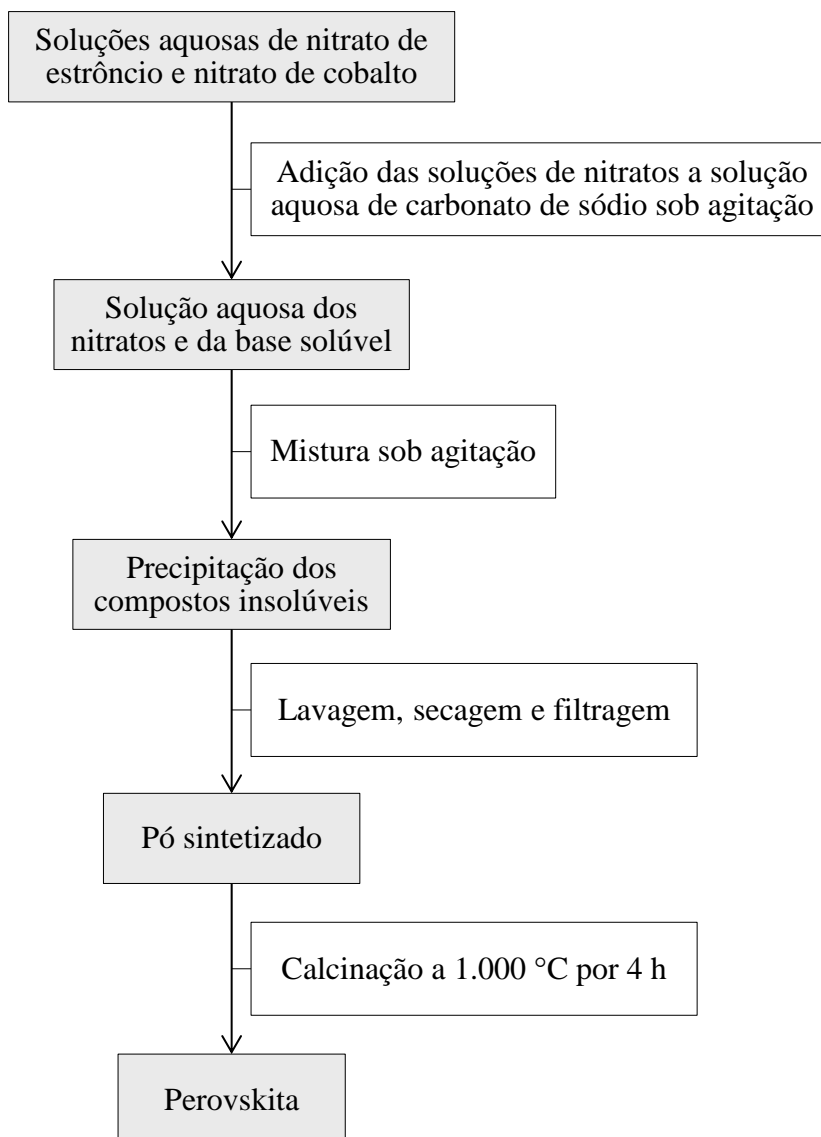
\* Comestível, incolor e sem sabor.

##### 3.1.1 Método da co-precipitação

Para esse método, com o carbonato de cálcio sendo a base solúvel, pesou-se os reagentes em quantidades de acordo com cálculos estequiométricos, vistos no Apêndice A. Em seguida, preparou-se soluções aquosas equimolares em béqueres dos nitratos com água deionizada, com mistura das soluções uma a outra com carbonato de sódio a 0,5 mol/L – em excesso para manter o pH do meio próximo a 8,0 – sob agitação vigorosa para a precipitação. Com a precipitação finalizada, o material foi lavado várias vezes com



água deionizada para posterior filtragem com filtro de papel. Por fim, o material foi colocado em estufa a 100 °C para secagem com posterior desaglomeração por maceração e calcinação a 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 4 horas, em cadinho de alumina dentro de um forno sem atmosfera controlada. A Figura 11 ilustra um fluxograma demonstrativo desse processo de síntese.

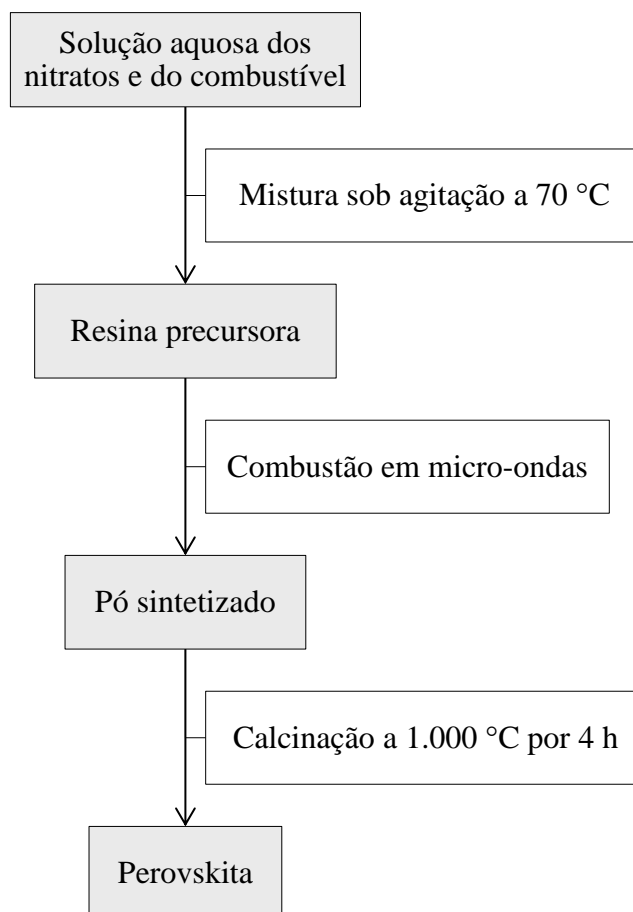


**Figura 11.** Fluxograma demonstrativo do método da co-precipitação.

### 3.1.2 Método da combustão

Para esse método, pesou-se os reagentes em quantidades de acordo com cálculos estequiométricos, vistos no Apêndice B. Em seguida, misturou-se os nitratos e o combustível num béquer com água deionizada. A mistura foi colocada sob agitação

vigorosa e aquecimento a 70 °C até a formação de um gel. O gel foi resfriado a temperatura ambiente em ar, para ser colocado num micro-ondas por 7 minutos a 70% de sua potência máxima. Para uniformização das amostras, o pó sintetizado passou por calcinação a 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 4 horas, em cadinho de alumina dentro de um forno sem atmosfera controlada. A Figura 12 ilustra um fluxograma demonstrativo desse processo de síntese.

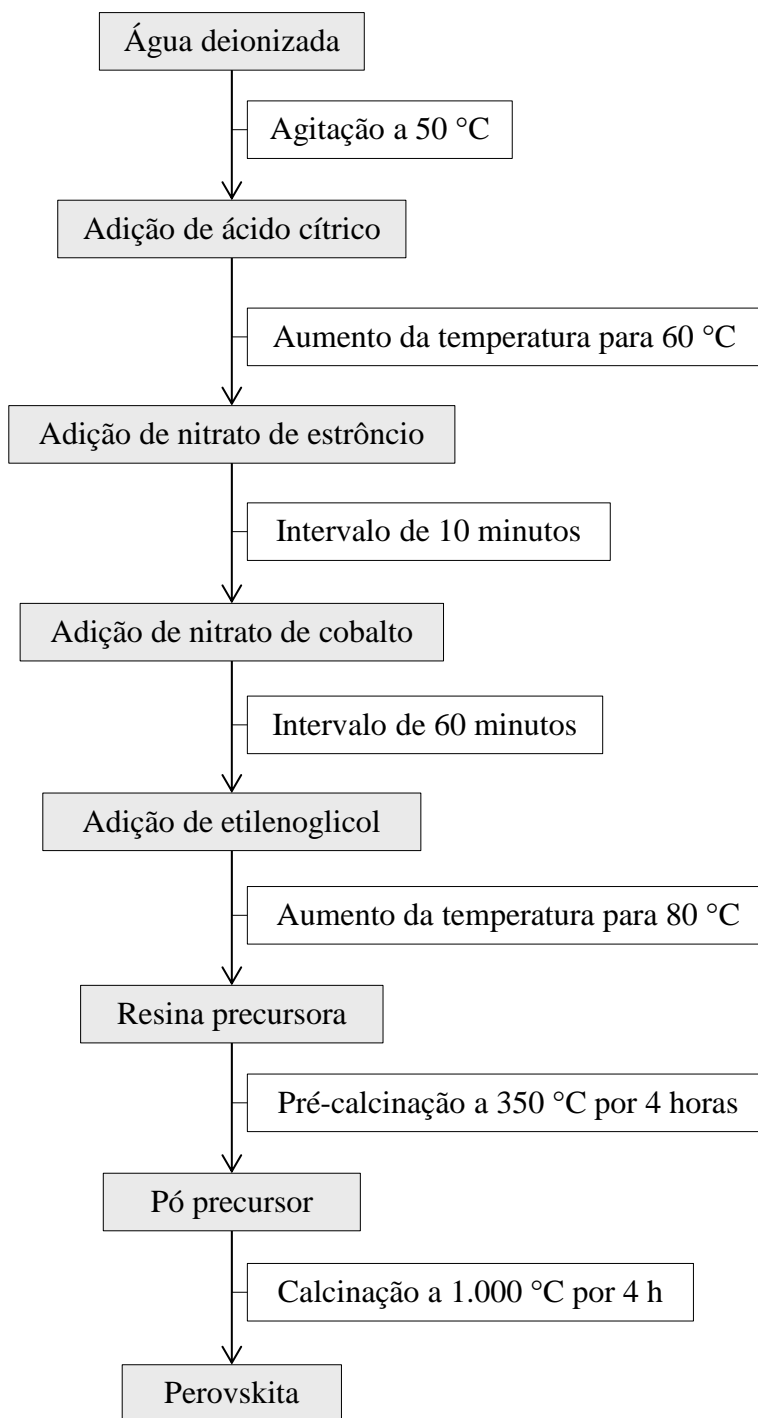


**Figura 12.** Fluxograma demonstrativo do método da combustão.

### 3.1.3 Método Pechini

Para esse método, pesou-se os reagentes em quantidades de acordo com cálculos estequiométricos, vistos no Apêndice C. O ácido cítrico foi colocado num béquer com água deionizada já aquecida a 50 °C e sob agitação e, quando diluído, aumentou-se a temperatura até 60 °C. Os nitratos, de estrôncio e cobalto nessa ordem, foram adicionados com intervalo de 10 minutos entre eles e, quando diluídos, contou-se 60 minutos para o próximo acréscimo. Etilenoglicol foi acrescentado e, em seguida, a temperatura da

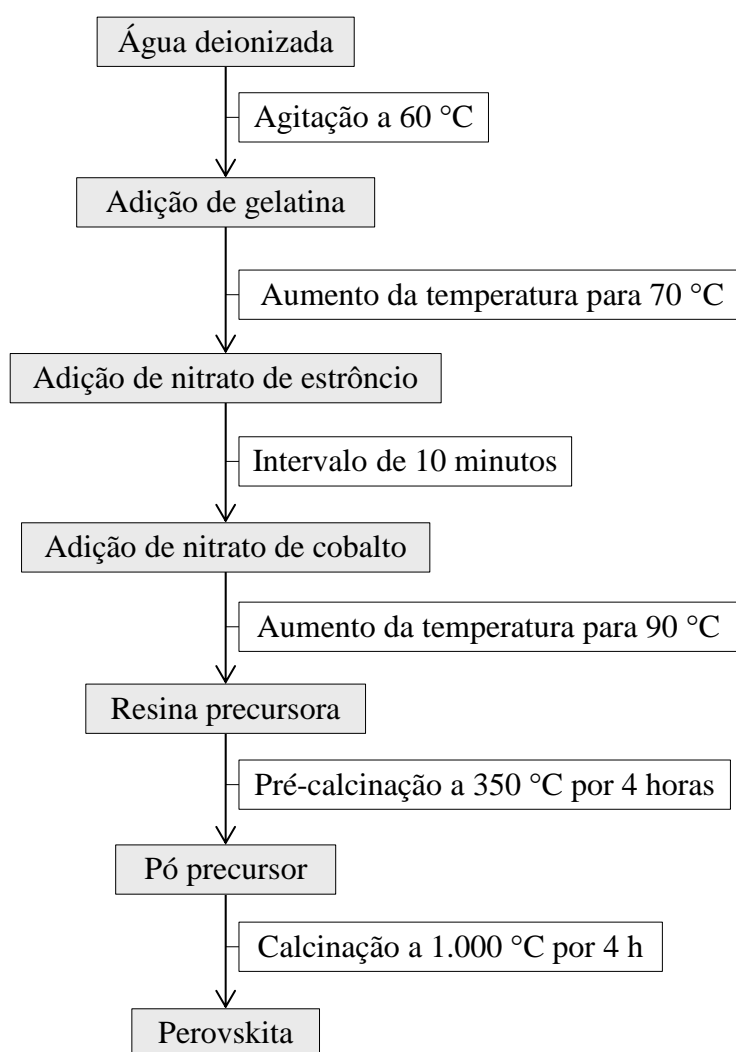
mistura foi aumentada até 80 °C para a formação do gel precursor. O gel precursor passou pelo tratamento térmico de pré-calcinação a 350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto durante 4 horas. Em seguida, o pó foi desaglomerado por maceração e colocado para calcinação a 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 4 horas, em cadinho de alumina dentro de um forno sem atmosfera controlada. A Figura 13 ilustra um fluxograma demonstrativo desse processo de síntese.



**Figura 13.** Fluxograma demonstrativo do método Pechini.

### 3.1.4 Método da gelatina

Para esse método, pesou-se os reagentes em quantidades de acordo com cálculos estequiométricos, vistos no Apêndice D. A gelatina foi colocada num béquer com água deionizada já aquecida a 60 °C e sob agitação e, quando diluída, aumentou-se a temperatura a até 70 °C. Os nitratos, de estrôncio e cobalto nessa ordem, foram adicionados com intervalo de 10 minutos entre eles e, quando diluídos, aumentou-se a temperatura a até 90 °C para a formação do gel precursor. O gel precursor passou pelo tratamento térmico de pré-calcinação a 350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto durante 4 horas. Em seguida, o pó foi desaglomerado por maceração e colocado para calcinação a 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 4 horas, em cadinho de alumina dentro de um forno sem atmosfera controlada. A Figura 14 ilustra um fluxograma demonstrativo desse processo de síntese.



**Figura 14.** Fluxograma demonstrativo do método da gelatina.

## 3.2 Processamento dos pós cerâmicos

### 3.2.1 Moagem

Após a calcinação das amostras, elas foram primeiramente desaglomeradas por maceração. Em seguida, foi utilizado um moinho Servitech, modelo CT-241, com esferas de zircônia e álcool etílico de um frasco de polietileno, para misturar as amostras de material catódico e óxido de cério dopado com gadolínio ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  – CGO; Nexceris, 100%) numa razão mássica de 1:1. Os pós foram moídos a 380 rpm por uma hora, em períodos de 30 minutos com um intervalo de 10 minutos entre eles. Em seguida, as amostras foram colocadas em béqueres sobre uma placa de aquecimento para volatilização do álcool, com posterior desaglomeração em almofariz.

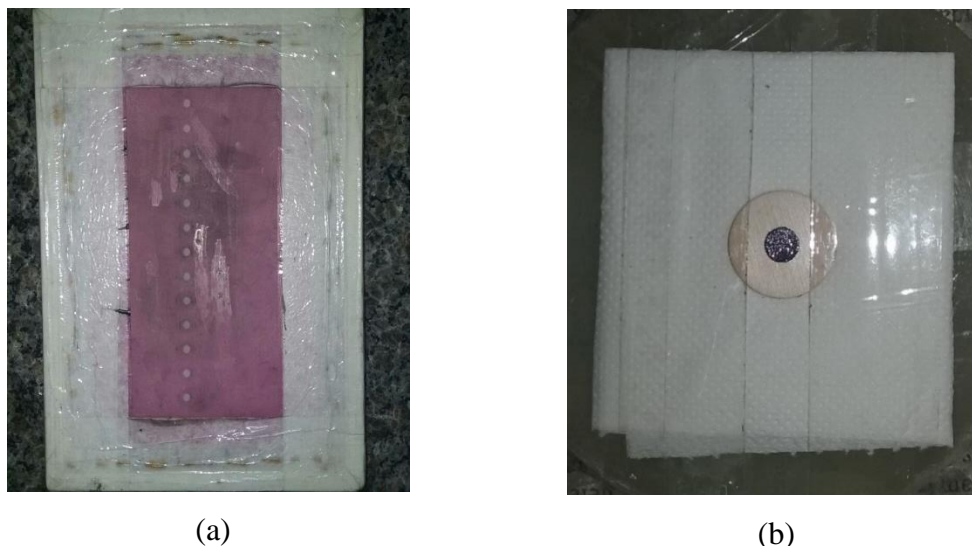
### 3.2.2 Prensagem e sinterização do eletrólito

As pastilhas de CGO foram conformadas numa prensa uniaxial num conjunto de conformação de aço. Foi utilizado um lubrificante a base de dimetil-ftalato nas paredes laterais do conjunto de conformação. As pastilhas verdes passaram por um tratamento térmico de sinterização a 1.550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 4 horas, em cadinhos de alumina dentro de um forno sem atmosfera controlada.

### 3.2.3 Deposição dos filmes e fabricação das células simétricas

Para as tintas serigráficas, foram misturadas as amostras em pó com etilenoglicol, este último sendo adicionado gota a gota até que a viscosidade da tinta se apresentasse adequada para a serigrafia. Já as pastilhas de CGO foram lixadas manualmente com lixas malha 220 e lavadas com água destilada e álcool etílico.

O processo serigráfico foi feito com uma tela de poliéster em armação, ilustrada da Figura 15(a), com cada uma das pastilhas de CGO presa num suporte abaixo da mesma. Para cada amostra, a tinta foi colocada próxima a uma das aberturas da tela e comprimida contra a mesma com uma espátula, forçando a tinta a ficar na forma pré-determinada sob a face da pastilha quando a tela foi retirada, assim como ilustrado da Figura 15(b).



**Figura 15.** Processo de deposição, onde (a) é a tela serigráfica e (b) é uma das pastilhas com deposição numa de suas faces para uma das amostras estudadas.

Após a deposição sobre todas as quatro células, numa face de cada vez, foi feito o tratamento térmico de sinterização a 1.100 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min durante 6 horas, dentro cadinhos de alumina num forno sem atmosfera controlada. Por fim, a aderência de todos filmes foi testada com o uso de fita adesiva comercial.

### 3.3 Métodos de caracterização

#### 3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para confirmar a presença de estrutura perovskita em todas as amostras e, se presentes, outros compostos. Foi realizada num difratômetro XRD-6000 Shimadzu com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54 Å). As condições de medição foram: voltagem de 30 kV; corrente de 30 mA; velocidade de varredura de 1,00°/min; e passo de 0,02°. Os ângulos de difração  $2\theta$  foram escaneados na faixa de 10° a 80°. Para a caracterização dos picos, os dados foram processados no programa X'Pert HighScore Plus e comparados cartas de referência do *Joint Committee on Powder Diffraction Data* (JCPDS), do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia e a porosidade das partículas. Foi realizada num microscópio LEO 1430 Zeiss, com voltagem variando entre -5 e 15 kV, e as amostras dos pós foram depositadas em fita adesiva de carbono e metalizadas com ouro.

### 3.3.3 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância foi utilizada para observar o comportamento das células simétricas em condições de operação e, como consequência, analisar as características elétricas dos eletrodos. Foi realizada no arranjo computador de aquisição de dados, unidade AUTOLAB e forno sem atmosfera controlada, assim como ilustrado pelas Figuras 16 e 17.



**Figura 16.** Arranjo de equipamentos para o teste de espectroscopia de impedância.



**Figura 17.** Detalhamento da ligação entre o porta-amostra e a unidade AUTOLAB.

O porta-amostras de alumina foi colocado dentro de forno, em acoplamento a unidade AUTOLAB em modo potenciostático, com contatos elétricos de ouro e para uma amostra de cada vez, assim como ilustrado na Figura 18.



**Figura 18.** Porta-amostras para análise de espectroscopia de impedância.

As medidas foram realizadas entre 650 e 800 °C, em degraus de 50 °C, com um sinal de 0,3 V de amplitude, corrente de 1 mA e espectro de frequência de 1 MHz a 0,1 Hz. Para a análise dos espectros, os dados foram processados no programa ZView 3.0.

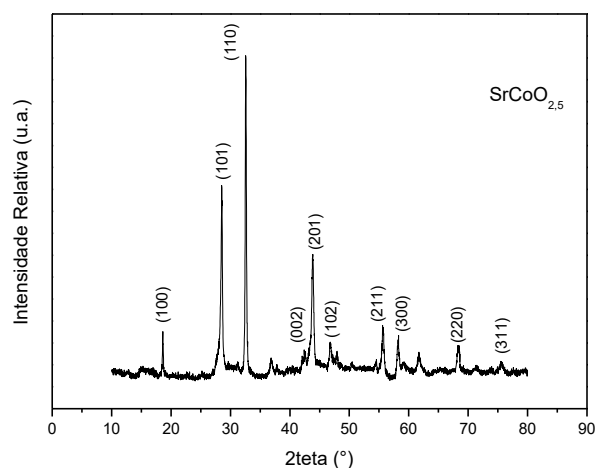


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

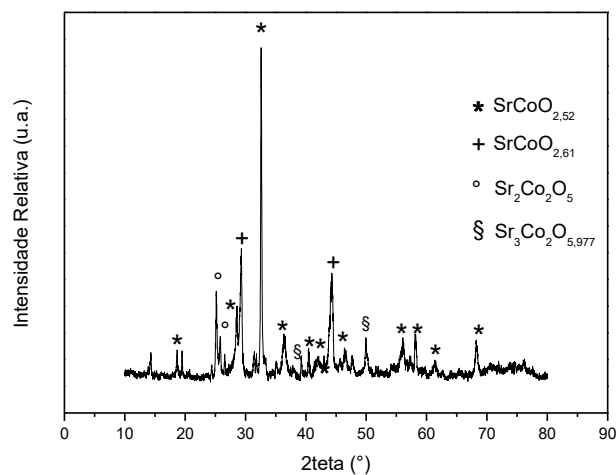
### 4.1 Difração de raios X

Na Figura 19, o pico de maior intensidade para todas as amostras está entre  $30^\circ$  e  $35^\circ$  no ângulo  $2\theta$ , o que as caracteriza como estruturas perovskita (AQUINO, 2012). Os difratogramas foram comparados com as seguintes cartas de referência:  $\text{SrCoO}_{2,5}$  [JCPDS 48-575] para a amostra de co-precipitação;  $\text{SrCoO}_{2,52}$  [JCPDS 40-0874],  $\text{SrCoO}_{2,61}$  [ICDD 47-0212],  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  [JCPDS 40-874] e  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{5,977}$  [ICSD 079464] para a amostra de combustão;  $\text{SrCoO}_{2,52}$  [JCPDS 40-0874] e  $\text{SrCoO}_{2,61}$  [ICDD 47-0212] para a amostra de gelatina;  $\text{SrCoO}_{2,52}$  [JCPDS 40-0874] para a amostra de Pechini.

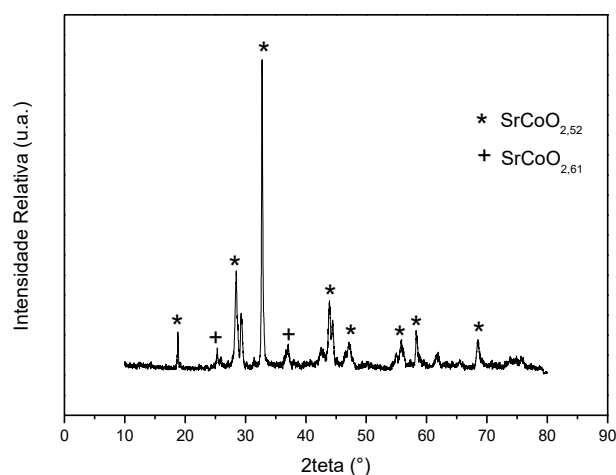
(a)



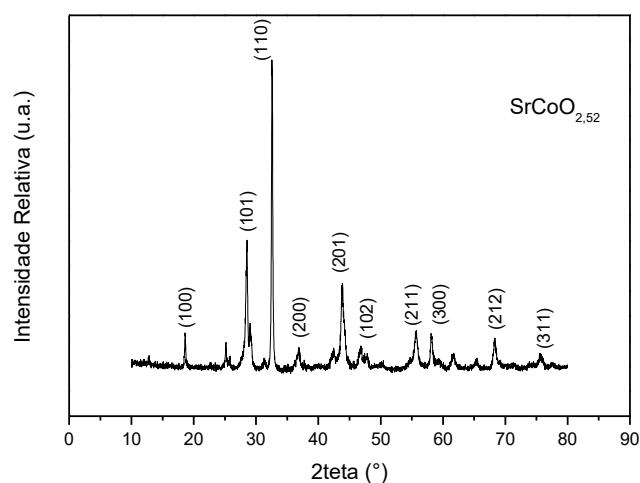
(b)



(c)



(d)



**Figura 19.** Difratomogramas das amostras analisadas, sendo (a) a de co-precipitação, (b) a de combustão, (c) a de gelatina e (d) a de Pechini.

Os difratogramas revelaram que, mesmo com diferentes métodos de síntese, a estrutura perovskita foi alcançada através do processo de calcinação a temperatura escolhida (HUANG et al, 2014). É importante apontar que mesmo que a amostra de combustão não necessitasse de tratamento térmico, graças as altas temperaturas inerentes a esse método de síntese (AQUINO; PIMENTEL; MELO, 2017; CONCEIÇÃO, 2008; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012), ele foi feito para normalizar todas as amostras.

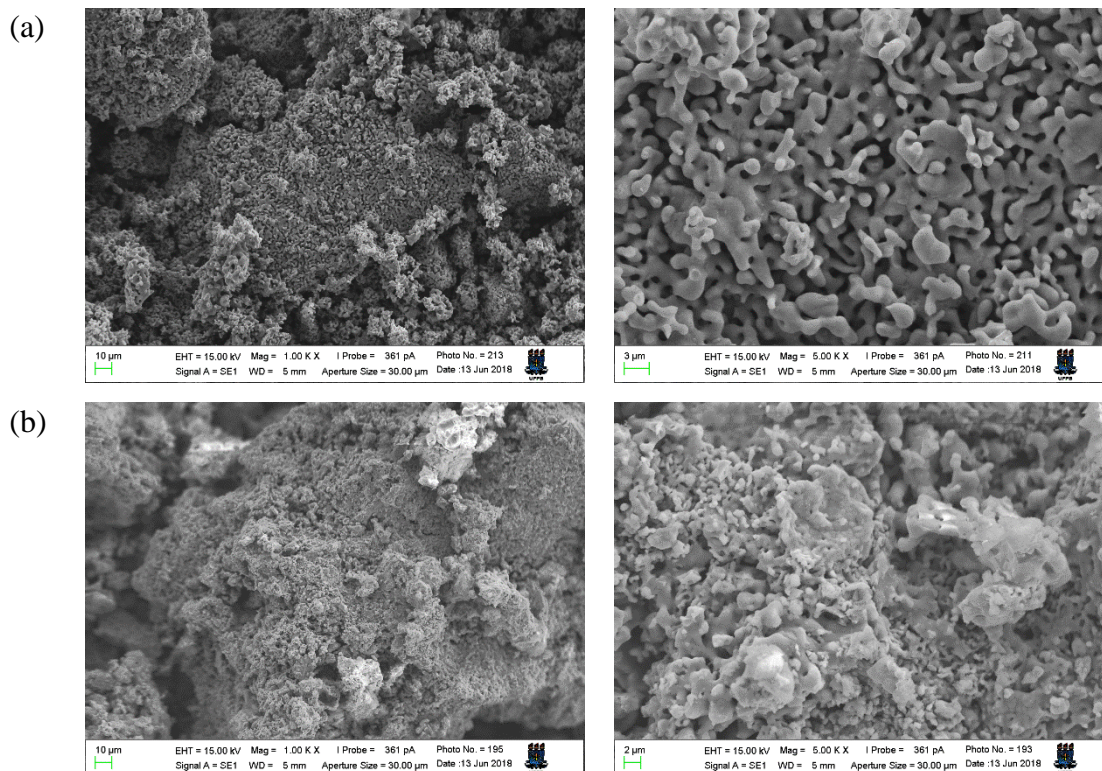
A outra diferença entre as amostras está na quantidade e tipos de fase – o que leva a diferentes estruturas cristalinas: a amostra de co-precipitação tem uma única fase perovskita; a de combustão tem quatro fases, mas apenas duas tem estrutura perovskita; a amostra de gelatina tem duas fases perovskita; e a de Pechini tem uma fase perovskita.

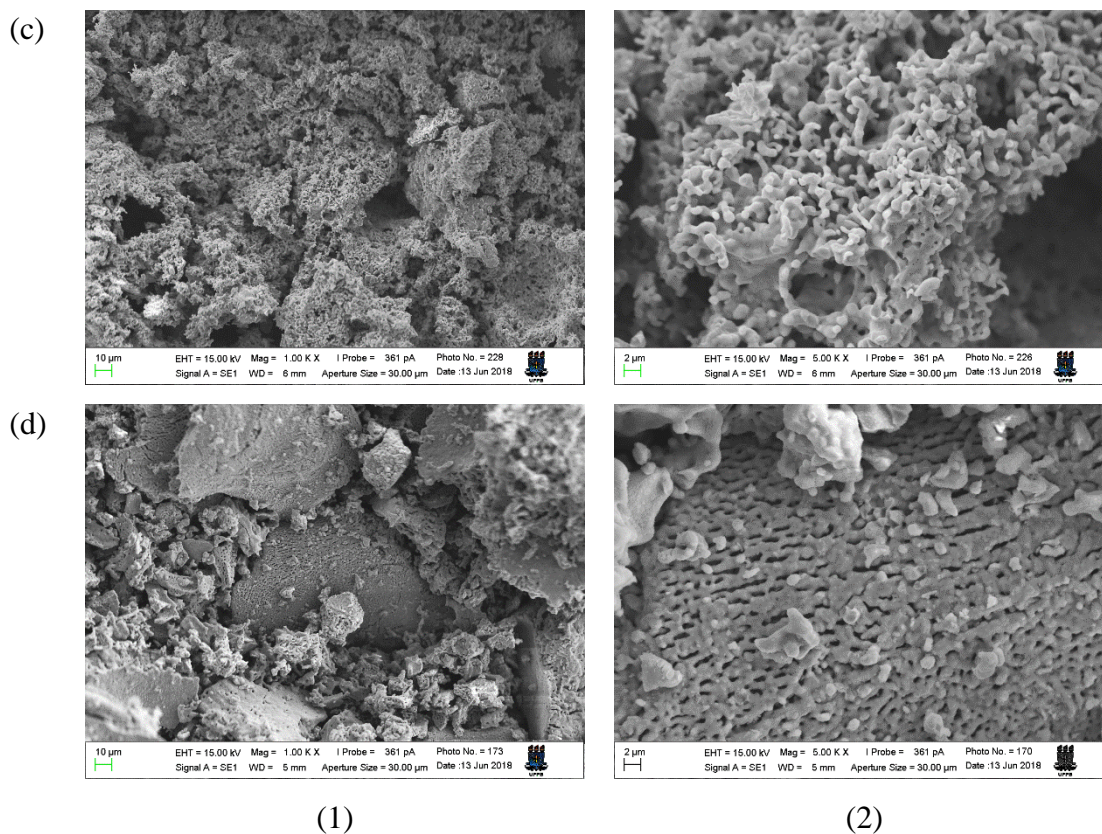
Esses resultados estão intrinsecamente ligados aos métodos de síntese. No método de co-precipitação, a solução força a formação de partículas do produto desejado. De forma similar, nos métodos da gelatina e de Pechini, há a resina polimérica para a dispersão dos sais utilizados na síntese. Por outro lado, no método de combustão, não há controle sob as reações que ocorrem durante a síntese, característica inerente do processo (AQUINO; PIMENTEL; CHIBA, 2010; CONCEIÇÃO, 2008; MELO, 2017; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; SOUZA, 2011).

Sobre a análise de DRX apenas, as melhores amostras para aplicação catódica são as produzidas pelos métodos de co-precipitação e de Pechini por serem monofásicas – com a resistência à condução de íons oxigênio pelas diferentes estequiometrias de oxigênio a serem verificadas pela caracterização elétrica –, seguidas pela da gelatina e, por fim, a amostra da combustão.

## 4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 20 mostra as micrografias de todas as amostras, com métodos de síntese e magnificação indicados.



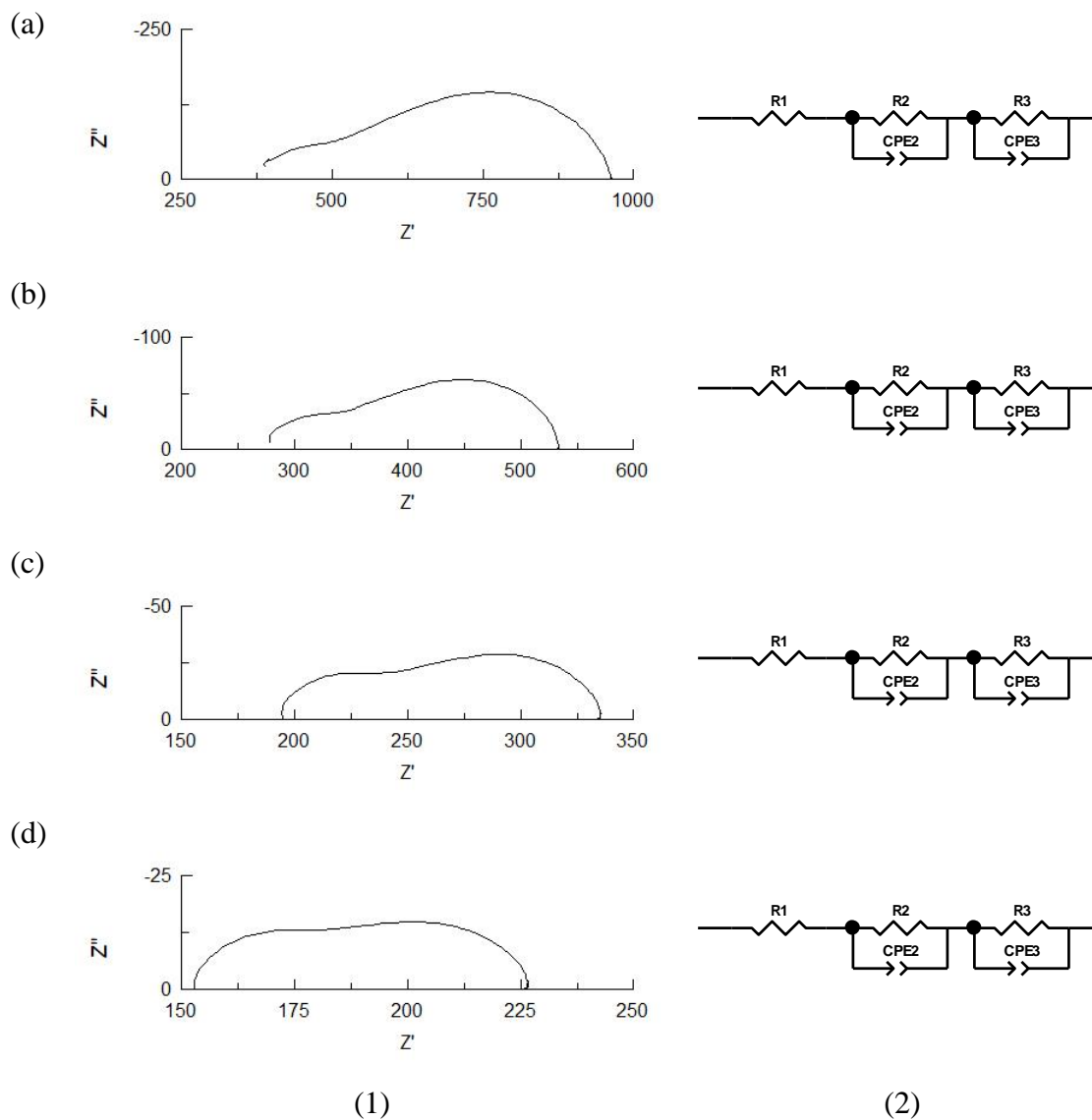


**Figura 20.** Micrografias das amostras analisadas, sendo (a) a de co-precipitação, (b) a de combustão, (c) a de gelatina e (d) a de Pechini; para magnificação, (1) é de 1.000 vezes e (2) é de 5.000 vezes.

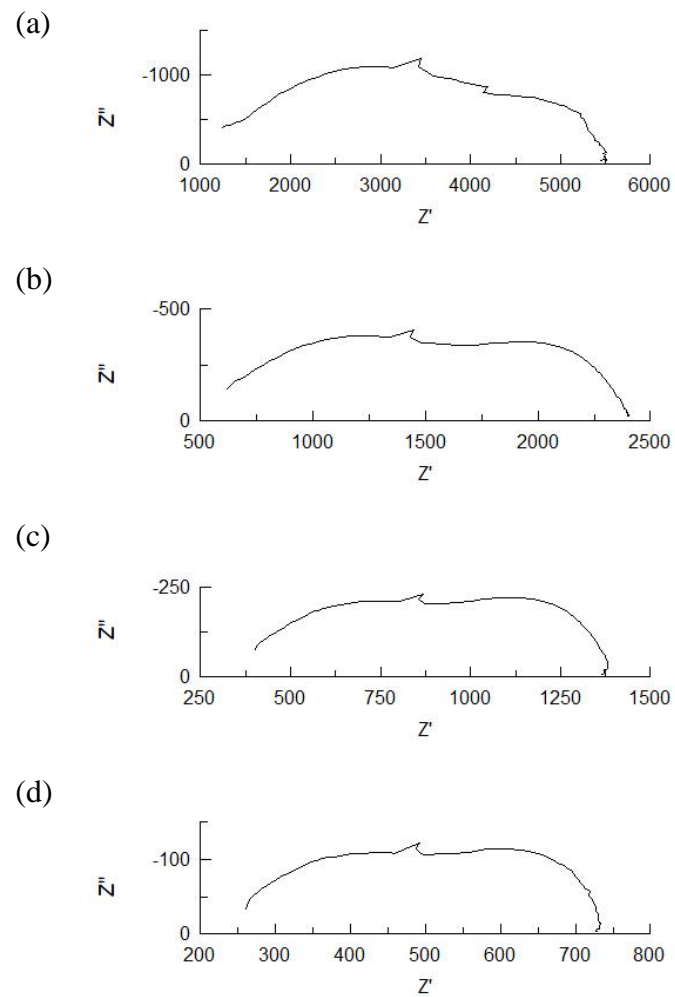
As micrografias mostram que todas as amostras apresentam altos níveis de porosidade, ainda que tais níveis sejam diferentes entre uma e outra. No entanto, a distribuição dos tamanhos de partículas são diferentes nas amostras devido aos diferentes métodos de síntese: o meio controlado dos métodos de co-precipitação, de Pechini e da gelatina uniformizam os tamanhos das partículas, ao mesmo tempo em que as tornam maiores em média pelo agrupamento dos núcleos a surgir durante o processo de síntese; isto é contrário ao que acontece no método de combustão, pois a energia cinética inerente ao processo força com que as partículas formadas sejam menores em média quando comparadas as dos outros processos de síntese estudados (AQUINO; PIMENTEL; CHIBA, 2010; CONCEIÇÃO, 2008; MELO, 2017; SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; SOUZA, 2011).

### 4.3 Espectroscopia de impedância

As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam os espectros de impedância (para os componentes do gráfico em  $\Omega$ ) e seus circuitos equivalentes para cada uma das amostras nas temperaturas de teste.

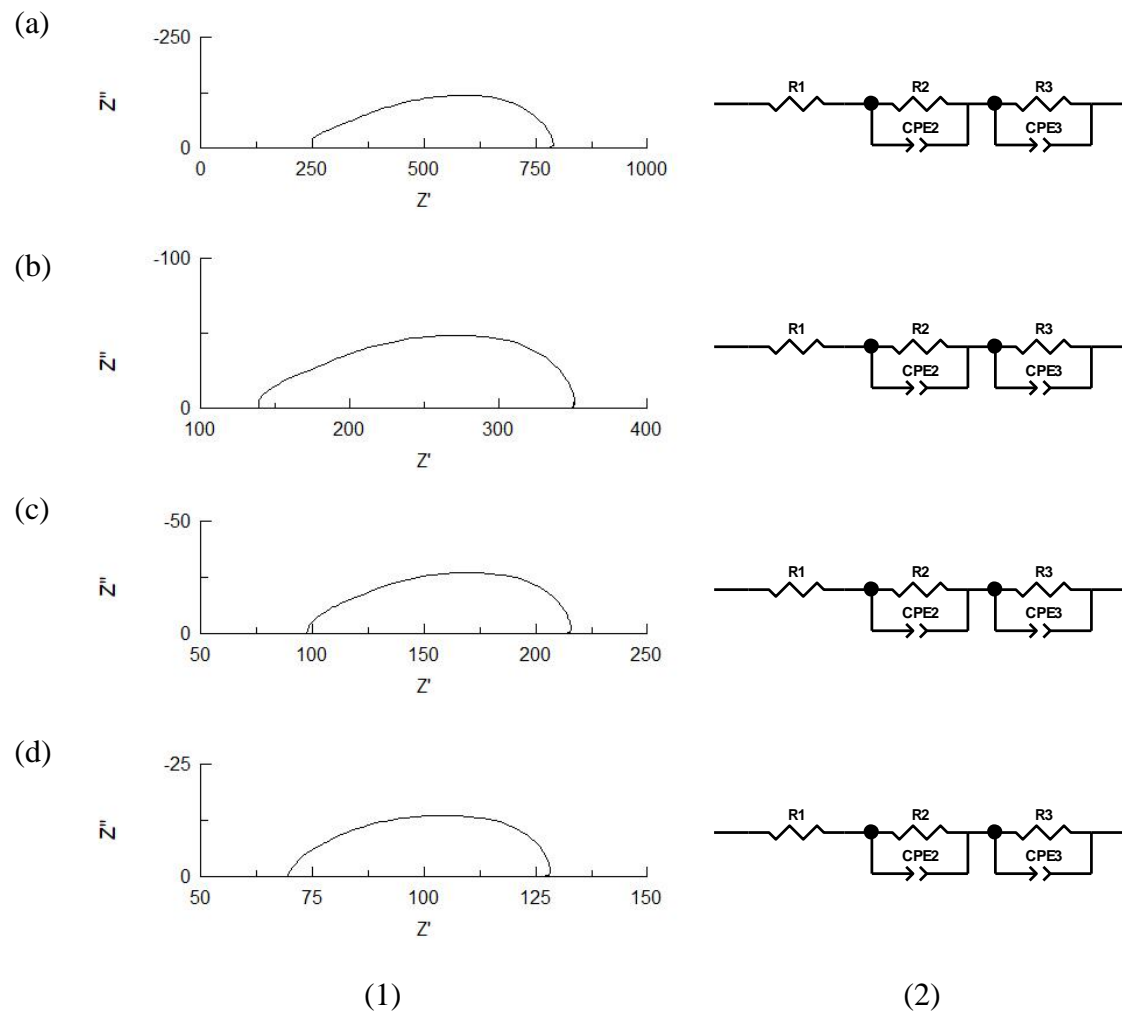


**Figura 21.** Resultados da espectroscopia da amostra de co-precipitação, onde (1) são os espectros de impedância e (2) são os circuitos equivalentes para (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

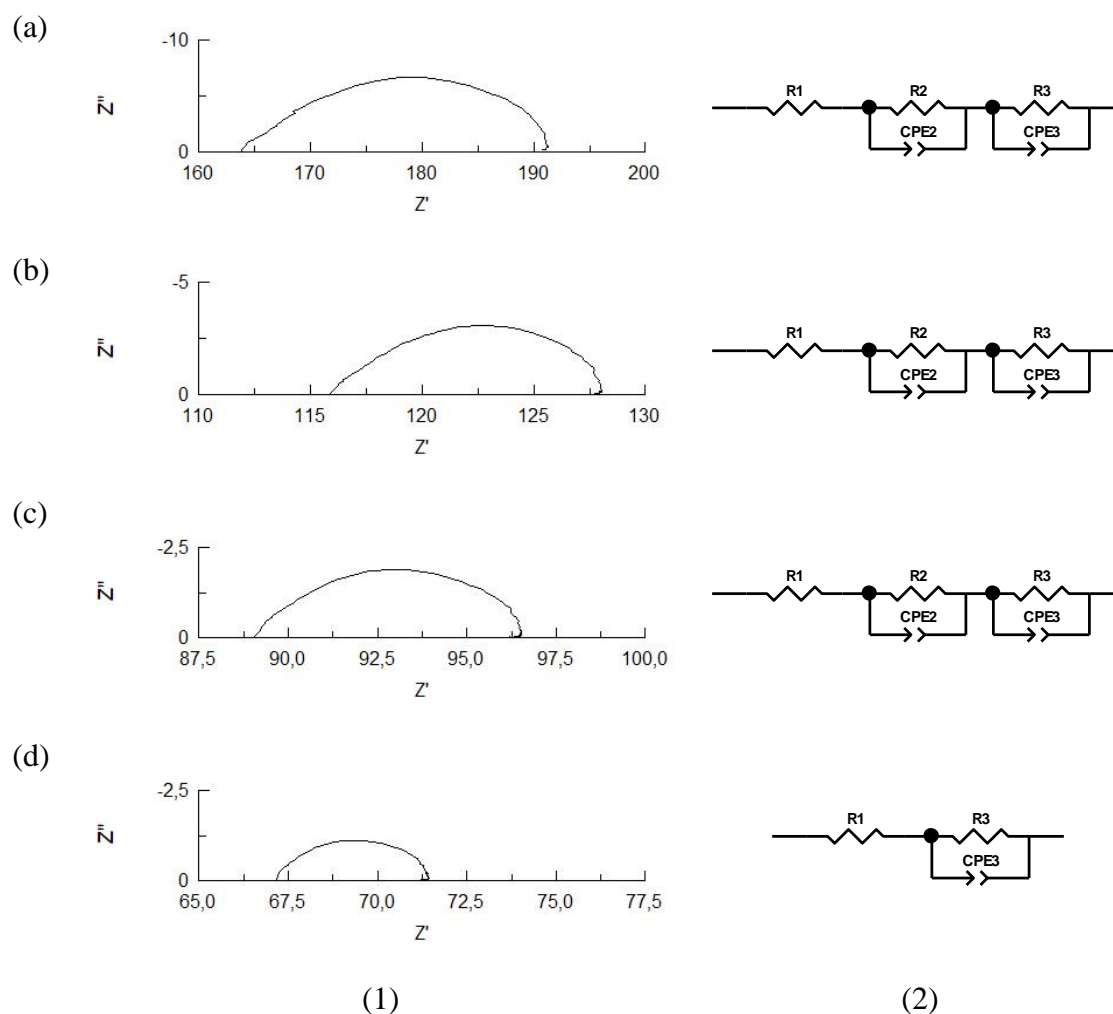


(1)

**Figura 22.** Resultados da espectroscopia da amostra de combustão, onde (1) são os espectros de impedância (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.



**Figura 23.** Resultados da espectroscopia da amostra de gelatina, onde (1) são os espectros de impedância e (2) são os circuitos equivalentes para (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.



**Figura 24.** Resultados da espectroscopia da amostra de Pechini, onde (1) são os espectros de impedância e (2) são os circuitos equivalentes para (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

Para um material catódico, o arco de altas frequências está associado a resistência do processo de transferência de carga – neste caso, representado por R2 –, enquanto o arco de baixas frequências está associado a resistência de outros processos, como adsorção e/ou difusão do gás oxigênio – neste caso, representado por R3 – (VAN HEUVELN; BOUWMEESTER, 1997), comportamento facilmente observado nas amostras sintetizadas pelos métodos de co-precipitação, Pechini e gelatina. Para essas três amostras, o arco de altas frequências diminui com o aumento da temperatura, comportamento esperado para esse tipo de material (WANG et al, 2017). Na amostra de Pechini (Figura 24(d)), ainda, pode-se observar que o arco de altas frequências virtualmente desaparece quando em regime a 800 °C, assim, a resistência do material como cátodo está relacionada apenas ao processo de transferência de massa.



Dentre as três amostras, a que tem menores valores de resistência é a de Pechini, já que é monofásica, mesmo que apresente um dos menores valores de estequiometria do oxigênio, o que a afasta da estrutura cúbica ideal, mas aumenta o número de vacâncias de oxigênio, assim facilitando o transporte desses íons em particular.

Para a amostra sintetizada pelo método da combustão, no entanto, não foi possível a representação de seus diagramas de Nyquist por circuitos equivalentes. Isso aconteceu devido ao material ser multifásico, significando que há muitos processos que influenciam no comportamento resistivo do material, o que é refletido pelas curvas complexas dos espectros de impedância. Além disso, a natureza multifásica influencia também nos valores de resistência – especialmente as duas fases de óxidos que não são condutivas como as fases perovskitas –, fazendo com que sejam algumas ordens maiores do que os valores calculados para as outras três amostras.

As resistências específicas de área ( $REA$ ), em  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , são calculadas por:

$$REA = \frac{R_T A_{el}}{2} \quad (13)$$

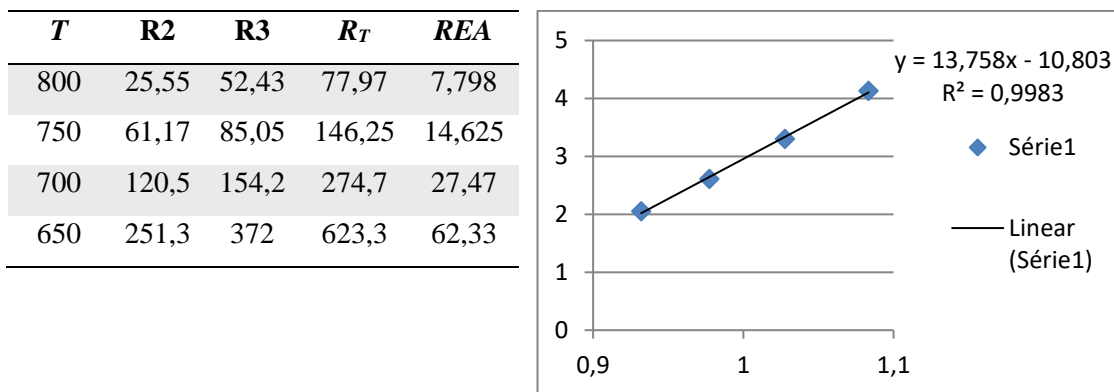
onde  $R_T$  é a resistência total do cátodo – neste caso, somando-se  $R_2$  e  $R_3$ , valores retirados do *fitting* feito pelo programa ZView 3.0 – e  $A_{el}$  é a área efetiva do cátodo – neste caso,  $0,2 \text{ cm}^2$ , determinada pelo estêncil da tela serigráfica. Os valores de  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_T$  e  $REA$  para cada uma das amostras estão nas tabelas nas Figuras 25, 26, 27 e 28.

Como esperado através dos resultados dos espectros de impedância e suas análises, além da tabulação de valores experimentais e calculados, a amostra de Pechini é a que tem os menores valores de  $REA$ , seguida pelas amostras de co-precipitação e gelatina e, por fim, pela amostra de combustão. Dentre todas elas, a amostra sintetizada pelo método de Pechini é a única que tem valores de  $REA$  compatíveis com materiais semelhantes e com a mesma aplicabilidade (HUANG et al, 2014; WANG et al, 2017; YANG et al, 2013; YANG et al, 2015), ainda que não seja dopada, mas sendo utilizada como compósito com o material do eletrólito.

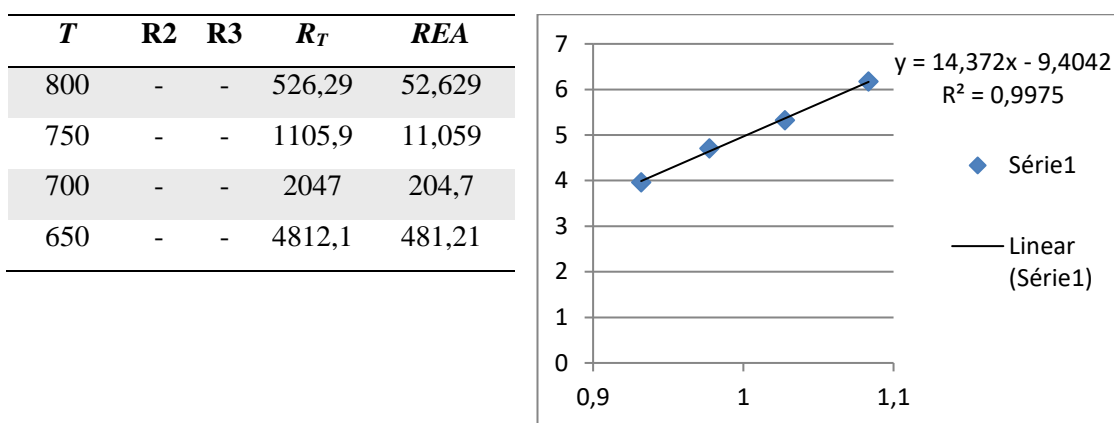
Outro fator a ser considerado para reações eletroquímicas é a energia de ativação catódica,  $E_a$  em eV, calculada por:

$$E_a = (8,314)(0,01036)R \quad (14)$$

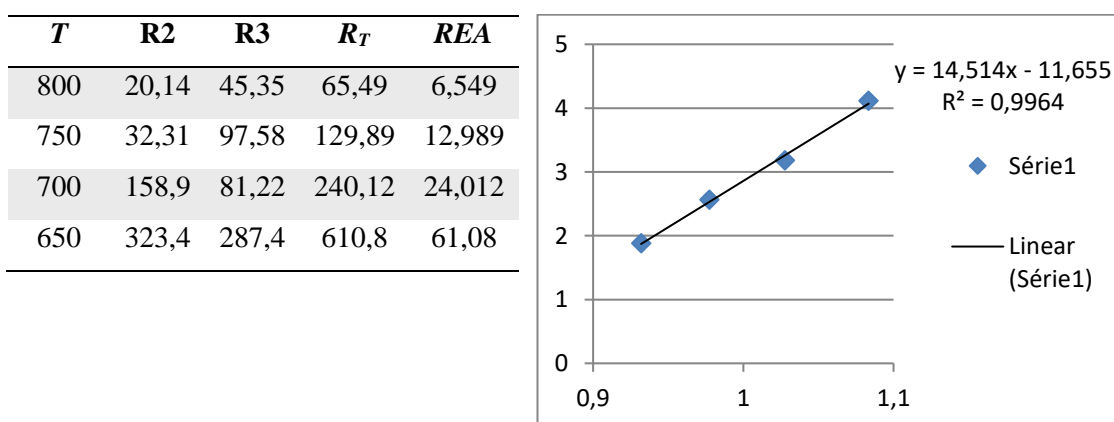
onde  $R$  é o coeficiente linear da reta do gráfico de Arrhenius (logaritmo natural da  $REA$  versus logaritmo natural de  $1/T$  em Kelvin). Todos os valores de  $R$  podem ser visualizados nos gráficos de Arrhenius nas Figuras 25, 26, 27 e 28.



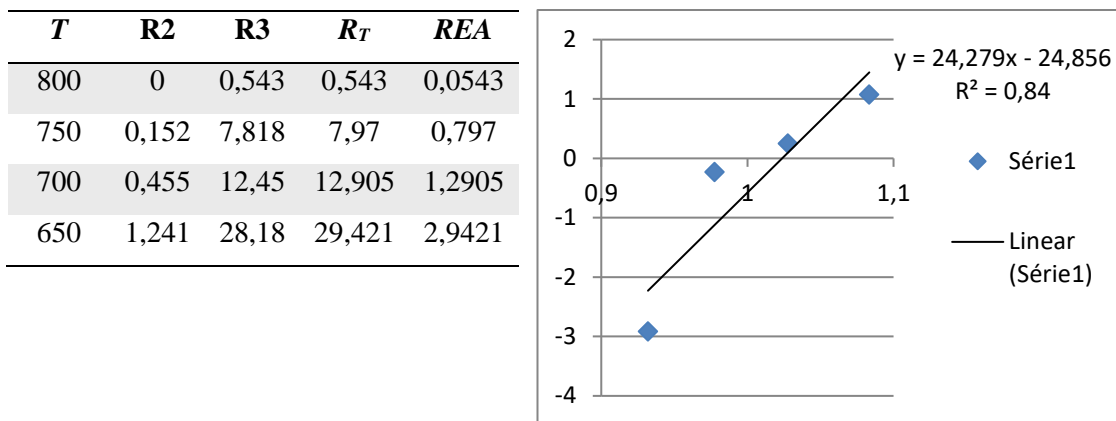
**Figura 25.** Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de co-precipitação.



**Figura 26.** Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de combustão.



**Figura 27.** Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de gelatina.



**Figura 28.** Resistências específicas de área a cada temperatura de teste e respectivo gráfico de Arrhenius para amostra de Pechini.

Como esperado através dos resultados dos espectros de impedância, a energia de ativação catódica também muda de acordo com a amostra diferenciada pelo método de síntese, onde a sintetizada pelo método de Pechini apresenta os menores valores.

## 5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, é possível perceber que os métodos de síntese selecionados tem influência tanto na microestrutura quanto nas características elétricas de um material catódico para células a combustível de óxido sólido.

A caracterização estrutural via difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura mostrou que, sob as mesmas condições de calcinação, todas as amostras apresentam estrutura cristalina, quantidade de fases, porosidade, tamanhos de partículas e homogeneidade diferentes, e isso está ligado diretamente ao método de síntese e sua estabilidade de formação de compostos ao longo do processo. A amostra sintetizada pelo método da combustão, o que tem maior energia envolvida e menor controle de processo, apresentou a maior quantidade de fases diferentes, as menores partículas e as mais heterogêneas. A amostra sintetizada pelo método da co-precipitação, por outro lado, apresentou uma única fase, as maiores partículas e as mais homogêneas, graças ao meio de precipitação que uniformiza a sua formação. As amostras sintetizadas pelos métodos de Pechini e da gelatina apresentam resultados semelhantes entre si e bons quando comparados ao da co-precipitação, por serem processos semelhantes, mesmo que a amostra de Pechini seja monofásica e a da gelatina, bifásica.

A caracterização elétrica via espectroscopia de impedância mostrou que, com todas as amostras sob as mesmas condições de teste, cada um dos pós sintetizados apresentam valores de resistência diferentes, e isso está ligado diretamente ao método de síntese, assim como nas características estruturais. De fato, como as estruturas cristalinas e microestruturas são diferentes, os valores de resistência são diferentes, já que essas características influenciam o comportamento elétrico de um material.

A amostra sintetizada pelo método de Pechini, por apresentar estrutura cristalina monofásica e uma das melhores microestruturas, é a amostra com menor valor de resistência específica de área.

## REFERÊNCIAS

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

AMORETTI, M. Towards a peer-to-peer hydrogen economy framework. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 6376-6386, 2011.

AQUINO, F. M. **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

AQUINO, F. M.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A. A Review on Synthesis Methods of Functional SOFC Materials. In: CESÁRIO, M. R; MACEDO, D. A. (Ed.). **Frontiers in Ceramic Science – Functional Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Processing, Microstructure and Performance**. v. 1, p. 70-87, 2017.

ARTINI, C. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 37, p. 427-440, 2017.

BANKS, C. E.; FOSTER, C. W.; KADARA, R. O. **Screen-Printing Electrochemical Architectures**. 1<sup>st</sup> ed. [s.l.], Srpinger, 2016.

BATOCCHI, P.; MAUVY, F.; FOURCADE, S.; PARCO, M. Electrical and electrochemical properties of architecture electrodes based on perovskite and  $A_2MO_4$ -type oxides for Protonic Ceramic Fuel Cell. **Electrochimica Acta**. v. 145, p. 1-10, 2014.

BHATTACHARYA, M.; PARAMATI, S. R.; OZTURK, I.; BHATTACHARYA, S. The effect of renewable energy consumption on economic growth: Evidence from top 38 countries. **Applied Energy**. v. 162, p. 733-741, 2016.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2016.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: Springer, 2012.

CHIBA, R. **Síntese, processamento e caracterização das meia-células de óxido sólido catodo/eletrólito de manganito de lantânio dopado com estrôncio/zircônia estabilizada com ítria**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2010.

CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H.; ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 20, p. 430-442, 2013.

CONCEIÇÃO, L. **Cátodos a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio para célula a combustível de óxido sólido**: avaliação de metodologias de síntese e caracterização. Dissertação (Mestrado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

DE FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**. v. 50, p. 275-290, 2004.

FABBRI, E.; HABEREDER, A.; WALTAR, K.; KÖTZ, R.; SCHMIDT, T. J. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. **Catalysis Science & Technology**. v. 4, p. 3800-3821, 2014.

FIUZA, R. P.; SILVA, M. A.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; BOAVENTURA, J. S. A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido. **Química Nova**. v. 35, n. 8, p. 1635-1643, 2012.

GRENIER, J.-C.; BASSAT, J.-M.; MAUVY, F. Novel cathodes for solid oxide fuel cells. In: KILNER, J. A.; SKINNER, S. J.; IRVINE, S. J. C.; EDWARDS, P. P. (Ed.). **Functional Materials for Sustainable Energy Applications**. v. 1, p. 402-444, 2012.

HUANG, S.; FENG, S.; LU, Q.; LI, Y.; WANG, H.; WANG, C. Cerium and niobium doped  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  as a potential cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 251, p. 357-362, 2014.

JUN, A.; KIM, J.; SHIN, J.; KIM, G. Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology. **ChemElectroChem**. v. 3, p. 511-530, 2016.

KESLER, O.; MARCAZZAN, P. Processing. In: FERGUS, J. W.; HUI, R.; LI, X.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, J. (Ed.). **Solid oxide fuel cells: materials properties and performance**. v. 1, p. 239-282, 2009.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 2430-2440, 2009.

LONG, Y.; KANEKO, Y.; ISHIWATA, S.; TAGUCHI, Y.; TOKURA, Y. Synthesis of cubic  $\text{SrCoO}_3$  single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 23, p. 1-6, 2011.

MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.; BALANI, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**. v. 72, p. 141-337, 2015.

MEDIAVILLA, M.; CASTRO, C.; CAPELLÁN, I.; MIGUEL, L. J.; ARTO, I.; FRECHOSO, F. The transition towards renewable energies: Physical limits and temporal conditions. **Energy Policy**. v. 52, p. 297-311, 2013.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**. v. 55, p. 46-52, 2009.

NEMUDRY, A.; RUDOLF, P.; SCHÖLLHORN, R. Topotactic Electrochemical Redox Reactions of the Defect Perovskite  $\text{SrCoO}_{2.5+x}$ . **Chemistry of Materials**. v. 8, p. 2232-2238, 1996.

O'HAYRE, R. P.; CHA, S.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. **Fuel cell fundamentals**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

PARK, J.; BAE, J.; HONG, S.; KIM, Y. Superior  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ceramic electrode fabrication by MOCSD for low-temperature SOFC application. **Surface & Coatings Technology**. v. 311, p. 157-163, 2017.

PEREIRA, J. R. S. **Materiais de Electrodo para Membranas de Separação de  $\text{CO}_2$** . Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, 2011.

SAEBEA, D.; PATCHARAVORACHOT, Y.; ARPORNWICHANOP, A. Analysis of an ethanol-fuelled solid oxide fuel cell system using partial anode exhaust gas recirculation. **Journal of Power Sources**. v. 208, p. 120-130, 2012.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**. v. 57, p. 804-874, 2012.

SOUZA, A. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas** – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa). Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2011.

SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 14, n. 7, p. 1125-1144, 2009.

SUNARSO, J.; HASHIM, S. S.; ZHU, N.; ZHOU, W. Perovskite oxide applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 61, p. 57-77, 2017.

VAN HEUVELN, F. H.; BOUWMEESTER, H. J. M. Electrode Properties of Sr-Doped  $\text{LaMnO}_3$  on Ytria-Stabilized Zirconia – II. Electrode Kinetics. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 144, n. 1, p. 134-140, 1997.

WANG, S.; JIN, F.; LI, L.; LI, R.; QU, B.; HE, T. Stability, compatibility and performance improvement of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, p. 4465-4477, 2017.

YAN, N.; LUO, J.; CHUANG, K. T. Improved coking resistance of direct ethanol solid oxide fuel cells with a  $\text{Ni-S}_x$  anode. **Journal of Power Sources**. v. 250, p. 212-219, 2014.

YANG, W.; HONG, T.; LI, S.; MA, Z.; SUN, C.; XIA, C.; CHEN, L. Perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ ) as Superior Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Applied Materials & Interfaces**. v. 5, p. 1143-1148, 2013.

YANG, W.; ZHANG, H.; SUN, C.; LIU, L.; ALONSO, J. A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.; CHEN, L. Insight into the Structure and Function Application of the  $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$  Cathode for Solide Oxide Fuel Cells. **Inorganic Chemistry**. v. 54, p. 3477-3484, 2015.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

ZENG, P.; RAN, R.; CHEN, Z.; ZHOU, W.; GU, H.; SHAO, Z.; LIU, S. Efficient stabilization of cubic perovskite  $\text{SrCo}_1\text{O}_{3-\delta}$  by B-site low concentration scandium doping combined with sol-gel synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 455, p. 465-470, 2008.

ZHU, J. H.; GHEZEL-AYAGH, H. Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, p. 24278-24300, 2017.



## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A – Cálculos estequiométricos para o método de co-precipitação

Considerando a massa molar de  $\text{SrCoO}_3$  (194,55 g/mol), para síntese de 3 g do mesmo são necessárias as quantidades de reagentes calculadas:

- **Para o estrôncio**

$$\begin{array}{rcl} 87,62 \text{ [m.m. Sr]} & \text{—} & 194,55 \text{ [m.m. SrCoO}_3\text{]} \\ w \text{ [m.t. Sr]} & \text{—} & 3 \text{ [m.t. SrCoO}_3\text{]} \\ & & w = 1,351117965 \text{ g Sr} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 87,62 \text{ [m.m. Sr]} & \text{—} & 211,80 \text{ [m.m. Sr(NO}_3\text{)}_2\text{]} \\ 1,351117965 \text{ [m.t. Sr]} & \text{—} & x \text{ [m.t. Sr(NO}_3\text{)}_2\text{]} \\ & & x = 3,2660 \text{ g Sr(NO}_3\text{)}_2 \end{array}$$

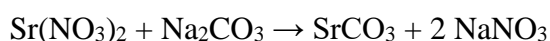
- **Para o cobalto**

$$\begin{array}{rcl} 58,93 \text{ [m.m. Co]} & \text{—} & 194,55 \text{ [m.m. SrCoO}_3\text{]} \\ y \text{ [m.t. Co]} & \text{—} & 3 \text{ [m.t. SrCoO}_3\text{]} \\ & & y = 0,908712412 \text{ g Co} \end{array}$$

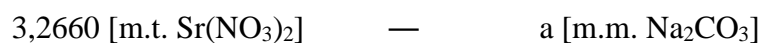
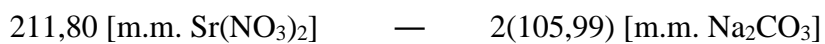
$$\begin{array}{rcl} 58,93 \text{ [m.m. Co]} & \text{—} & 291,03 \text{ [m.m. Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \\ 0,908712412 \text{ [m.t. Co]} & \text{—} & z \text{ [m.t. Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \\ & & z = 4,4877 \text{ g Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Para calcular a massa de carbonato de sódio necessária para a síntese, devem ser calculadas as massas para cada reação estequiométrica de substituição do carbonato de cada um dos nitratos, somando-as para o processo global de síntese. Assim:

- **Para o nitrato de estrôncio**



*De acordo com a estequiometria da reação acima e relacionando os nitratos e o carbonato de sódio, tem-se que:*

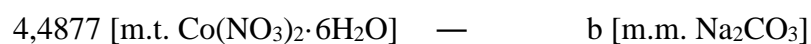
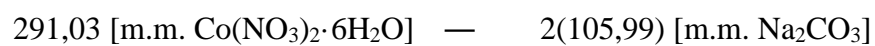


$$a = 3,2688 \text{ g NaCO}_3$$

- **Para o nitrato de cobalto**



*De acordo com a estequiometria da reação acima e relacionando os nitratos e o carbonato de sódio, tem-se que:*



$$b = 3,2687 \text{ g NaCO}_3$$

Portanto, foram usados 7 g de carbonato de sódio.

## APÊNDICE B – Cálculos estequiométricos para o método da combustão

Considerando a massa molar de  $\text{SrCoO}_3$  (194,55 g/mol), para síntese de 3 g do mesmo são necessárias as quantidades de reagentes calculadas:

- **Para o estrôncio**

$$\begin{array}{rcl} 87,62 \text{ [m.m. Sr]} & \text{—} & 194,55 \text{ [m.m. SrCoO}_3\text{]} \\ w \text{ [m.t. Sr]} & \text{—} & 3 \text{ [m.t. SrCoO}_3\text{]} \\ & & w = 1,351117965 \text{ g Sr} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 87,62 \text{ [m.m. Sr]} & \text{—} & 211,80 \text{ [m.m. Sr(NO}_3\text{)}_2\text{]} \\ 1,351117965 \text{ [m.t. Sr]} & \text{—} & x \text{ [m.t. Sr(NO}_3\text{)}_2\text{]} \\ & & x = 3,2660 \text{ g Sr(NO}_3\text{)}_2 \end{array}$$

- **Para o cobalto**

$$\begin{array}{rcl} 58,93 \text{ [m.m. Co]} & \text{—} & 194,55 \text{ [m.m. SrCoO}_3\text{]} \\ y \text{ [m.t. Co]} & \text{—} & 3 \text{ [m.t. SrCoO}_3\text{]} \\ & & y = 0,908712412 \text{ g Co} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 58,93 \text{ [m.m. Co]} & \text{—} & 291,03 \text{ [m.m. Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \\ 0,908712412 \text{ [m.t. Co]} & \text{—} & z \text{ [m.t. Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \\ & & z = 4,4877 \text{ g Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Para a massa de combustível utilizada, o cálculo é feito através valência total do combustível e dos reagentes oxidantes, e seus respectivos números de moles. Assim, para uma mistura estequiométrica, tem-se que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Sr(NO}_3\text{)}_2 + 1 \text{ Co(NO}_3\text{)}_2 + y \text{ CO(NH}_2\text{)}_2 &= 0 \\ 1 \{+2 + 2[0 + (-6)]\} + 1 \{+2 + 2[0 + (-6)]\} + y \{+4 -2 + 2[0 + (+2)]\} &= 0 \\ -10 -10 + 6y &= 0 \\ y &= 20/6 = 3,33 \text{ mol CO(NH}_2\text{)}_2 \end{aligned}$$

Pela massa molar da ureia, tem-se que:

$$\begin{array}{ccc} 60,06 \text{ g} & \text{---} & 1 \text{ mol} \\ m & \text{---} & 3,33 \text{ mol} \end{array}$$

$$m = 199,9998 \text{ g CO(NH}_2)_2$$

## APÊNDICE C – Cálculos estequiométricos para o método Pechini

Considerando a massa molar de  $\text{SrCoO}_3$  (194,55 g/mol), para síntese de 3 g do mesmo, tem-se que:

$$\begin{array}{rcl} 194,55 \text{ g} & \text{---} & 1 \text{ mol} \\ 3 \text{ g [m.t. SrCoO}_3] & \text{---} & n \\ n = 0,0154202 \text{ mol SrCoO}_3 \end{array}$$

Para os reagentes, as quantidades necessárias para as sínteses são calculadas a partir do número de mols total acima. Assim, tem-se que:

- **Para o estrôncio**

*Número de mols de estrôncio*

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol SrCoO}_3 & \text{---} & 1 \text{ mol Sr} \\ 0,0154202 \text{ mol SrCoO}_3 & \text{---} & n \text{ Sr} \\ n \text{ Sr} = 0,0154202 \text{ mol Sr} \end{array}$$

*Número de mols de nitrato de estrôncio*

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol Sr(NO}_3)_2 & \text{---} & 1 \text{ mol Sr} \\ n \text{ Sr(NO}_3)_2 & \text{---} & 0,0154202 \text{ mol Sr} \\ n \text{ Sr(NO}_3)_2 = 0,0154202 \text{ mol Sr(NO}_3)_2 \end{array}$$

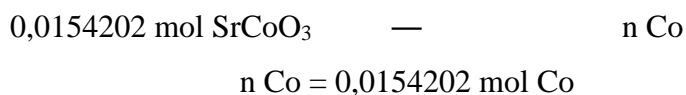
*Massa de nitrato de estrôncio*

$$\begin{aligned} m \text{ Sr(NO}_3)_2 &= n \text{ Sr(NO}_3)_2 \times \text{m.m. Sr(NO}_3)_2 \\ m \text{ Sr(NO}_3)_2 &= 0,0154202 \times 211,80 \\ m \text{ Sr(NO}_3)_2 &= 3,2660 \text{ g Sr(NO}_3)_2 \end{aligned}$$

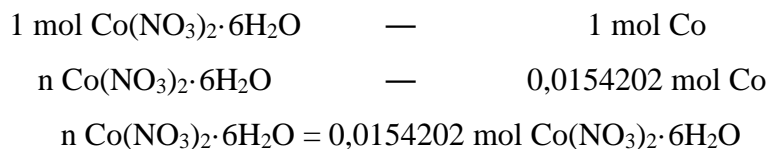
- **Para o cobalto**

*Número de mols de cobalto*

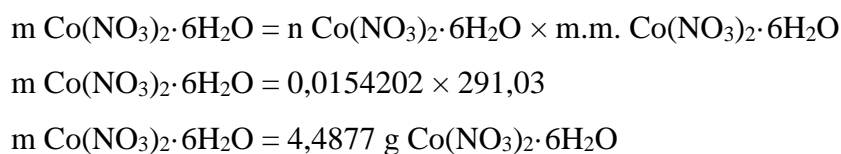
$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol SrCoO}_3 & \text{---} & 1 \text{ mol Co} \end{array}$$



*Número de mols de nitrato de cobalto*



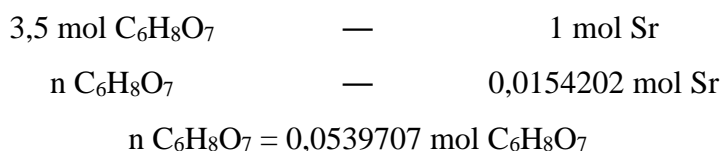
*Massa de nitrato de cobalto*



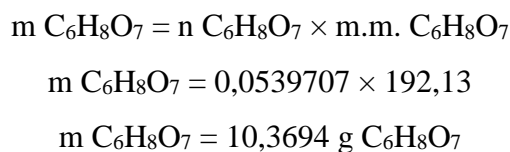
Pela metodologia do método de Pechini, com razão molar ácido/cátion escolhida de 3,5, tem-se que:

- **Para o ácido cítrico**

*Razão molar AC/Sr*

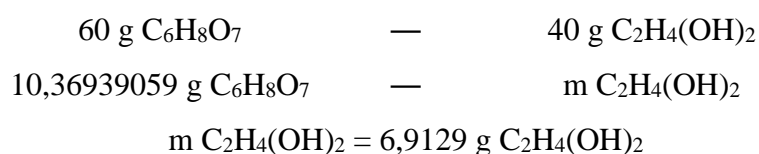


*Massa de ácido cítrico*



- **Para o etilenoglicol**

*Razão mássica AC/Etilenoglicol*



*Volume de etilenoglicol*

$$\begin{array}{rcl} 1,11 \text{ g} & \text{—} & 1 \text{ mL} \\ 6,91292706 \text{ g C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 & \text{—} & v \text{ C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \\ v \text{ C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = 6,2 \text{ mL C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 & & \end{array}$$



## APÊNDICE D – Cálculos estequiométricos para o método da gelatina

Considerando a massa molar de  $\text{SrCoO}_3$  (194,55 g/mol), para síntese com 3 g de gelatina, são necessárias as quantidades de reagentes calculadas:

- **Para o estrôncio**

$$\begin{array}{rcl} 87,62 \text{ [m.m. Sr]} & \text{—} & 194,55 \text{ [m.m. SrCoO}_3\text{]} \\ w \text{ [m.t. Sr]} & \text{—} & 3 \text{ [m.t. SrCoO}_3\text{]} \\ & & w = 1,351117965 \text{ g Sr} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 87,62 \text{ [m.m. Sr]} & \text{—} & 211,80 \text{ [m.m. Sr(NO}_3\text{)}_2\text{]} \\ 1,351117965 \text{ [m.t. Sr]} & \text{—} & x \text{ [m.t. Sr(NO}_3\text{)}_2\text{]} \\ & & x = 3,2660 \text{ g Sr(NO}_3\text{)}_2 \end{array}$$

- **Para o cobalto**

$$\begin{array}{rcl} 58,93 \text{ [m.m. Co]} & \text{—} & 194,55 \text{ [m.m. SrCoO}_3\text{]} \\ y \text{ [m.t. Co]} & \text{—} & 3 \text{ [m.t. SrCoO}_3\text{]} \\ & & y = 0,908712412 \text{ g Co} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 58,93 \text{ [m.m. Co]} & \text{—} & 291,03 \text{ [m.m. Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \\ 0,908712412 \text{ [m.t. Co]} & \text{—} & z \text{ [m.t. Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \\ & & z = 4,4877 \text{ g Co(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array}$$