



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



**ANDERSON MOREIRA SÁ**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATÓDICOS PARA  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

**JOÃO PESSOA - PB**  
**2016**

**ANDERSON MOREIRA SÁ**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATÓDICOS PARA  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

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 (a). Dra. Flávia de Medeiros Aquino

Coorientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

S111d Sá, Anderson Moreira.  
Desenvolvimento de materiais catódicos para células a combustível de óxido sólido (SOFC) / Anderson Moreira Sá.- João Pessoa, 2016.  
80f. : il.  
Orientadora: Flávia de Medeiros Aquino  
Coorientador: Daniel Araújo de Macedo  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR  
1. Energias renováveis. 2. SOFC. 3. Cátodos. 4. Gelatina.  
5. Impedância.

UFPB/BC

CDU: 620.91(043)

**ANDERSON MOREIRA SÁ**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATÓDICOS PARA  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

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 29 de Abril de 2016.

Orientadora

Prof(a). Dra. Flávia de Medeiros Aquino  
UFPB

Coorientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo  
UFPB

Membro Externo

Prof(a). Dra Dulce de Araújo Melo  
UFRN

Membro Externo

Prof. Dr. Hervé M. Laborde  
UFCG

Membro Interno

Prof(a) Kelly Gomes da Silva  
UFPB

**JOÃO PESSOA - PB  
2016**

## DEDICATÓRIA

*Dedico à  
memória do meu pai, Antonio Vilmar, que tanto faz falta e me  
preenche de saudades, no tempo em que esteve ao nosso lado, me  
mostrou sempre o caminho da vitória e honestidade.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa, Yana Gabrielle, por todo apoio e amor dedicado a mim;

À minha mãe, Vanda, e meus irmãos, Alisson e Alan, pelo apoio incondicional e constante incentivo;

Um agradecimento especial aos meus orientadores, Prof<sup>ª</sup>. Flávia Medeiros de Aquino e Prof. Daniel Araújo de Macedo, por toda paciência e ensinamentos compartilhados;

Aos professores do CEAR que foram tão importantes no meu processo de crescimento acadêmico;

À professora Kelly Gomes, por todos os ensinamentos e amizade prestados;

À minha tia Rosana Sá, por todo apoio acadêmico e ajuda no meu processo de aprendizagem;

Ao companheirismo na pesquisa e no estudo, assim como amizade de Gabriela Galvão e Ithiara Machado;

Aos meus amigos e companheiros de estudos diários, Alysson Domingos, Vicente Filho, Ivan Machado, Thiago Melquiades e Flávio Luna, com quem pude contar em vários momentos;

Aos amigos pioneiros no mestrado de Energias Renováveis em 2014.1;

À coordenação do mestrado em Energias Renováveis, e ao técnico e amigo Luiz Henrique de Oliveira;

À todas as pessoas e instituições que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho;

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As células a combustível (CaC) são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química de determinados combustíveis em energia elétrica, por meio de reações de oxirredução. Possuem uma estrutura básica que consiste em uma camada de eletrólito intercalando dois eletrodos: cátodo (eletrodo positivo) e anodo (eletrodo negativo). Neste trabalho, foram desenvolvidos materiais catódicos para células a combustíveis de óxidos sólidos (SOFC), tais como, a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  – LSCF6428) foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos modificado, também conhecido como Pechini modificado e comparado o desempenho com o de eletrodos compósitos  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF6428/CGO) e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{PrO}_x$  (LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>). O método de síntese consiste na utilização da gelatina comercial como agente polimerizante para íons metálicos. O pó obtido a 350 °C/ 2h foi calcinado a 800 e 1000 °C/ 4h e caracterizados por análise termogravimétrica (TG), distribuição de tamanho de partícula, difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes de (LSCF6428), (LSCF6428/CGO) e (LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>), foram obtidos por serigrafia de pós calcinados a 1000 °C. Os filmes foram depositados sobre substratos de céria dopada com gadolínia  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO), sinterizados a 1150 °C e caracterizados por espectroscopia de impedância (em oxigênio puro) entre 600 e 800 °C. Os resultados obtidos indicaram que o método utilizado foi eficiente na formação de pós porosos e com a estrutura cristalina perovskita. O tamanho de cristalito para o compósito de LSCF6428/CGO foi de 336 (nm) para o LSCF6428 e 98 (nm) para o CGO, sendo, também o esperado para um pó calcinado a 1000 °C. O valor da resistência específica de área (REA) para o eletrodo de LSCF6428 puro a 750 °C foi de 0,25 ohms.cm<sup>2</sup> bastante plausível, principalmente por não ter sido feito uso de platina, para o LSCF/CGO/PrO<sub>x</sub> foi obtido uma REA de 0,02 ohms.cm<sup>2</sup> a 750 °C.

**Palavras-Chave:** SOFC; cátodos; gelatina; impedância.

## ABSTRACT

Fuel cells (FC) are electrochemical devices that convert chemical energy from certain fuels into electrical energy, through oxidation-reduction reactions. They have a basic structure consisting of an electrolyte layer intercalating two electrodes: the cathode (positive electrode) and anode (negative electrode). In this work, cathode materials for solid oxide fuel cells (SOFC) were developed, such as lanthanum cobaltite doped with strontium and iron ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}$ -LSCF6428) was synthesized by the modified polymeric precursors method, also known as modified Pechini method and compared the performance with the composite electrodes  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-8}$  (LSCF6428/ CGO) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-8}/\text{Pro}_x$  (LSCF6428/CGO/PRO<sub>x</sub>). The method of synthesis consists in the use of commercial gelatin as polymerizing agent for metal ions. The powder obtained at 350 ° C / 2h was calcined at 800 and 1000 ° C / 4h and characterized by thermal gravimetric analysis (TG), particle size distribution, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The films of (LSCF6428), (LSCF6428 / CGO) and (LSCF6428 / CGO / PRO<sub>x</sub>) were obtained by serigraph of calcined powders at 1000 ° C. The films were deposited on ceria substrates doped with gadolinia  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-8}$ (CGO), sintered at 1150°C and characterized by impedance spectroscopy (in pure oxygen) between 600 and 800°C. The obtained results indicated that the method used was efficient in the formation of porous powders and with the perovskite crystalline structure. The crystallite size for the composite of LSCF6428 / CGO was of 336 (nm) for the LSCF6428 and 98 (nm) for the CGO, being also the expected for a powder calcined at 1000 ° C. The value of the area specific resistance (ASR) for the electrode of pure LSCF6428 at 750 ° C was of 0.25 ohms.cm<sup>2</sup> quite plausible, especially because it was not made use of platinum, for the LSCF/CGO/ Pro<sub>x</sub> was obtained an ASR of 0.02 ohms.cm<sup>2</sup> at 750 ° C.

**Keywords:** SOFC; cathodes; gelatin; impedance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula de Grove.....	16
Figura 2. Componentes básicos de uma célula a combustível.....	19
Figura 3. Configuração das SOFC a) Planar b) Monolítica c) Tubular.....	23
Figura 4. Desempenho dos anodos a 800 °C em atmosfera redutora.....	24
Figura 5. Estrutura Perovskita.....	28
Figura 6. Reações envolvidas no método PECHINI (precursores poliméricos).....	37
Figura 7. a) Exemplo de ligação de hidrogênio (linha tracejada) nas cadeias de gelatina b) ligação de hidrogênio entre as cadeias de gelatina e as moléculas de água.....	38
Figura 8. Diagrama de Argand de um circuito elétrico equivalente.....	41
Figura 9. Representação genérica de um espectro de impedância com as respostas ideais de cada zona da célula eletroquímica, cujo comportamento é descrito pelos circuitos elétricos equivalentes associados.....	42
Figura 10. Representação de um circuito em série equivalente a um diagrama de impedância com três semicírculos.....	42
Figura 11. Técnica de Screen-Printing.....	43
Figura 12. Fluxograma da síntese do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ .....	47
Figura 13. Síntese do $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO), pelo método Pechini tradicional.....	49
Figura 14. Síntese de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ pelo método de mistura de sólidos.....	50
Figura 15. Tela para processo de “Screen Printing”.....	51
Figura 16. a) Pastilha de eletrólito sem deposição do cátodo b) Semi-célula de cátodo / eletrólito / cátodo.....	52
Figura 17. Análise Termogravimétrica comparativa do LSCF6428 com a gelatina.....	55
Figura 18. Difratoograma de raios-X do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .....	57
Figura 19. Difratoograma de raios-X do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ .....	57
Figura 20. Difratoograma de raio X observado, calculado e residual obtidos para a composição de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ puro.....	58
Figura 21. Difratoograma de raio X observado, calculado e residual obtidos para a composição de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ compósito com $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ .....	58

Figura 22. Micrografias dos pós catódicos para o composto $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ calcinado a (a) 800 °C e (b) 1000 °C.....	59
Figura 23. Micrografias da superfície (a) LSCF6428/CGO (b) LSCF6428/CGO/PrO <sub>x</sub> ...	60
Figura 24. Filmes de LSCF6428 (a) espessura do filme (b) tamanho de grão.....	61
Figura 25. a) LSCF6428/CGO b) LSCF6428/CGO/PrO <sub>x</sub> c) tamanho dos grãos de LSCF6428/CGO/PrO <sub>x</sub> .....	61
Figura 26. Mapeamento químico dos elementos La, Pr e Ce na microestrutura do eletrodo de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{PrO}_x(\text{LSCF6428/CGO/PrO}_x)$ .....	62
Figura 27. Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.....	63
Figura 28. Espectros de impedância para o eletrodo $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .....	64
Figura 29. Espectros de impedância para o eletrodo $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ dopado com PrO <sub>x</sub> .....	64
Figura 30. Espectros de impedância obtidos a 750 °C para o LSCF6428 puro e (b) para o LSCF6428/CGO/PrO <sub>x</sub> .....	65
Figura 31. Gráfico de Arrhenius da resistência específica por área (ASR) em função do inverso da temperatura absoluta.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Posições ideais de cristalografia para os materiais de perovskitas.....	29
Tabela 02: Lista de reagentes utilizados nas sínteses.....	45
Tabela 03: Compostos de perovskitas e fluorita sintetizados de pelo método Pechini....	46
Tabela 04: Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para pós de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ puro e o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ compósito com $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , avaliados pelo refinamento de Rietveld.....	59
Tabela 05: Tamanho médio de partículas do $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ .....	63
Tabela 06: Valores de energia de ativação e resistência específica por área.....	66

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFC: Alkaline Fuel Cell/ Células a combustível alcalinas

AT-SOFC: High Temperature Solid Oxide Fuel Cell/ Células a combustível de óxidos sólidos de Alta temperatura

CaC: Célula a Combustível

CGO: Céria dopada com gadolínio.

DRX: Difractometria de raios X.

EDS: Energia Dispersiva de raio X

EI: Espectroscopia de Impedância.

IT-SOFC: Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell/ Células a combustível de óxidos sólidos de temperatura intermediária

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LSC: Cobaltita de Lantânio e Estrôncio

LSCF: Cobaltita de Lantânio Dopada com Estrôncio e Ferro

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell/ Células a combustível de carbonato fundido

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell/ Células a combustível de ácido fosfórico

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell/ Células a combustível de membrana permeável

PrO<sub>x</sub>: Óxido de Praseodímio

REA ou R<sub>p</sub>: Resistência específica por área

SOFC: Solid Oxid Fuel Cell/ Células a combustível de óxido sólido

TGA: *Thermogravimetric analysis*/ Análises termogravimétricas

YSZ: *Yttria-stabilized zirconia*/ Zirconia estabilizada com ítria

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 HISTÓRICO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL NO MUNDO E NO BRASIL.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 CÉLULAS A COMBUSTIVÉIS.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 TIPOS DE CÉLULAS.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.1 CÉLULAS ALCALINAS (AFC).....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC).....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC).....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC).....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 COMPONENTES DAS CÉLULAS A COMBUSTIVÉIS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4.1 ÂNODOS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4.2 ELETRÓLITOS.....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.3 CÁTODOS.....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.4 INTERCONECTORES.....</b>	<b>26</b>
<b>2.4.5 SELANTES.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5 PEROVSKITAS.....</b>	<b>27</b>
<b>2.6 TERMODINÂMICA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....</b>	<b>30</b>
<b>2.7 CINÉTICA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....</b>	<b>32</b>
<b>3 MÉTODOS DE SÍNTESES.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 MÉTODO DE COMBUSTÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 MÉTODO HIDROTERMAL.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3 MÉTODO SOL-GEL.....</b>	<b>35</b>
<b>3.4 MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>3.5 PECHINI TRADICIONAL.....</b>	<b>36</b>
<b>3.6 MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....</b>	<b>37</b>
<b>4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....</b>	<b>38</b>

<b>4.1 MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD.....</b>	<b>39</b>
<b>5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....</b>	<b>40</b>
<b>6 “SCREEN-PRINTING”.....</b>	<b>43</b>
<b>7 METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>
<b>7.1 SÍNTESE DO CÁTODO DE <math>\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}</math> (LSCF6428).....</b>	<b>46</b>
<b>7.2 SÍNTESE DO <math>\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}</math> (CGO) PARA CÁTODO COMPOSITO.....</b>	<b>48</b>
<b>7.3 SÍNTESE DO CÁTODO COMPOSITO DE <math>\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}</math> (LSCF6428/CGO) e <math>\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}</math> IMPREGNADO COM <math>\text{PrO}_x</math>.....</b>	<b>50</b>
<b>7.4 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES “PROCESSO SCREEN-PRINTING”.....</b>	<b>51</b>
<b>7.5 FABRICAÇÃO DA SEMI-CÉLULA OU CÉLULA SIMÉTRICA (CÁTODO / ELETRÓLITO / CÁTODO).....</b>	<b>52</b>
<b>7.6 MOAGEM.....</b>	<b>52</b>
<b>7.7 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....</b>	<b>53</b>
<b>7.8 ANÁLISE TÉRMICA.....</b>	<b>53</b>
<b>7.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....</b>	<b>53</b>
<b>7.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</b>	<b>53</b>
<b>8 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>8.1 ANÁLISES TÉRMICAS.....</b>	<b>55</b>
<b>8.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>56</b>
<b>8.3 MICROSCOPIAS ELETRÔNICA VARREDURA.....</b>	<b>59</b>
<b>8.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA DO PÓ PRECURSOR.....</b>	<b>59</b>
<b>8.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA DAS CÉLULAS SIMÉTRICAS.....</b>	<b>60</b>
<b>8.4 GRANULOMETRIA.....</b>	<b>62</b>
<b>8.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....</b>	<b>63</b>
<b>9 CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A pesquisa por fontes alternativas de energia ambientalmente amigáveis tem sido uma opção cada vez mais aceita como resposta às alterações climáticas e ao consumo desenfreado de energias não renováveis. A maioria dos países apresenta quadro jurídico, criado para incentivar o uso de energias renováveis em linha com os objetivos da organização global de energia e mudanças climáticas (MAJI, 2015). As tendências tecnológicas no domínio das fontes de energias renováveis têm sido objeto de interesse de analistas desde o início dos debates sobre o desenvolvimento sustentável (RIZZI, 2014).

A grande maioria das fontes alternativas de energia que se dispõe origina-se direta ou indiretamente do sol. Os estudos das energias renováveis incluem o desenvolvimento de tecnologias e aplicações na área de geração elétrica por meio de captação e conversão de outras fontes. Fontes de energias não renováveis não podem ser repostas no tempo da vida humana. Por outro lado, as energias renováveis são imediatamente repostas (STANO JÚNIOR; TIAGO FILHO, 2007). A produção de energia a partir das ondas do mar, por exemplo, não causa danos ao meio ambiente e é considerada uma forma inesgotável de energia. Dentre esses estudos em energias renováveis incluem biomassa, eólica, solar, oceânica, geotérmica e células a combustível (YAN, 2014).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química de determinados combustíveis em energia elétrica. Em outras palavras, uma célula a combustível é uma pilha de funcionamento contínuo em que um gás combustível é alimentado de forma contínua ao anodo (eletrodo negativo) e um gás oxidante é alimentado no cátodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos, produzindo uma corrente elétrica pelo circuito externo, enquanto íons são transportados através do eletrólito. As células a combustíveis não necessitam de combustão ou partes móveis para produzir eletricidade (SOUSA, 2009).

Células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) são um tipo específico de célula a combustível altamente eficiente e com baixa emissão de poluentes. Flexibilidade de combustível e rápida cinética de eletrodos estão entre as principais características das SOFC que trabalham na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C (LEE; KIM, 2015). Dentre os materiais de cátodo para SOFC, os óxidos mistos com estrutura perovskita, a exemplo das manganitas de lantânio dopadas com estrôncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  – LSM) e cobaltitas de lantânio dopadas com estrôncio e ferro ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  – LSCF) são os mais promissores para aplicação acima e abaixo de 800 °C, respectivamente. Sabe-se que a

condutividade de íons oxigênio é atribuída à concentração de vacâncias de oxigênio. Sendo assim, a condutividade dos íons  $O^{2-}$  pode ser aumentada com a criação de mais vacâncias de oxigênio. Portanto, o aumento da condutividade (iônica e/ou eletrônica) pode ser explicado pelo maior número de vacâncias de oxigênio e buracos eletrônicos (QIANGA, F. et al, 2007).

Óxidos perovskitas com base em ferrita de lantânio estrôncio e cobalto (LSCF) são condutores eletrônicos e iônicos mistos que têm aplicação potencial em dispositivos eletroquímicos de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Na literatura, os melhores desempenhos em termos de reação, tanto o cátodo quanto o eletrólito são basicamente atribuída à condutividade iônica aumentada pela dopagem que acelera a taxa de difusão de grandes quantidades de oxigênio. Além da difusão causada pelo volume, deve-se notar que a reação na superfície desempenha um papel importante nos processos eletroquímicos (HU; WANG; XIA, 2014).

Materiais de LSC e LSCF são geralmente preferidas para os compósitos de LSCF dopados com ítria e zircônia (YSZ). Para superar estas dificuldades e para atenuar a diferença de expansão térmica, um compósito de LSCF dopado com céria e gadolínio (CGO) foi recentemente proposto como promissor eletrodo de cátodo para células a combustível de óxidos sólidos (LAURENCIN, *et al.* 2015.)

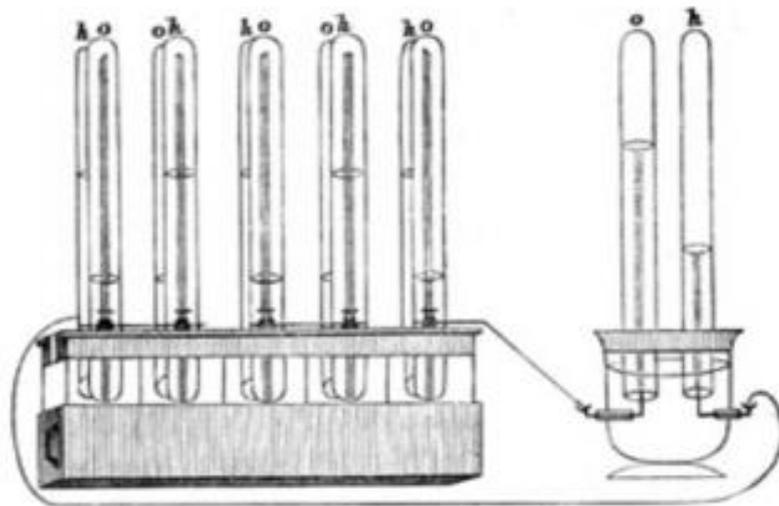
As células a combustíveis são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado. O eletrólito pode ser um líquido (AFC, PAFC, MCFC), um polímero condutor de cátions saturado com um líquido (PEMFC) ou um sólido (SOFC). Os principais métodos de síntese de pós cerâmicos para uso como eletrodos em células a combustíveis de óxidos sólidos são: método sol-gel, co-precipitação, combustão assistida, precursores poliméricos (PECHINI TRADICIONAL), precursores poliméricos modificados (PECHINI MODIFICADO) e hidrotermal (FLORIO *et al.* 2004) (GARCIA *et al.* 2013).

Neste sentido insere-se a contribuição deste trabalho de dissertação que visa desenvolver materiais catódicos para células a combustível de óxidos sólido com estrutura do tipo perovskitas, sendo eles: Lantanídeo, estrôncio, cobalto e ferro  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF) e trabalhar as referidas perovskitas misturadas de forma mecânica com cério e gadolínio (CGO) e impregnada com óxido de prasodímio ( $PrO_x$ ) formando assim um cátodo compósito, que será depositado na forma de filme fino por meio da técnica de deposição por “*Screen – Printing*”. A caracterização do material ocorrerá por meio das técnicas de granulometria a laser, análises termogravimétricas (TGA), difratograma de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 HISTÓRICO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL NO MUNDO E NO BRASIL

Estudos relatam que em 1838, o químico alemão Christian Friedrich Schönbein realizou a primeira pesquisa científica com uma célula a combustível. Esse trabalho foi publicado em 1839 na revista *Philosophical*. Porém, foi Sir Willian Robert Grove em 1839, que introduziu o conceito de células a combustível de hidrogênio, por meio, de imersão de dois eletrodos de platina sobre uma extremidade em uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  (aq)) e as outras extremidades isoladas separadamente em recipientes de oxigênio e hidrogênio (Figura 01). Grove observou que existia ali uma corrente constante que fluía entre os eletrodos. Com isso, percebeu que a combinação de pares de eletrodos conectados em série produzia uma queda de tensão superior, criando, assim, a primeira célula a combustível, que Grove chamou de bateria a gás, que consistia de 50 minicélulas com eletrodos de platina bidimensionais (31,75 milímetros de largura) (ANDÚJAR, 2009).



**Figura 1.** Célula de Grove

Fonte: (SERPA, 2004)

O avanço tecnológico para geração de fontes de energias limpas e renováveis tem evoluído de forma significativa para o aproveitamento mais eficiente dessas fontes “limpas”, a exemplo da energia eólica, energia solar, energia geotérmica, células a combustível e energias maremotriz. Dentre as diferentes tecnologias limpas citadas as células a combustível têm se destacado por se apresentarem como forma de produção de energia com índices baixíssimos

de liberação de poluentes. As células a combustível transformam energia eletroquímica (reações químicas) em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot (MINH, 1993; AM, 1993) (KINOSHITA; CAIRNS, 1994). Em outras palavras, uma célula a combustível é uma bateria na qual os eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (ATKINSON *et al.* 1993).

O hidrogênio ( $H_{2(g)}$ ) é o combustível mais utilizado nas células a combustível, sendo gerado por meio de reformas do gás natural, de hidrocarbonetos, do biogás, do metanol etc.(AMADO *et al.*, 2007). O hidrogênio usado como combustível é um gás incolor, inodoro e não tóxico. Mais de 100 postos de hidrogênio já se encontram em funcionamento no mundo inteiro, incluindo destaque para Estados Unidos da América, Europa e Japão. Podendo ser transportado na forma líquida gasosa ou em combinação com outros compostos a exemplo amônia e hidretos metálicos. As células a combustível possuem diversas finalidades, tais como: em aplicações móveis (automóveis, ônibus, caminhões) em equipamentos eletroportáteis (telefones celulares, note books, câmeras digitais), como também em sistemas estacionários de geração de energia (hospitais, escolas, bancos e residências de modo geral), (LINARDI, 2002; RODRIGUES, 2007).

A primeira célula a combustível alcalina foi descrita em 1902, e Nernst desenvolveu o eletrólito sólido de zircônia em 1897 (KETELAAR, 1993). Na década de 1930, concluiu-se que os resultados práticos das células a combustíveis com carvão não eram satisfatórios (LIEBHAFSKY; CAIRNS, 1968).

As células a combustível iniciam-se com os trabalhos de Francis Bacon no final da década de 1930 (KETELAAR, 1993). Francis Bacon demonstrou na Universidade de Cambridge, em 1950, a primeira célula a combustível alcalina (AFC) de 5 kW. Após o êxito do desenvolvimento da célula alcalina a NASA utilizou como sistema compacto de geração de eletricidade para ônibus espaciais durante as suas viagens. Em 1970, foram desenvolvidas células a combustíveis alcalinas de 12 kW para ônibus espacial em órbita, fornecendo assim, energia confiável e sem uso de quaisquer poderes de backup, como baterias. A partir da década de 60, o trabalho de pesquisa passou a ser focado no desenvolvimento de vários tipos de células a combustível com aplicações em meios estacionários (KIRUBAKARAN; SHAIENDRA; NEMA 2009).

Na década de 80, por motivo da redução do preço do petróleo, ocorreu um desinteresse pelas pesquisas das células a combustível, restringindo sua aplicação prática. As empresas que mais se destacaram neste período foram a Siemens da Alemanha, Toshiba e Fuji do Japão,

Westinghouse, United Technology Corporation e General Electric (GE) dos Estados Unidos. Cabe destacar o desenvolvimento das células a combustível com eletrólito polimérico pela GE (STONE; MORRISON, 2002).

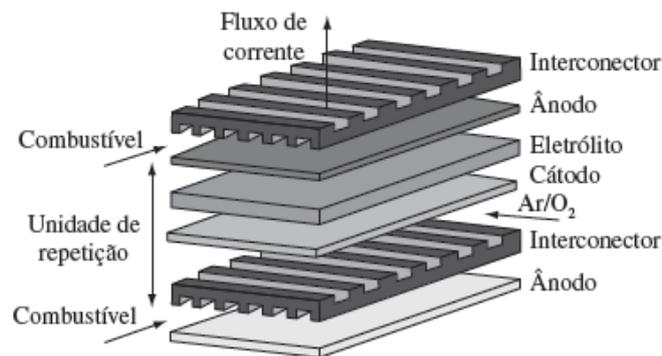
A primeira célula combustível produzida no Brasil foi feita na COPPE (Universidade Federal do Rio de Janeiro) na década de 70 sob a coordenação da professora Aída Espinola na confecção de uma célula a combustível do tipo alcalina com 1 kW de potência. A COPPE mantém atualmente o Laboratório de Hidrogênio que desenvolve células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Ainda no ano de 1977, quatro instituições participaram de pesquisas na área: Grupo intitulado por eles “Fontes Não Convencionais de Energia” (Universidade Federal do Ceará) que estudou materiais e células unitárias de laboratório; O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (Universidade de São Paulo) que estudou a reforma de metanol para uso em células a combustível; a COPPE (Universidade Federal do Rio de Janeiro) que em 1983 montou um protótipo de célula alcalina de 150 W, estudou materiais e eletrodos e o Grupo de eletroquímica de São Paulo (Universidade de São Paulo) que mantém desde 1981 um grupo de pesquisas dedicado ao desenvolvimento de componentes e protótipos de células a combustível de ácido fosfórico, tendo construído e operado já no final da década de 80 módulos de 50 W e 200 W (VILLULLAS *et al.*, 2002) (TOLMASQUIM, 2003).

Na região metropolitana de São Paulo uma parceria integrada pelo Ministério de Minas e Energia, pela empresa Metropolitana de Transportes Urbanos de São Paulo e pela Universidade de São Paulo (USP) tem como proposta a implantação de um projeto a base de células a combustíveis visando a demonstração da viabilidade econômica, contribuição para redução de custos pela produção em grande escala e na implantação de um programa com facilidade para exportação a países com problemas de poluição urbana. O projeto é financiado pelo Global Environmental Facility, Programa das Nações Unidas pelo Desenvolvimento (PNUD) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). O projeto poderá significar para o Brasil uma solução em médio prazo para sérios problemas de poluição urbana em locais como a região metropolitana de São Paulo (VILLULLAS *et al.*, 2002) (TOLMASQUIM, 2003).

## **2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS**

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química em energia elétrica por meio de reações diretas, não havendo necessidade de combustão ou dispositivos rotativos. As células a combustível possuem uma estrutura básica

que consiste em uma camada de eletrólito intercalando dois eletrodos: cátodo (eletrodo positivo) e ânodo (eletrodo negativo), como indicado na Figura 02. Com o auxílio de um catalisador, o hidrogênio é separado em prótons e elétrons. Novamente com aplicação do catalisador combina-se os íons de oxigênio com os elétrons no lado do catalizador, formando vapor de água como subproduto. Com isso, 50% da energia química pode ser transformada em energia elétrica. Se combustíveis diferentes do hidrogênio, tais como metanol, etanol ou biodiesel forem utilizados, outros subprodutos serão obtidos (ALDABÓ, 2004).



**Figura 2.** Componentes básicos de uma célula a combustível  
Fonte: (PERLES, 2008)

O ciclo de Carnot defende que, mesmo sob condições ideais, um motor de calor não converte toda a energia térmica em energia mecânica. Sendo, portanto, parte da energia térmica perdida. Um motor de combustão interna aceita o calor fornecido por uma fonte a uma temperatura elevada, converte parte da energia em trabalho mecânico e rejeita o restante a uma baixa temperatura. Quanto maior for a diferença de temperatura entre a fonte e o dreno, maior será a eficiência. Como as células a combustível convertem a energia química diretamente em energia elétrica e este processo não envolve a conversão de calor em energia mecânica. A eficiência da célula a combustível pode exceder o limite de Carnot, mesmo quando operado a temperaturas relativamente baixas (COURSE, 2009).

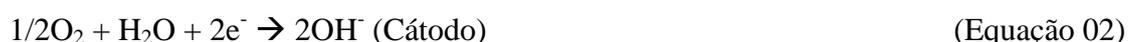
## 2.3 TIPOS DE CÉLULAS

### 2.3.1 CÉLULAS ALCALINAS (AFC)

As células a combustível do tipo alcalina (AFC), foram desenvolvidas pela NASA visando aplicação espacial. Uma AFC utiliza como eletrólito uma solução concentrada de hidróxido de potássio (KOH), quando a célula opera a uma temperatura em torno de 250 °C,

ou pode-se fazer uso de uma solução menos concentrada de KOH quando a operação ocorre em temperaturas médias de 120 °C. Contudo, é necessário o uso de hidrogênio puro como combustível, pois as AFC são afetadas pela contaminação por CO<sub>2</sub> atmosférico, formando carbonato na reação com eletrólito. Nas células do tipo AFC utiliza-se vários tipos de catalisadores, por exemplo: níquel, prata, óxidos metálicos e metais nobres. (ALDABÓ, 2004) (VILLULLAS et al, 2002).

Reações eletroquímicas nas AFC:



### 2.3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC)

Originalmente as células a combustível com eletrólito de membrana polimérica (PEMFC) foram desenvolvidas por William Grubbs em 1959 (ALDABÓ, 2004). As PEMFC operam em baixas temperaturas e utilizam ar atmosférico para alimentação dos cátodos. As células a combustível com eletrólito de membrana polimérica não emitem NO<sub>x</sub>. Neste tipo de célula a combustível o eletrólito utilizado é o Nafion<sup>®</sup> (desenvolvida pela E.I. DuPont), um polímero com alta resistência química que tem um dos melhores resultados a longo prazo. A membrana a base de Nafion<sup>®</sup> é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropolieltileno (LINARD; WENDT; GÖTZ, 2000) (VILLULLAS *et al*, 2002).

As PEMFC produzem água no estado líquido, havendo assim, a necessidade de se manter um alto nível de hidratação, a fim, de assegurar a condutividade iônica e evitar o ressecamento da membrana. A PEMFC apresenta como desvantagem a necessidade de se utilizar platina como catalisador, já que a platina em temperaturas abaixo de 150 °C libera monóxido de carbono (ALDABÓ, 2004).

Reações eletroquímicas nas PEMFC:



### 2.3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

Os primeiros tipos de células a combustíveis a serem comercializadas foram as células com eletrólito de ácido fosfórico, tendo como maiores fabricantes as empresas Fuel Cells Corporation, Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation e Mitsubishi Electric Corporation (ALDABÓ, 2004). Nas PAFC utiliza-se ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) concentrado atuando como eletrólito. O ácido fosfórico é o segundo ácido mineral mais importante em termos de volume e valor, sendo superado apenas pelo ácido sulfúrico, além, de ser amplamente utilizado na indústria química (SOLTEN; EMONTS, 2012) (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989).

As células a combustível do tipo PAFC possuem uma temperatura de operação na faixa de 150 a 220 °C, nas células a combustível com eletrólito de ácido fosfórico pode ser utilizado ar atmosférico, pois o eletrólito não é afetado por  $CO_2$  ou outras impurezas. Possuem eficiência próxima a 50% e o catalisador aplicado no ânodo e no cátodo é a platina (ALDABÓ, 2004) (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989).

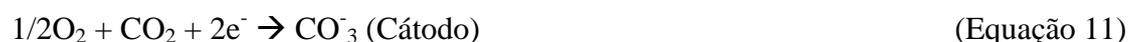
Reações eletroquímicas nas PAFC:



### 2.3.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

As células a combustível de carbonatos fundidos utilizam como eletrólito misturas de carbonatos de sódio, lítio e potássio, que é retida numa matriz cerâmica de  $LiAlO_2$ . Este tipo de eletrólito favorece o baixo custo da célula a combustível. Atuando numa faixa de temperatura de 650 a 700 °C, a temperatura de operação permite que a reforma do combustível seja feita dentro da célula a combustível. Nas MCFC os eletrodos estão associados à temperatura elevada de operação, não sendo necessários catalisadores de metal nobre, podendo ter níquel aplicado no anodo e óxido de níquel no cátodo (ALDABÓ, 2004) (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989).

Reações eletroquímicas nas MCFC:



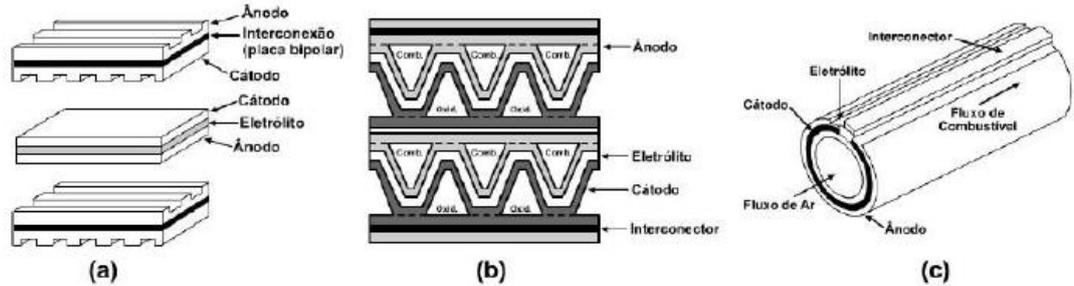
### 2.3.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM ELETRÓLITO DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC)

As configurações das células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) estão na maioria das vezes relacionadas à alimentação de combustível. As células de óxidos sólidos agem de três formas diferentes com reformador externo, reformador interno direto e reformador interno indireto. As SOFC de temperatura intermediária (IT-SOFC) operam na faixa de temperatura de 600 °C a 800 °C, podendo fazer uso de combustíveis como hidrogênio, gás natural, biomassa e etanol. Nas SOFC são utilizados componentes cerâmicos como eletrodo e eletrólito, pois o carbono possivelmente presente no combustível não reage com o material cerâmico. O principal eletrólito utilizado é um sólido de óxido metálico, na maioria das vezes à base de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ). Nestas células, acima de 650 °C o processo de reforma interna se torna prático (ALDABÓ, 2004) (FIUZA *et al*, 2012) (LINARD; WENDT; GÖTZ, 2000).

As células de óxidos sólidos podem ser destacadas por diferentes tipos de formas desenvolvidos nos últimos anos. Como por exemplo: configuração monolítica, configuração planar e configuração tubular (Figura 03). Onde, a configuração *monolítica* que se baseia na sustentação do eletrólito, a célula consiste de dois tipos de estruturas laminadas, cada um composto de três elementos: anodo/eletrólito/cátodo e anodo/interconector /cátodo.

O composto anodo/eletrólito/cátodo possui forma ondulada e são empilhados alternadamente entre os compostos do anodo/interconector/cátodo. Na configuração *Planar* as células são formadas por placas lisas que são conectadas eletricamente em série. Os eletrodos são colocados entre os interconectores, que tem a função de fornecer o combustível (ânodo) e o ar (cátodo). As células de configuração planar possuem formas de placas retangular ou circular. Na configuração *Tubular* as células de SOFC são formadas por tubos cerâmicos, onde estes tubos são conformados, prensados e sinterizados com a finalidade de fornecer uma estrutura mecanicamente resistente para todos os componentes da célula a combustível de óxidos sólidos (ALDABÓ, 2004) (AQUINO, 2012).

Reações eletroquímicas nas SOFC:



**Figura 3.** Configuração das SOFC a) Planar b) Monolítica c) Tubular

Fonte: (AQUINO, 2012)

## 2.4 COMPONENTES DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS

### 2.4.1 ÂNODOS

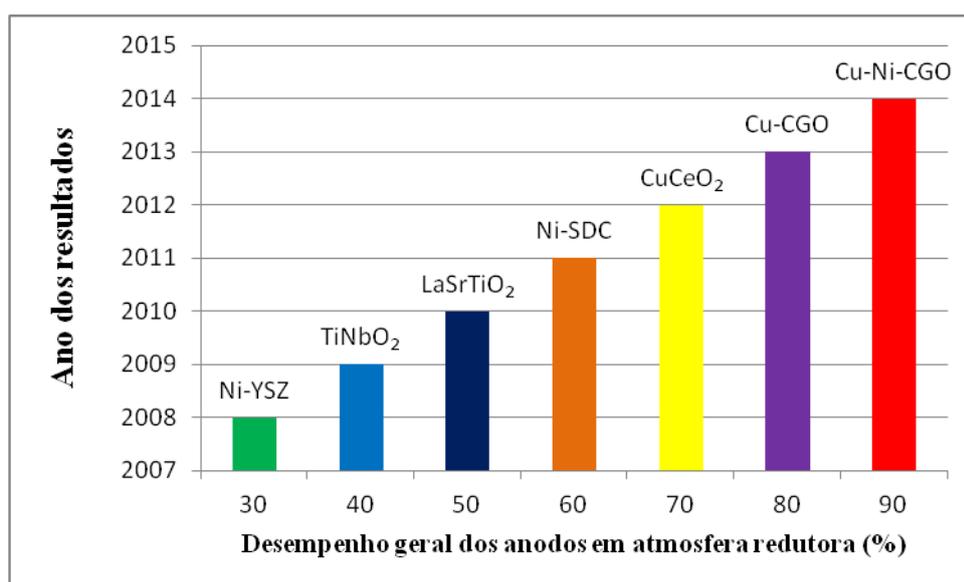
Um ânodo é um eletrodo poroso carregado em um circuito elétrico, permitindo que os íons de oxigênio a partir de um compartimento do eletrólito possam se combinar com o hidrogênio, formando água, de acordo com a reação (SHAIKH; MUCHTAR; SOMALU, 2015):



Nas células a combustível, o ânodo se caracteriza como a interface entre o eletrólito e o combustível. De acordo com o combustível utilizado, o ânodo pode apresentar materiais particulados e contaminantes. Os ânodos possuem a função de prover sítios para reações catalíticas de oxidação do combustível com os íons originários do eletrólito, permitir a difusão do combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários da reação e transportar por meio do circuito externo (interconector) os elétrons gerados (FLORIO et al, 2004).

O material mais aplicado como anodo de SOFC é o composto níquel – zircônia estabilizada com ítria (Ni-YSZ), esse material tem seu uso abrangido por causa do baixo

custo. O níquel fornece suporte mecânico para o ânodo, condutividade eletrônica e atividade catalítica ao passo que o YSZ proporciona expansão térmica, evita a sinterização das partículas metálicas durante a operação da célula a combustível, garantindo a dispersão e preservando a distribuição de tamanhos das partículas metálicas na temperatura de operação. O compósito de Ni-YSZ também contribui para minimizar a diferença dos coeficientes de expansão térmica do Ni e do eletrólito e fornece trajetórias condutoras de íons oxigênio para estender a região do contorno de fase tripla (FLORIO, *et al.* 2004). Entretanto, ânodos de Ni-YSZ também possuem desvantagens, tais como: baixa estabilidade de oxirredução, baixa tolerância ao enxofre e a deposição de carbono (quando usado combustíveis de hidrocarbonetos) e apresentam aglomeração de partículas de níquel (MACEDO, 2009) (SOLTEN; EMONTS, 2012). A Figura 04 apresenta um estudo comparativo do desempenho de diversos materiais de ânodo em atmosfera redutora a 800 °C (figura 5).



**Figura 4.** Desempenho dos ânodos a 800 °C em atmosfera redutora  
 Fonte adaptada: (SHAIKH; MUCHTAR; SOMALU, 2015)

Diversos outros materiais também vêm sendo aplicados como ânodo. Entre esses materiais os óxidos de perovskitas baseados em LaCrO<sub>3</sub> demonstram boa atividade catalítica e tolerância ao enxofre. Um ânodo deve satisfazer a maioria dos requisitos aplicáveis aos cátodos, tais como: a condutividade elétrica adequada, compatibilidade de expansão térmica, e porosidade (SHAIKH; MUCHTAR; SOMALU, 2015).

## 2.4.2 ELETRÓLITOS

O eletrólito possui a tarefa de separar fisicamente os reagentes impedindo a condução dos elétrons e permitindo que os íons passem por ele. Os elétrons são transportados através de um circuito externo para alimentar a carga. Os eletrólitos sólidos são compostos responsáveis pela condução de íons em uma faixa de temperatura e de pressão parcial de oxigênio, sendo, essencialmente, condutores de íons e isolantes eletrônicos.

Os eletrólitos sólidos desempenham três funções importantes numa célula a combustível que são: separar os gases reagentes, impedir que a corrente eletrônica flua internamente, obrigando a fluir em um circuito externo e promover a condução de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna com a função de balancear a corrente eletrônica que passa pelo circuito externo (FLORIO *et al*, 2004).

Os eletrólitos sólidos devem ter expansão térmica compatível com a dos eletrodos (anodo/cátodo) e propriedades mecânicas apropriadas para suportar a célula, quando necessário. Logo, a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons  $O^{2-}$  ou  $H^+$ . É interessante ressaltar que para minimizar as perdas resistivas, os eletrólitos devem apresentar condutividade iônica maior do que específicas de 0,01 S/cm (STEELE, 2001). Como os eletrólitos exigem alta difusão iônica (assim temperatura de operação de funcionamento elevada de SOFC) com condução eletrônica mínima, o processamento de eletrólitos densos é necessário para permitir a difusão apenas de íons  $O^{2-}$  ou  $H^+$ , enquanto restringe o fluxo de gás ou a recombinação de íons, evitando curtos-circuitos e maximizando a densidade de potência (MAHATO *et al*. 2015).

O eletrólito sólido mais utilizado em células a combustível de óxido sólido é o dióxido de zircônio. No entanto, a zircônia pura é má condutora iônica, sendo, portando, dopada com íons de menor valência com o intuito de gerar vacâncias de oxigênio (FLORIO *et al*, 2004) (KARTON; MARQUES; ATKINSON, 2004) (PREUX; ROLLE; VANNIER, 2012).

## 2.4.3 CÁTODOS

Os cátodos de uma célula a combustível caracterizam-se como a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito. A reação para redução do oxigênio no cátodo apresentada na equação 17:



A reação acontece em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo, assim como, nas interfaces cátodo/eletrólito e no contorno da fase tripla, que é a interface entre os poros do eletrólito preenchidos pelo ar ou pelo oxigênio (FLORIO *et al.* 2004). Desse modo, o cátodo deve apresentar elevada condutividade elétrica (preferido maior que 100 S/cm sob atmosfera oxidante), um coeficiente de expansão térmica combinado a compatibilidade química com eletrólito e os materiais de interconexão, porosidade adequada para permitir que o oxigênio gasoso se difunda facilmente, alta atividade catalítica, estabilidade em atmosfera oxidante e baixo custo. A escolha do material catódico é dependente do eletrólito a ser utilizado para assim, combinar os coeficientes de expansão térmica e evitar reações de interface indesejáveis (SUN; HUI; ROLLER, 2010).

Comumente, os materiais catódicos são misturados aos materiais do eletrólito para aumentar a adesão e os números de sítios reativos. A otimização da microestrutura e a interface com o eletrólito podem levar a um excelente desempenho eletroquímico e funcionalidade na aplicação (FLÓRIO *et al.* 2004). Um dos materiais mais comuns utilizados como cátodo de células a combustíveis de óxidos sólidos (SOFCs) são os materiais a base de perovskitas, particularmente dopados com fluoritas, por causa da sua alta estabilidade eletroquímica para redução de oxigênio em altas temperaturas, boa estabilidade térmica e boa expansão térmica (SOLTEN; EMONTS, 2012) (VIDAL *et al.* 2006) (PETRIC; HUANG; TIETZ. 2000).

Compostos de composição  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) estão entre os materiais mais estudados como cátodo de células a combustíveis de óxidos sólidos, porque eles têm excelente condução mista (iônica/eletrônica) e alta atividade eletrocatalítica para a reação de redução de  $\text{O}_{2(g)}$  em temperaturas intermediárias. Entretanto, o desenvolvimento tecnológico de cátodos de LSCF tem encontrado problemas como interdifusão de elementos provenientes do eletrólito, segregação de estrôncio e instabilidade microestrutural (LIU *et al.* 2013).

#### **2.4.4 INTERCONECTORES**

O contato elétrico entre as células unitárias ocorre por meio de um material interconector. No momento de empilhamento das células unitárias em uma célula a combustível de óxidos sólidos, existem placas bipolares que atuam justamente como interconectores. Os interconectores estão sujeitos às mais severas condições durante a operação do dispositivo. Portanto, desempenham três funções básicas nas SOFC planar e tubular. Primeiro tem a função de criar uma barreira física separando o cátodo da atmosfera

reduzida e o anodo da atmosfera oxidante; segundo conectar eletricamente o anodo de uma célula unitária ao cátodo da célula subsequente em um empilhamento; por fim, distribuir os fluxos de gases na superfície dos eletrodos (FLORIO *et al.* 2004) (SINGHAL, 2000).

Os interconectores devem apresentar alta condutividade elétrica, não devendo aumentar as quedas ôhmicas ( $\Omega$ ), alta condutividade térmica, resistência mecânica em altas temperaturas e fácil fabricação. Além, disto vem apresentar estabilidade dimensional, química e microestrutural na temperatura de operação da célula, e também em atmosferas redutoras e oxidantes (FLORIO *et al.* 2004) (SINGHAL, 2000).

#### **2.4.5 SELANTES**

Os materiais selantes se caracterizam pela estanqueidade de um empilhamento planar de células unitárias em uma SOFC. Estes materiais devem apresentar coeficiente de expansão térmica próxima aos apresentados pelos demais componentes da célula a combustível, compatibilidade química com os componentes e com as espécies gasosas dos cátodos e anodos, baixa pressão de vapor e ser excelentes isolantes elétricos (FLORIO *et al.* 2004) (MINH, 2005).

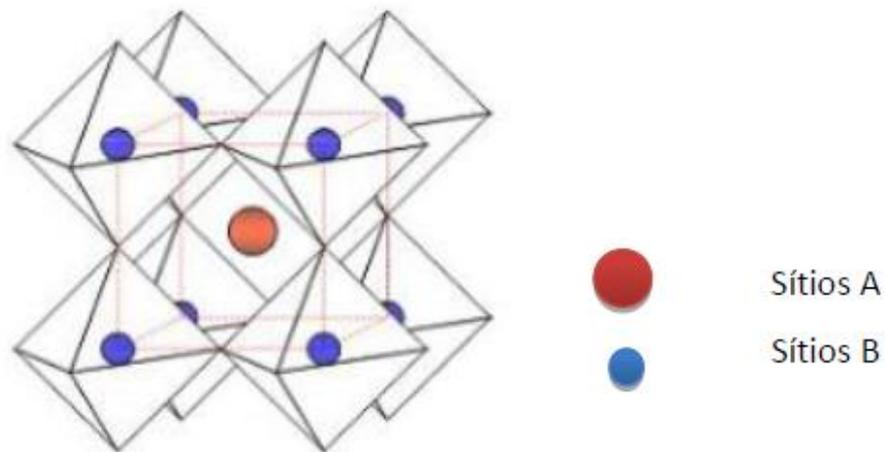
Atualmente os materiais de vidros e vidro-cerâmicos vêm sendo propostos como ótimos selantes para células a combustível de óxidos sólidos por apresentar composição que pode ser controlada para aperfeiçoar as propriedades do material. Entretanto, estes materiais vítreos devem possuir temperaturas de transição mais baixas possíveis, a fim de evitar diferenças de coeficientes de tensões de expansão térmica (FLORIO *et al.* 2004) (MINH, 2005).

#### **2.5 PEROVSKITAS**

A perovskita foi uma estrutura mineral descoberta em 1830, pelo geólogo *Gustav Rosa*, que a nomeou em homenagem ao mineralogista *Count Lev Aleksevich Von Perovsk*. No passado, as aplicações das perovskitas como catalisadores foram muito limitadas, devido a obtenção de áreas superficiais muito pequenas, geralmente menor que 5 m<sup>2</sup>/g. A principal razão da baixa área obtida deve-se ao fato que as perovskitas são essencialmente fases de óxidos obtidos a temperaturas elevadas (SILVA, 2004).

Os minerais pertencentes à família das perovskitas apresentam uma estrutura cristalina que possibilita as propriedades de transporte iônico e eletrônico em um amplo intervalo de

temperatura (VIDAL *et al.* 2006). As perovskitas apresentam em sua maioria óxidos mistos, com fórmula geral  $ABO_3$  (Figura 05). Nestes materiais o sítio A é um cátion de raio iônico grande a exemplo dos metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e as terras raras, os cátions que formam o sítio A podem ser monovalentes, bivalentes ou trivalentes. Os elementos presentes no sítio B são cátions com raio iônico menor a exemplo dos metais de transição, os cátions que formam o sítio B podem ser trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes.



**Figura 5.** Estrutura Perovskita  
Fonte: (AQUINO, 2012)

Os cátions A e B podem sofrer substituições parciais sem alterar ou prejudicar a estrutura das perovskitas. As perovskitas permitem que por meio de dopagens possam ser feitas mudanças em sua rede cristalina, conseguindo acomodar vários tipos de cátions e suportar diferentes tipos de defeitos. Os elementos do sítio A coordenam com doze oxigênios e os elementos do sítio B coordenam com seis oxigênios. Uma das grandes propriedades destes óxidos é a possibilidade de substituição parcial dos cátions A e/ou B, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3+\delta}$ . Na fórmula,  $\delta$  representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies (TANABLE; ASSAF, 2009).

Os cátions apresentam-se em uma simetria cúbica, e os íons oxigenados em um octaedro, com o cátion A ocupando o centro da célula unitária e o cátion B os vértices. Parte das perovskitas apresenta distorções na estrutura cúbica ideal ( $O_h - Pm\bar{3}m$ ), formando redes romboédricas, ortorrômbricas e tetragonais, tendo como causas básicas o efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A e pelo deslocamento dos íons nos

sítios B. Este efeito por sua vez pode aparecer combinado ou separadamente. (NASCIMENTO, 2007).

A formação dos óxidos do tipo perovskitas só ocorre quando a relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos obedece ao fator de tolerância ( $t$ ), que se define como importante parâmetro geométrico para os compostos de perovskitas, de acordo com a equação 18 (BARBOSA, 2011):

$$t = \frac{R_a + R_o}{\sqrt{2}(R_B + R_o)} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde  $R_a$  e  $R_b$  são respectivamente os raios dos íons A e B, já  $R_o$  equivale ao raio iônico do oxigênio.

Este fator define a estabilidade das perovskitas e deve estar entre 0,75-1,0 (TANABE; ASSAF, 2009). Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo que a perovskita com  $t = 1$  (fator de tolerância) é do tipo cúbica. Entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas (SILVA, 2004). Na tabela abaixo pode observar as posições ideais de cristalografia para os óxidos mistos de perovskitas.

Tabela 01. Posições ideais de cristalografia para os materiais de perovskitas

ÍON	SÍTIO DE WYCKOFF	SIMETRIA	COORDENADAS FRACIONÁRIAS
A	1a	m3m	(0,0,0)
B	1b	m3m	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )
O	3c	4/mmm	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ); ( $\frac{1}{2}$ , 0, $\frac{1}{2}$ ); ( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0)

Fonte: (BARBOSA, 2011)

A perovskita apresenta-se como excelentes materiais catódicos para célula a combustível de óxidos sólidos (SOFC), apresenta uma condutividade iônica ideal tanto em atmosfera oxidante ou em atmosfera redutora. Além disto uma ótima expansão térmica. A

temperatura de calcinação é de grande importância na preparação dos óxidos do tipo perovskitas. De fato, o aumento desta temperatura resulta em um severo processo de sinterização, que provoca não somente um decréscimo da área superficial, mas também da densidade de defeitos superficiais, provavelmente ativos como sítios catalíticos de oxidação/redução (SILVA, 2004).

Os óxidos mistos formados pelas perovskitas tem uma importante aplicação na indústria por conta de suas características e comportamentos. Nos últimos anos, os óxidos do tipo perovskita têm sido reconhecidos como catalisadores ativos, em substituição aos metais nobres, para uma variedade de reações, uma vez que seus íons podem ser trocados por outros, que apresentam boa atividade e seletividade. A aplicação destes óxidos como catalisadores teve início em 1970 por *Meadowcroft* para redução eletroquímica de oxigênio usando (LaCoO<sub>3</sub>), e em 1972 (VOORHOEVE *et al.* 1972).

As perovskitas a base de La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF6428) apresenta-se como ótimos condutores, apresentam alta atividade catalítica e estabilidade térmica, bem como são excelentes materiais de óxidos mistos na aplicação de cátodos de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). A adição de estrôncio e ferro nos sítios A e B respectivamente tem demonstrado um aumento positivo na formação de lacunas de oxigênio na estrutura e vacâncias catiônicas (HAN; LIU; MIAO, 2007) (PETRIC; HUANG; TIETZ, 2000) (SILVA, 2004) (SOOTT *et al* 2002).

## 2.6 TERMODINÂMICA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível alcançam a produção de energia elétrica correspondente a diferença entre o cátodo e o anodo quando a célula é operada sob condição termodinamicamente reversível. Este potencial máximo é chamado potencial reversível da célula, que ocorre quando os reagentes do anodo e do cátodo são puros. Nas células a combustível a termodinâmica tem a função de prever se a reação na célula a combustível é energeticamente espontânea. Embora não haja combustão em uma célula a combustível, valor de aquecimento de hidrogênio é utilizado como uma medida de entrada de energia numa célula a combustível (LARMINIE; DICKS, 2003).

O trabalho elétrico máximo ( $W_{el}$ ) obtido por uma célula operando sobre temperatura e pressão constante é dada pela mudança de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). A equação 19 demonstra o potencial teórico de uma célula a combustível em condições normais de temperatura e pressão (O'HAYRE *et al.* 2009).

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (\text{Equação 19})$$

A libertação de energia teórica da reação global é determinada pela variação de entalpia  $\Delta H$  em uma reação global (isotérmico). O valor de aquecimento mais elevado é utilizado nos cálculos, uma vez que a maioria das células a combustível operam abaixo do ponto de ebulição da água. Sendo assim, o próximo passo é determinar a eficiência da célula a combustível de acordo com a equação 20 que representa a variação de Gibbs (BLOMEN; MUGERWA, 1993).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Equação 20})$$

Onde:  $\Delta G^\circ$  corresponde a variação da energia de Gibbs,  $\Delta H^\circ$  variação de entalpia,  $T$  é a temperatura e  $\Delta S^\circ$  variação de entropia.

As células a combustível de comportamento ideal operam de forma irreversível o que significa  $dQ = T dS$ . Assim, o trabalho elétrico ( $W_{\text{elet.}}$ ), pode ser representado de acordo com a equação 21.

$$\Delta G = -W_{\text{ELÉTRICO}} \quad (\text{Equação 21})$$

O potencial químico está relacionado com a concentração. Por tanto, alterar a concentração de espécies mudará a energia livre de Gibbs e, logo, a tensão reversível da célula a combustível. A equação de Nernst proporciona uma relação entre o potencial padrão ideal ( $E^\circ$ ) para a reação nas células o potencial de equilíbrio ideal ( $E$ ) e as pressões parciais dos reagentes e produtos.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{1}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (\text{Equação 22})$$

Onde  $E$  é o potencial em condições não padrão,  $E^0$  é o potencial padrão,  $n$  é o número de elétrons transferidos na semi-reações e  $P$  são as pressões parciais dos gases inseridos no ânodo e no cátodo.

O potencial ideal da célula reversível ocorre com o uso dos reagentes puros e diminui com o aumento de utilização de combustível e oxigênio (redução de  $P$ ). Para as células a combustível, o potencial e a eficiência correspondente são obtidos sob as condições termodinamicamente reversíveis, isto implica que não haja ocorrência rigorosa de reação contínua ou corrente elétrica de saída (LARMINIE; DICKS, 2003).

## 2.7 CINÉTICA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A direção da reação pode ser controlada através do potencial do eletrodo. Onde, energia do elétron é medida pelo nível de Fermi. A polarização de ativação representa a perda de tensão necessária para iniciar a reação, sendo assim, domina as perdas na baixa densidade da corrente, e a tensão sobrepotencial necessário para superar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície catalítica (LARMINIE; DICKS, 2003). A constante cinética para a velocidade de reação no eletrodo não é somente influenciada pelas reações no eletrodo, mas também, pelo transporte de espécies do eletrodo para o interior da solução e vice-versa. O transporte pode ocorrer por difusão, convecção e por migração (FERNANDES *et al.* 2001).

Cada etapa oferece uma barreira potencial ao processo eletroquímico, dependendo das condições do sistema, essas polarizações podem ser representadas nas seguintes etapas:

Perdas ôhmicas ( $\Omega$ ): refere-se às quedas de tensão e a resistência para o fluxo de elétrons através do material dos eletrodos e as várias interconexões. Esta queda de tensão é essencialmente proporcional à densidade de corrente.

Perdas de Ativação: são causadas pela lentidão das reações que ocorrem em a superfície dos eletrodos. Uma proporção da tensão gerada é perdida na condução a reação química que transfere os elétrons para ou a partir do eletrodo.

Transporte de massa ou de concentração perdas: resultam da alteração na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos e como o combustível é utilizado. Esse tipo de irreversibilidade também é chamado de perda por concentração. Uma vez que ocorre a redução na concentração que é resultado de uma falha para o transporte de reagente para a superfície do eletrodo.

Cruzamento de combustível e as correntes internas: estas perdas de energia são resultados da perda de combustível que passa através do eletrólito, e, em menor grau, a partir

de elétrons por condução através do eletrólito. No entanto, certa quantidade de combustível e de fluxo elétrons por difusão será sempre possibilitado (LARMINIE; DICKS, 2003) (TICIANELLI; GONSALEZ, 2005).

A densidade de corrente pode ser expressa pela equação de Butler-Volmer (equação 23) e é muitas vezes usado como uma alternativa equivalente à equação de Tafel.

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(-\frac{n_e F \eta_{at}}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{n_e F \eta_{at}}{2RT}\right) \right\} (A/m^2) \quad (\text{Equação 23})$$

Onde J representa densidade de corrente a corrente,  $\eta$  é a sobretensão (diferença de potencial entre o estado de não-equilíbrio e o de equilíbrio), n é o número de elétrons por mol envolvidos no processo.

A densidade de corrente de troca para o cátodo ( $J_0$ ) e para o anodo podem ser demonstradas pela rapidez do eletrodo em realizar a reação eletroquímica e apresenta-se também em função da microestrutura do eletrodo e das condições operacionais da célula a combustível (AQUINO, 2012) (LARMINIE; DICKS, 2003).

### 3 MÉTODOS DE SÍNTESES

#### 3.1 MÉTODO DE COMBUSTÃO

O pesquisador e químico J. J. Berzelius em 1825, efetuou pela primeira vez reações envolvendo reações em altíssima temperatura de síntese (CORREIA FILHO, 2009). No método de combustão, a ureia e a glicina são os combustíveis mais utilizados. O fato se dá porque tanto a glicina quanto a ureia podem formar complexos estáveis com os íons metálicos para aumentar a solubilidade e evitar a precipitação seletiva dos íons metálicos durante a remoção da água. Os óxidos resultantes da reação são na maioria das vezes compostos por partículas finas da estequiometria desejada ligados em conjunto a uma rede. O método de combustão produz óxidos de boa homogeneidade, curto tempo de síntese, praticidade, eficiência e fácil reprodução. Entretanto, tende a formar aglomerados durante o processo de síntese, temperatura elevada de calcinação, baixa área de superfície e pouca sinterização do produto químico (BANSAL; ZHONG, 2006) (GOMES FILHO, *et al* 2011) (SHAO, Z; ZHOU; ZHU, 2012).

Para fazer uso do método de combustão inicialmente prepara-se uma solução de nitratos e acetato metálicos, acrescenta-se o combustível desejado (ureia ou glicina), na maioria das vezes se faz opção pela ureia como combustível por conta da reação exotérmica ser de fácil controle e não explosiva, resultando apenas na formação de chamas com temperaturas levadas. Os nitratos metálicos reagem com o combustível, que por sua vez atua como redutor na reação, resultando em um pó óxido cristalino, fino e livre de umidade. (BARROS, 2009) (SOUSA, *et al.* 1999).

Atualmente muitas pesquisas também vêm fazendo uso do método de combustão assistido por microondas, onde o calor para ignição é fornecido por aquecimento em microondas, dispensando assim, o uso de placas aquecedoras e muflas adotadas no método convencional. As principais vantagens desse método de combustão assistida por microondas são por conta do baixo tempo necessário para alcançar a temperatura de ignição, maior controle da síntese, calor gerado dentro da própria amostra e a uniformidade na distribuição da temperatura na amostra, que nesse caso passa a ser gerada dentro da solução precursora (BARROS, 2009) (GANESH, *et al.* 2005).

### **3.2 MÉTODO HIDROTÉRMAL**

O método de síntese hidrotérmal trata-se de um processo de síntese de materiais cerâmicos que faz uso de água pressurizada para obter material precipitado anidro e pós cerâmicos cristalizados. Esse processo é capaz de obter materiais cerâmicos aglomerados livres (DIKMEN; SHUK; GREENBLATT; GOCMEZ, 2008) (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012). A síntese hidrotérmica ocorre em meio aquoso, com pH controlado, fazendo uso de mineralizadores, na faixa de temperatura entre 100 e 600 °C e sob condições de altas pressões (BARROS, 2009). Na preparação da síntese as amostras são preparadas em meio aquoso de solução de acetato. Em seguida, adiciona lentamente água destilada ou etanol em temperatura de 26 °C, sob agitação constante até ocorrer a dissolução total. Após 10 minutos em agitação adiciona-se a solução alcalina de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio com a finalidade de se obter uma suspensão. Parte de uma alíquota de aproximadamente 1 mL é transferida para um reator de Teflon<sup>®</sup> sendo hermeticamente fechado e em seguida levado ao microondas. O Teflon<sup>®</sup> e o microondas tem a função de fornecer a energia necessária para se obter o precipitado (OLIVEIRA, 2009).

### 3.3 MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel começa a partir de precursores moleculares e forma óxidos através de reações de polimerização inorgânicos. O método de síntese sol-gel apresenta importantes vantagens, entre elas: pureza elevada das fases, elevada atividade de superfície dos pós resultantes e uma ótima homogeneidade (CÉLÉRIER, *et al.* 2006) (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

O método sol-gel é bastante difundido para obtenção de materiais amorfos e estruturalmente ordenado. O método de síntese sol-gel teve sua primeira citação em 1846 quando Ebelmen por acidente obteve sílica gel por meio da interação de sílica na forma ácida e umidade do ar. A Schott Glass tem aplicado o método sol-gel desde a década de 30 para produção de filmes óxidos com propriedades ópticas e/ou protetoras. Atualmente, estes processos passaram a ser usados em diversas áreas. As principais vantagens e características desse método são: materiais de alta pureza, distribuição de tamanhos e volumes de poros adequados, pode variar a homogeneidade em nível molecular, habilidade para preparar amostras em baixas temperaturas, facilidade para introduzir vários componentes em uma única etapa, produzir amostras com diferentes formas físicas (CESQUINI, 2004) (GEFFCKEN; BERGER, 1939). O tempo na qual a solução ganha aspecto semelhante a solidificação é chamado de ponto de gel. A solução pode ser colocada em moldes antes de atingir o aspecto de gel (BARROS, 2009).

Para a síntese pelo método sol-gel os nitratos são dissolvidos numa mistura de etanol e ácido acético, para se obter uma solução incolor. Adiciona-se tetraetil ortosilicato à solução em constante agitação a 90 °C, onde a solução ganha aspecto de gel branco rígido. Para decomposição dos géis secos eleva-se a temperatura de 600 °C. Estas diferentes etapas também estão associadas a eliminação de água e decomposição da matéria orgânica. Em seguida, todos os géis são tratados com calor a 600 °C durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>. Os pós-amorfos obtidos são então novamente calcinados a temperatura de 1000 °C (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

### 3.4 MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO

É um dos métodos mais utilizados para a separação de um precursor a partir de uma solução. O método de co-precipitação trata-se de uma síntese promissora por ser um processo de via química e fácil. A síntese por co-precipitação tende a formar materiais menos aglomerados de pós óxidos (FU; WEN; LU, 2008) (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

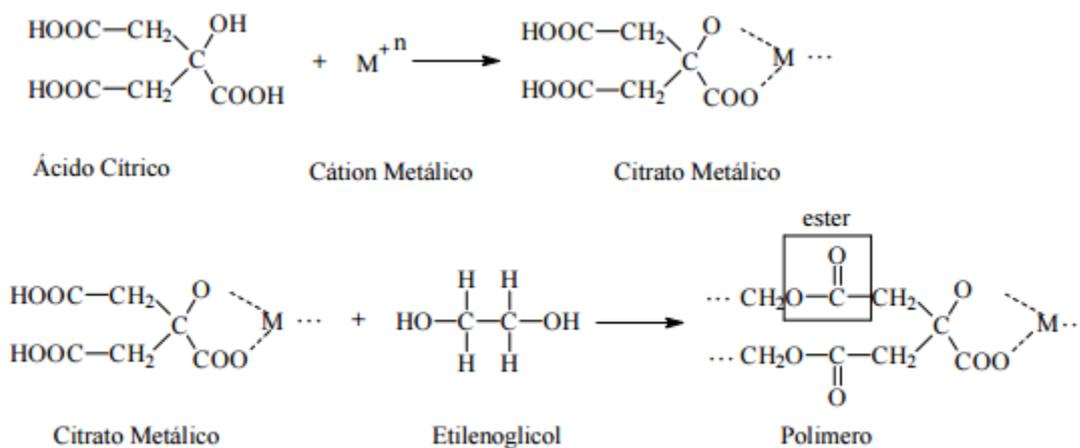
Para as sínteses por co-precipitação são preparados inicialmente as soluções aquosas de nitratos em água destilada. Em seguida, acrescenta-se, sob agitação constante, a temperatura de 26 °C, a solução alcalina com a finalidade de formar material precipitado. Esse material resultante deve ser tratado a um pH controlado, por 24 horas e centrifugado a 3000 rpm durante 5 minutos. Na sequência, deve ser lavado com água destilada, a fim de remover quaisquer resíduos de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NaOH}$  e nitritos residuais. Posteriormente, o precursor é seco a 80 °C durante 24 horas em estufa. Com o material seco e feito o processo de pulverização em pilão e almofariz e peneirado. Os precursores peneirados são calcinados as temperaturas desejadas para estudo. O método de co-precipitação tem como vantagens a maior homogeneidade dos cátions (ZHANG, *et al.* 2015) (ZENG, 2015).

### 3.5 PECHINI TRADICIONAL

O método PECHINI também é conhecido no meio acadêmico como *método dos precursores poliméricos*. Foi desenvolvido por Maggio P. Pechini, em 1967, mas foi popularizado por H. Anderson, em 1970 que inicialmente aplicou o método para fabricar pós de perovskitas. O método convencional de síntese utiliza no processo de fabricação de óxidos ou materiais cerâmicos com propriedades dielétricas a calcinação de uma mistura reagente de óxidos metálicos e carbonatos em proporções definidas, produzindo pós-cerâmicos de alta pureza e filmes finos (LESSING, 1989) (PECHINI, 1967).

O método PECHINI tradicional tem como objetivo a formação de uma resina de poliéster formada por cadeias moleculares macro enroladas aleatoriamente em que os íons metálicos podem ser distribuídos uniformemente. Os íons metálicos com exceção dos cátions monovalentes formam complexos de quelatos de alta estabilidade com ácido cítrico (AQUINO, 2012) (KAKIHANA, 1996). A estabilidade do íon complexo metal-citrato ocorre por causa da forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo um grupo hidroxil e dois grupos carboxílicos, de acordo com a Figura 06. Durante a pirólise os

precursores poliméricos são combinados quimicamente de forma a produzir compostos estequiometricamente desejados (SANTOS, 2002).



**Figura 6.** Reações envolvidas no método PECHINI (precursores poliméricos)

Fonte: (SANTOS, 2002)

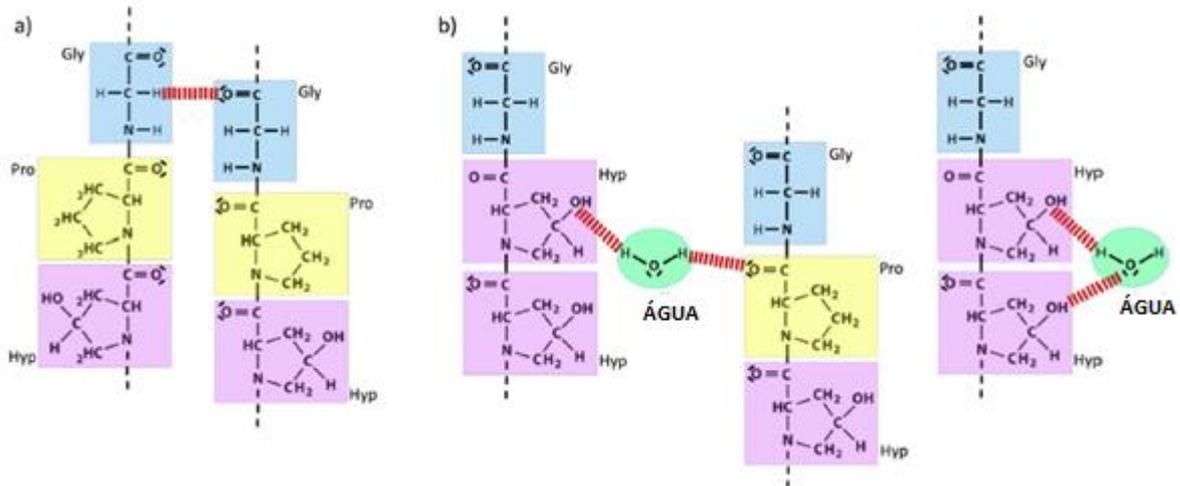
Na síntese os nitratos são adicionados sob constante agitação ao ácido cítrico, em seguida acrescenta-se o etilenoglicol, até a formação da resina precursora. É realizado um tratamento térmico a 350 °C por 2 horas, com a finalidade de remover água, o material é macerado em almofariz e pistilo para em seguida passar por uma segunda calcinação por quatro horas (PECHINI, 1967).

### 3.6 MÉTODO PECHINI MODIFICADO

A síntese dos precursores poliméricos modificados ou simplesmente PECHINI modificado, consiste na substituição do ácido cítrico (agente quelante) e o etilenoglicol (agente polimerizante), por gelatina comercial sem sabor como direcionador da reação. O que torna o processo de síntese mais simples e com baixo custo (AQUINO, 2012) (MAIA, 2005).

A gelatina caracteriza-se como polímero natural formado pela mistura de polipeptídios de alta massa molecular, formado pela hidrólise controlada de fibras de colágeno. O colágeno natural trata-se de uma escleroproteína que compreende mais de 1050 aminoácidos (AQUINO, 2012) (MAIA, 2005). Mais de 50% da gelatina obtida industrialmente é produzida a partir da pele de porco, sendo constituída principalmente de colágeno extraído por banhos ácidos e tratamento térmico. A gelatina possui baixas taxas de dissolução por causa de sua tendência em formar ligações cruzadas nas cadeias de colágeno sob condições específicas. As

moléculas de água formam ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) entre a hidroxila e os grupos de dois resíduos de hidroxiprolina ou entre o grupo de hidroxiprolina e o grupo da gelatina e o oxigênio presente na cadeia principal como mostra a Figura 07 (DUCONSEILLE, A. *et al.* 2014).



**Figura 7.** a) Exemplo de ligação de hidrogênio (linha tracejada) nas cadeias de gelatina b) ligação de hidrogênio entre as cadeias de gelatina e as moléculas de água.

Fonte adaptada: (DUCONSEILLE, A. *et al.* 2014).

Os resultados obtidos demonstram que a gelatina, através de seus grupos carboxilato e amina, é um modelo eficaz para ser utilizada na síntese de pós cerâmicos, tendo em conta que é um quelante e agente de íons metálicos de polimerização (AQUINO, *et al.* 2012).

#### 4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O método de difração de raios X (DRX) foi descoberto em 1912, por Von Laue, desde então vem fornecendo informações importantes para a indústria e a ciência. Os estudos em difração de raios X levam a uma melhor compreensão das propriedades dos materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos, determinando principalmente a estrutura cristalina de modo qualitativo e quantitativo das amostras sólidas, pois, cada substância sólida possui um padrão único de difração (HOLLER, 2009).

As amostras geralmente são colocadas em um porta-amostras, trituradas até a obtenção de um pó fino e homogêneo, de forma que um número elevado de minúsculos cristais sejam orientados em todas as possíveis direções, com a finalidade que os feixes de raios X possam atravessar o material. Esses raios X interagem com os átomos presentes na amostra, ocasionando o fenômeno de difração, atendendo a lei de Bragg (equação 26) que estabelece a

relação entre os ângulos de difração e a distância entre os planos que originaram. O padrão de difração é então registrado pela varredura automática, semelhante a um espectro de emissão ou absorção. Normalmente, os porta-amostras são confeccionados de materiais a base de alumínio, Bakelite, bronze, Lucite ou vidro (ALBERS, *et al.* 2002) (HOLLER, 2009).

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (\text{Equação 26})$$

Onde:  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração.

A técnica de difração de raios X (DRX) foi aplicada no trabalho com o objetivo de confirmar a formação da estrutura perovskita e identificar a presença de outros compostos. A difração de raios X (DRX) refere-se a uma das principais técnicas de caracterização da microestrutura dos materiais cristalinos. No processo de caracterização foi aplicada radiação  $K\alpha$  do cobre (1,54 Å), obtida por tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2 °.min<sup>-1</sup> e passo de 0,02 °. Os ângulos de difração ( $2\theta$ ) foram escaneados numa faixa que varia entre 10 e 80 °. Foi utilizado o programa X'pert HighScore Plus para caracterização dos compostos com base na comparação de dados JCPDS (*International Center of Diffraction Data*), em difratômetro de raio X da marca Bruker D2 Phaser.

#### 4.1 MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD

O método de refinamento Rietveld foi desenvolvido por H. M. Rietveld na década de 60, contudo, considera-se que seu primeiro trabalho pelo método foi em 1969. Primeiramente, o método foi criado para difração de nêutrons, em seguida adaptado para difração de raio X. A partir do ano de 1977, a técnica começa a ser usada no estudo de estruturas cristalinas. O método consiste em uma técnica de refinamento que realiza ajustes em um padrão de difração da amostra a ser obtida em um processo de varredura. O método de refinamento ocorre de forma simultânea com outros fatores instrumentais e com parâmetros de rede, tamanho de cristalito, posições atômicas, parâmetros de ocupação de sítios, entre outros (AQUINO, 2012) (CHIBA, 2010).

O resultado é considerado satisfatório quando fornece um difratograma de raios X calculado o mais próximo possível do observado, ou seja, fornecendo um baixo índice de  $R_{wp}$

de acordo com a equação 27 (PAULUK, 2008) (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000).

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (\text{Equação 27})$$

Onde:  $w_i$  é o peso atribuído ao  $i$  ponto durante o refinamento ( $w_i = 1/y_{io}$ ).

As principais vantagens apresentadas pelo método Rietveld são: Avaliar precisamente os parâmetros de rede, mesmo sobre superposições de picos no difratograma, permitir o refinamento dos parâmetros de deslocamento anisotrópicos e isotrópicos dos átomos, realizar a análise quantitativa das fases presentes na amostra sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, permite a determinação do tamanho do cristalito, considera a orientação preferencial de diferentes planos (h k l), determina a relação estequiométrica dos componentes do material (OLIVEIRA *et al.* 1998).

## 5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Espectroscopia de impedância (EI) é um método relativamente novo e poderoso de caracterizar muitas das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces. Estes métodos envolvem a aplicação de uma perturbação, que pode ser do potencial aplicado, da corrente aplicada ou em eletrodos hidrodinâmicos da velocidade de convecção (BRETT; BRETT, 1993) A espectroscopia de impedância vem sendo aplicada na investigação da dinâmica de cargas fixas ou móvel de massa e as regiões interfaciais de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, eletrônicos iônicos, e mesmo misturados a isoladores (dielétricos). Consistindo em uma aplicação de um potencial alternado de baixa amplitude (normalmente entre 2 e 10 mV) (VARGAS, 2012). A técnica é responsável por medições elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo e/ou materiais de eletrólitos, sendo assim normalmente feitas com células de dois eletrodos idênticas aplicada às faces de uma amostra sob a forma de um cilindro circular ou paralelepípedo retangular (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A intercepção do arco de impedância com o eixo real a altas frequências corresponde ao da resistência ôhmica à célula, que inclui a resistência do eletrólito, a interface

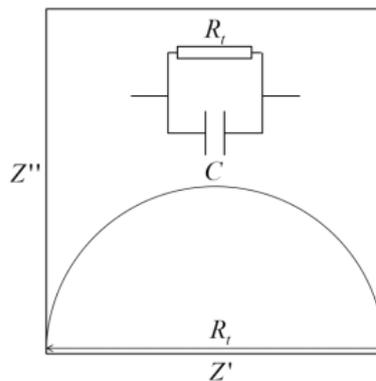
eletrodo/eletrólito e do cabo. Enquanto que, o primeiro arco a baixas frequências relaciona-se com a resistência total da célula. A resistência de polarização interfacial ( $R$ ) pode ser determinada subtraindo a intercepção de baixa frequência pela intercepção de alta frequência. Resistências baixas de polarização as interfaces eletrodo/eletrólitos oferece uma elevada atividade catalítica (QIANG, *et al* 2007). A impedância experimental é sempre obtida como o resultado de uma resistência e uma capacitância em série (BRETT; BRETT, 1993).

A impedância é representada em termos de magnitude ( $Z_0$ ) em um ângulo de fase ( $\phi$ ), na qual se representa em termos de coordenada cartesiana em função da frequência angular ( $Z_w$ ), a magnitude da corrente resultante e a variação no ângulo de fase  $\phi$  são medidas em função da frequência, variando entre  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$  Hz dependendo do material, de acordo com a equação 24 demonstrada (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005) (VARGAS, 2012).

$$Z_w = R_e Z + jlmZ \quad (\text{Equação 24})$$

De acordo com o diagrama de Argand (Figura 08) a impedância pode ser representada como um número complexo de componente real,  $Z'$ , e componente imaginária,  $Z''$ , seguindo a equação 25 abaixo:

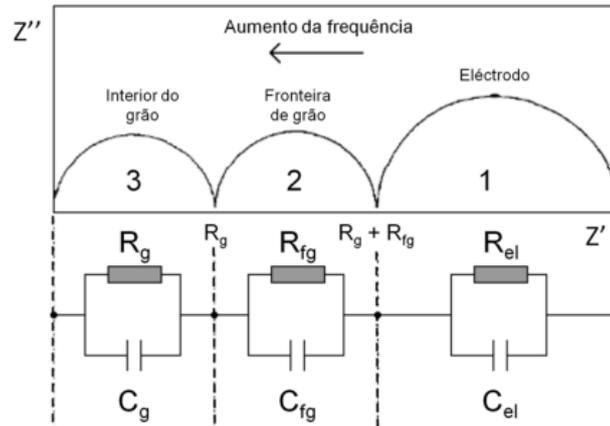
$$Z_{(\omega)} = Z'_{(\omega)} + iZ''_{(\omega)} \quad (\text{Equação 25})$$



**Figura 8.** Diagrama de Argand de um circuito elétrico equivalente.

Fonte: (PEREIRA, 2011)

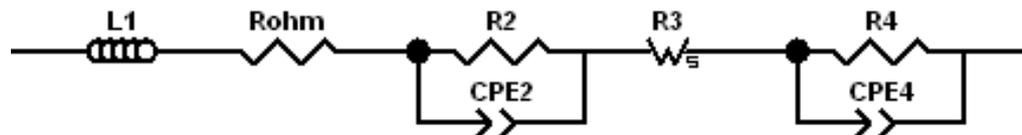
Na maioria das vezes, os sólidos policristalinos proporcionam três comportamentos distintos em função da gama de frequências exploradas (fronteira de grão, interior do grão e eletrodo), correspondendo a distintos fenômenos de polarização dominantes (Figura 09).



**Figura 9.** Representação genérica de um espectro de impedância com as respostas ideais de cada zona da célula eletroquímica, cujo comportamento é descrito pelos circuitos elétricos equivalentes associados.

Fonte: (PEREIRA, 2011)

Os três semicírculos são representados por um circuito elétrico em série constituído por três elementos de fase constante em paralelo com uma resistência como pode ser observado na Figura 10 (AQUINO, 2012).



**Figura 10.** Representação de um circuito em série equivalente a um diagrama de impedância com três semicírculos.

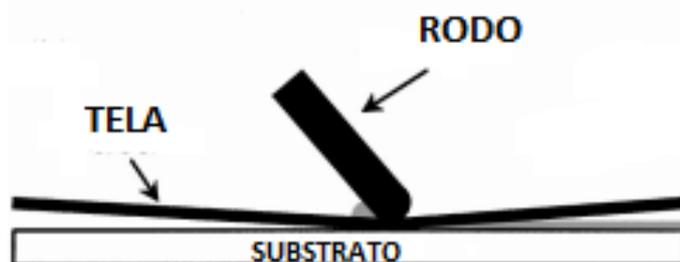
Fonte: Programa Zview 3.0, Solartron Analytical.

Dessa forma, torna-se possível identificar a contribuição resistiva associada a contribuição de processos capacitivos, associados aos fenômenos de polarização, deslocação das espécies iônicas e a acumulação de espécies iônicas em zonas diferentes da amostra. Essa comparação é feita entre um circuito elétrico e uma célula eletroquímica equivalente que contém combinações de resistências e capacitâncias. A impedância é o fator de proporcionalidade entre a corrente e o potencial. Existem três tipos de técnicas para obter a detecção e medir a impedância dos materiais: *Ponte de corrente alternada* que usam o princípio do equilíbrio entre a célula eletroquímica e uma impedância variável, *Métodos*

*diretos* se o sinal aplicado é transmitido a um registrador ou a um oscilador e registrado contra o sinal de resposta e *Detectores sensíveis a fases e analisadores de função de transferência*. Os detectores comparam o sinal aplicado ao sistema com a resposta, dando a diferença de fase e a razão das amplitudes (BRETT; BRETT, 1993).

## 6 “SCREEN-PRINTING”

A técnica de “Screen-Printing” consiste em um processo de impressão por uso de tela que na maioria das vezes é fabricada de nylon<sup>®</sup> e um rodo que pode ser utilizada por possuir como vantagens o baixo custo, aplicação rápida e praticidade na deposição de filmes finos sobre grandes e pequenas áreas. A tela tem a função de realizar a dosagem da pasta para que ocorra uma distribuição uniforme sobre toda área desejada (Figura 11). A filtragem se dá pela passagem da pasta através dos espaços que existe entre os fios do tecido sob ação da pressão exercida pelo rodo (AQUINO, 2012) (SHAHEEN, *et al.* 2001).



**Figura 11.** Técnica de Screen-Printing

Fonte adaptada: (SHAHEEN, *et al.* 2001)

Usando a técnica de “Screen-Printing”, os dispositivos podem facilmente ser aplicados sobre o mesmo substrato, a fim de aperfeiçoar a qualidade do material (SHAHEEN, *et al.* 2001). O filme depositado sobre o substrato deve apresentar uma aderência estável. Essa aderência depende bastante da rugosidade do substrato e do método de limpeza. Entretanto, uma rugosidade excessiva pode ocasionar defeitos de aderência. Pode-se verificar a aderência por meio do uso de fita adesiva sobre a superfície do filme fino. Que ao se remover deve permanecer sobre o substrato intacto (AQUINO, 2012).

O tratamento térmico aplicado na formação dos filmes finos tem influencia sobre as propriedades elétricas, estruturais e na composição das fases dos filmes catódicos. A atmosfera para esse tratamento pode ser hidrogênio, argônio, ar ou simplesmente a vácuo. As propriedades dos filmes catódicos estão diretamente relacionadas às condições de deposição e dos tratamentos térmicos empregados (AQUINO, 2012) (CHAROJROCHKUL; CHOY; STEELE, 2004).

## 7 METODOLOGIA

Os óxidos cerâmicos aplicação em cátodos à base de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  compósito com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  compósito com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  e impregnado com  $\text{PrO}_x$  foram preparados partindo dos reagentes descritos na Tabela 2, cujo processo de síntese aplicado para o cátodo puro foi o dos precursores poliméricos modificados (método Pechini modificado). O método dos precursores poliméricos modificados possui a vantagem de ser de baixo custo e com tempo de síntese reduzido, já que, consiste na substituição do etilenoglicol e do ácido cítrico, por gelatina comercial (PECHINI, 1967).

Para o eletrólito  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  foi realizado o processo de síntese dos precursores poliméricos tradicional, também conhecido como método Pechini. Uma visão geral do procedimento experimental neste trabalho pode ser observada nos fluxogramas das Figuras 12 e 13. O procedimento experimental está dividido em duas partes: Síntese do catodo baseado na estrutura da perovskita e na síntese do eletrólito à base de cério dopado com gadolínio.

Tabela 02. Lista de reagentes utilizados nas sínteses.

REAGENTES	ORIGEM	PUREZA
<b>Nitrato de Cobalto hexa-hidratado</b>	Aldrich Chem	99%
<b>Nitrato de Estrôncio</b>	Aldrich Chem	99%
<b>Nitrato de Ferro III nona-hidratado</b>	Aldrich Chem	99%
<b>Nitrato de Lantânio</b>	Aldrich Chem	99%
<b>Nitrato de Céria</b>	Reacton	99%
<b>Nitrato de Gadolínio</b>	Aldrich Chem	99%
<b>Óxido de Praseodímio III</b>	Sigma-Aldrich	99%
<b>Ácido Cítrico</b>	Synth	99%
<b>Etilenoglicol</b>	Vetec	99,5%
<b>Gelatina</b>	Comercial	-

A Tabela 03 demonstra as fórmulas moleculares dos compostos em estruturas de perovskitas e fluoritas.

Tabela 03 Compostos de estruturas de perovskitas e fluorita sintetizados de pelo método Pechini.

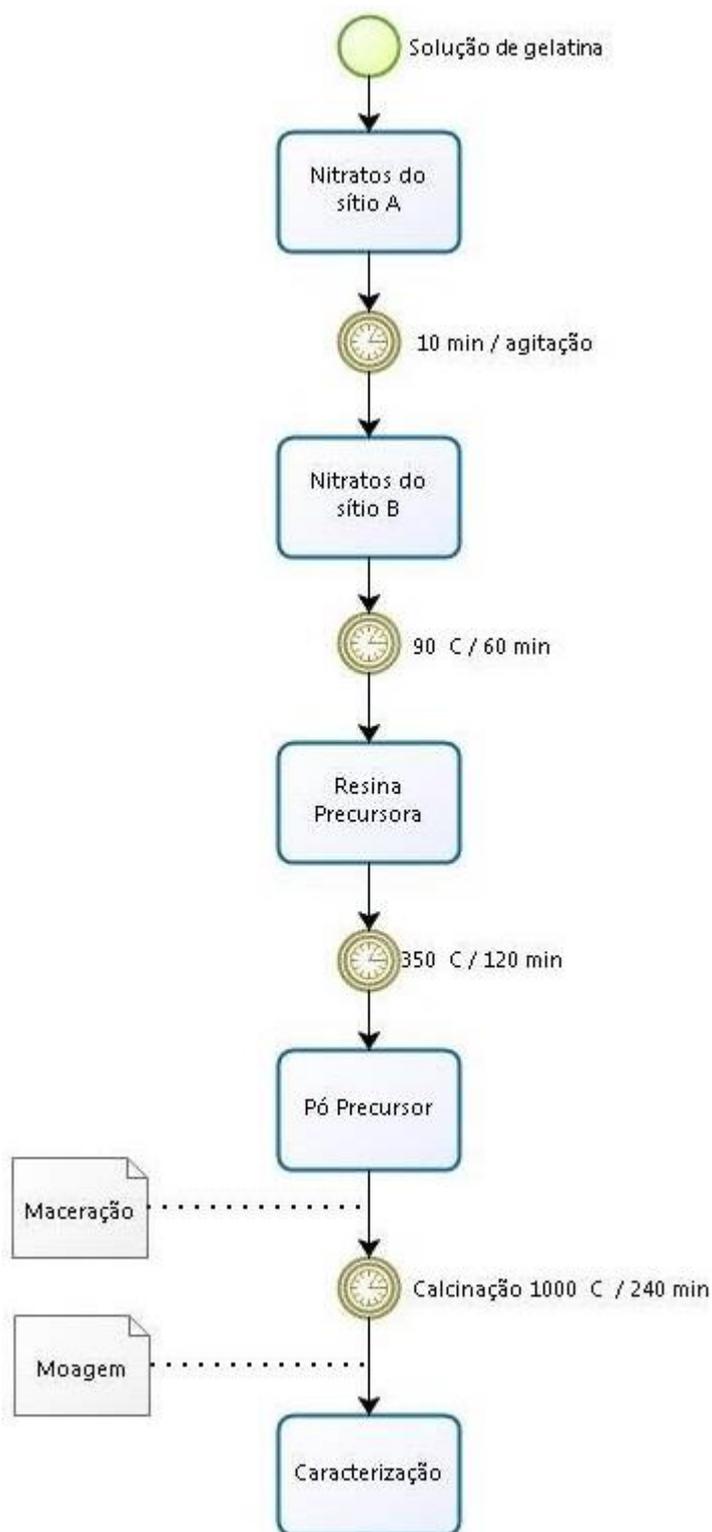
<b>FÓRMULA MOLECULAR</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>SIGLA</b>
	Cobaltita de Lantânio	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Dopada com Estrôncio e Ferro	LSCF6428
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Céria dopada com gadolínio	CGO
$\text{PrO}_x$	Óxido de Praseodímio	-

### 7.1 SÍNTESE DO CÁTODO DE $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428)

A Figura 12 representa o fluxograma da síntese do LSCF6428, pelo método Pechini modificado. A síntese se inicia com a preparação de uma solução aquosa de gelatina comercial aquecida a 70°C por 5 minutos. Em seguida acrescentam-se os nitratos com os elementos catiônicos presentes no sítio A (ex.: La e Sr). Após um período de aproximadamente 10 minutos sobre constante agitação adiciona-se os nitratos com os elementos catiônicos que ocuparam o sítio B (ex.: Fe e Co). Finalmente a solução contendo os cátions de interesse é agitada a 90°C por 60 minutos, a fim de eliminar o excesso de água e formar a resina polimérica.

Com a obtenção da resina polimérica foram realizados os seguintes tratamentos térmicos: um tratamento térmico de 350 °C por um tempo de 120 minutos com o objetivo de eliminar a matéria orgânica e uma possível quantidade de água residual. Após isso, o material obtido passou por um processo de maceração com a proposta de obter partículas finas e reduzidas. Com o material LSCF6428 macerado, ocorrerá a segunda calcinação a 1000 °C por um período de 240 minutos, obtendo assim o material final.

Ao final, com a síntese concluída o pó de LSCF6428 passou por processo de moagem por 300 minutos, para obtenção de partículas homogêneas.

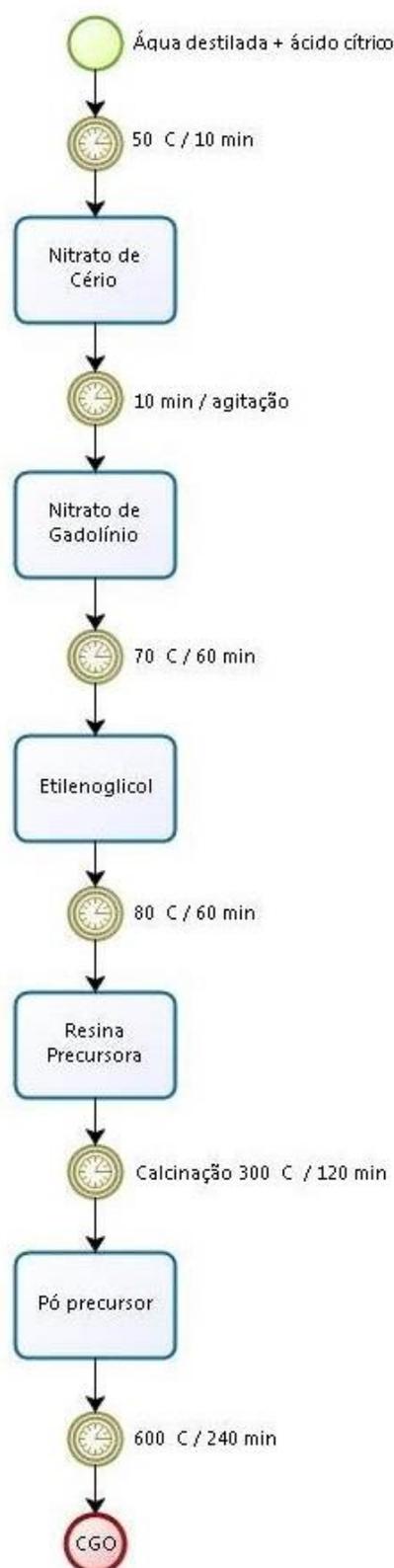


**Figura 12.** Fluxograma da síntese do  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

## 7.2 SÍNTESE DO $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . (CGO) PARA CÁTODO COMPOSITO

Na síntese do  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . (CGO) foi utilizado o método dos precursores poliméricos tradicional, também conhecido como método Pechini tradicional. Em um agitador magnético, primeiramente, são misturados água destilada (50 ml) e o ácido cítrico (7,77 g), mantendo a temperatura de 50 °C durante 10 minutos, até a total dissolução do ácido cítrico. Posteriormente acrescenta-se à solução os nitrato de cério (4,51g) e nitrato de gadolínio (0,52 g), para formação dos respectivos quelatos (ou citratos metálicos). Os nitratos são acrescentados em intervalos de 60 minutos, mantendo-se a temperatura reacional entre 65 e 70 °C.

Na última etapa do procedimento de síntese adiciona-se o etilenoglicol (5,182 g), um poliálcool responsável pela reação de poliesterificação que transforma a solução homogênea em uma resina polimérica contendo os cátions metálicos de  $\text{Ce}^{+3}$  e  $\text{Gd}^{+3}$ . A obtenção da resina polimérica ocorre no intervalo de temperatura entre 75 e 80 °C. As quantidades determinadas foram para a obtenção de 2,00 gramas de pó. No fluxograma representado na Figura 13 observa-se o passo a passo da síntese do CGO.

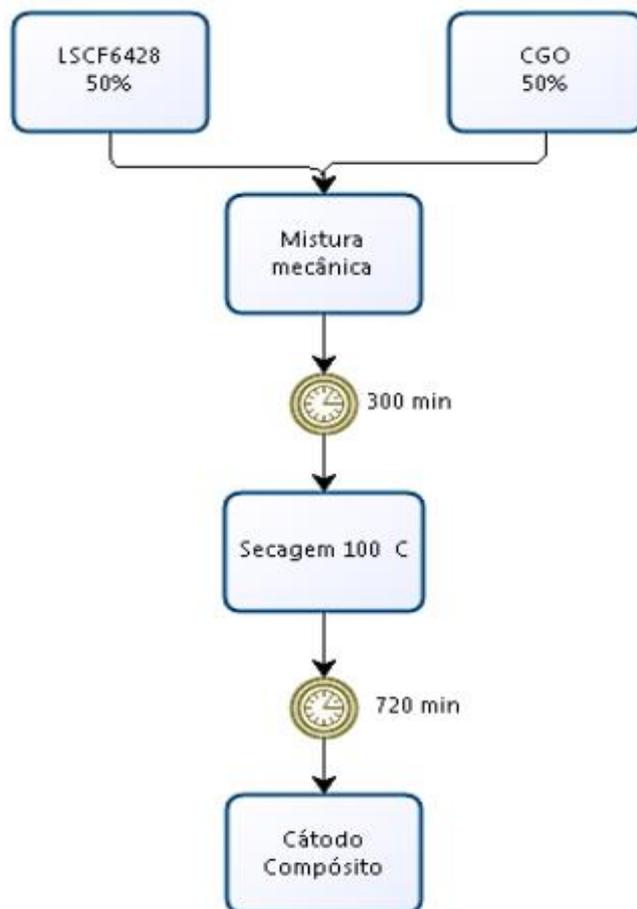


**Figura 13.** Síntese do  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO), pelo método Pechini tradicional.

### 7.3 SÍNTESE DO CÁTODO COMPOSITO DE $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . (LSCF6428/CGO) e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ impregnado com $\text{PrO}_x$

Na síntese de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  /  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . (LSCF6428/CGO) foi adotada a rota de mistura de sólidos por processo mecânico. A mistura ocorreu em moinho planetário por 300 minutos em meio orgânico (álcool isopropílico) na proporção constituída de 50 % de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  para 50 % de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  em massa. Em seguida a secagem ocorreu em estufa a 100 °C por 12 horas.

O pó cerâmico obtido pelo processo de mistura mecânica de sólidos apresentou cor acinzentada, devido às cores do LSCF6428 (coloração preta) e do CGO (coloração branca). A Figura 14 representa o fluxograma referente à obtenção do cátodo compósito de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  /  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . (LSCF6428/CGO).



**Figura 14.** Síntese de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  /  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  pelo método de mistura de sólidos

O  $\text{PrO}_x$  a 0,35 M foi acrescentado à amostra por meio de uma micropipeta volumétrica, com gotas no volume de 0,1  $\mu\text{L}$  e calcinado a 800 °C por 120 minutos.

#### 7.4 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES “PROCESSO SCREEN-PRINTING”

Para deposição dos filmes finos foi adotado o método de “screen-printing”, fazendo uso de uma tela de nylon<sup>®</sup> esticada e fixada em armação de madeira. O filme serigráfico foi preparado para os três materiais: LSCF6428, LSCF6428 compósito com CGO e LSCF6428 compósito com CGO e impregnado com  $\text{PrO}_x$ , a partir da preparação de 0,1 g do pó do material catódico em 1 mL de um veículo serigráfico comercial, onde foi homogeneizado manualmente por aproximadamente cinco minutos em um pequeno frasco de plástico com tampa.

O filme fino é forçado através da abertura no molde da tela, entrando em contato com o eletrólito quando o mesmo transfixa as aberturas da tela de nylon<sup>®</sup> (Figura 15). Posteriormente, a deposição do filme fino de LSCF6428/ CGO ocorreu a codopagem com  $\text{PrO}_x$  a uma concentração de 0,35 mols/L por meio de uma micropipeta com controle de volume de 0,1  $\mu\text{m}$ . A proporção em massa de LSCF6428 para CGO foi de 1:1.

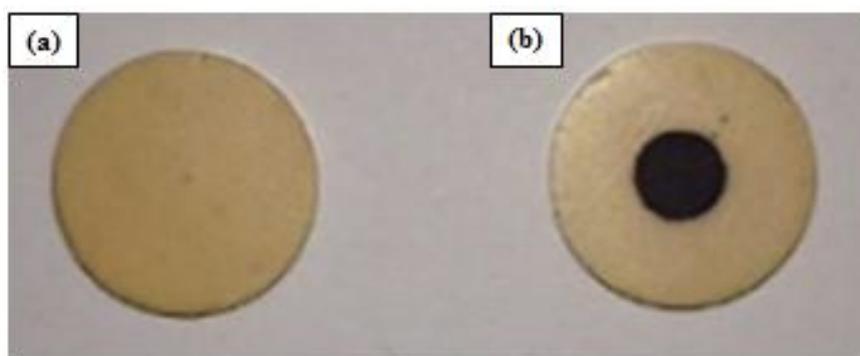
A preparação das pastilhas do eletrólito  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  comercial, ocorreu por meio de prensagem uniaxial. Feito isso, foi realizado um tratamento térmico a 1150 °C por 240 minutos e lavagem em ultrassom por alguns minutos.



**Figura 15.** Tela para processo de “Screen Printing”

## 7.5 FABRICAÇÃO DA SEMI-CÉLULA OU CÉLULA SIMÉTRICA (CÁTODO / ELETRÓLITO / CÁTODO)

Os filmes catódicos de LSCF6428, LSCF6428/CGO e LSCF6428/CGO/0,35M PrO<sub>x</sub> foram serigrafados pelo método screen-printing em ambos os lados do eletrólito de CGO (Figura 16). Após, a confecção das células simétrica foi feito o tratamento térmico a 1150 °C por 240 minutos para as pastilhas de LSCF6428 e LSCF6428/CGO. Para as pastilhas de LSCF6428/CGO/ 0,35M de PrO<sub>x</sub> foi feito um segundo tratamento térmico a 800°C por 120 minutos após o acréscimo do PrO<sub>x</sub>.



**Figura 16.** a) Pastilha de eletrólito sem deposição do cátodo b)Semi-célula de cátodo / eletrólito / cátodo.

## 7.6 MOAGEM

Os pós de óxidos de perovskitas calcinados a 1000 °C por 4 horas foram submetidos a um processo de moagem com o objetivo de obter pós com composição uniforme, desaglomeração. A moagem foi realizada em moinho planetário do tipo CT – 242 da fabricante Servitech por um período de 300 minutos, utilizando como meio de moagem bolas de zircônia-céria e álcool isopropílico. A proporção de peso em massa de bolas de zircônia-céria para os pós de LSCF6428 foi de aproximadamente 1:1.

Posteriormente a moagem, os pós de LSCF6428 foram submetidos à secagem rápida em estufa a 110 °C para completa vaporização do álcool isopropílico, e por fim, o pó foi novamente submetido à maceração em almofariz e ao final peneirado.

## 7.7 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Na determinação da distribuição dos tamanhos de grão do pós catódicos foi utilizado-se um granulômetro com espelhamento a laser da marca Cilas modelo 1090. Os pós de LSCF6428 foram previamente dispersos em água no processamento da análise.

## 7.8 ANÁLISE TÉRMICA

Na análise termogravimétrica foi utilizada uma balança termogravimétrica do modelo Shimadzu DTG – 60h, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg. A razão de aquecimento programável de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a vazão máxima do gás de arraste foi de  $100\text{ mL min}^{-1}$  e faixa de temperatura de 25 até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 7.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases e estruturas cristalinas formadas no catalizadores. Foi utilizado um difratômetro de raios x da marca *Bruker D2 Phaser*, que opera com radiação CuK $\alpha$  a 30 kV e 30 mA. As medidas foram obtidas na faixa 2 theta de 10 a  $80^{\circ}$  em passos de  $0,02^{\circ}$  e tempo de passo de 0,5 segundos em temperatura ambiente. As posições e as intensidades dos picos observados foram comparados com os dados fornecidos pelas fichas JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*) contidas na base de dados do ICDD (*International Center for diffraction Data*) versão 2003, permitido, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas. A quantificação das fases cristalinas, assim como o cálculo do tamanho do cristalino foram estimados através do método de refinamento Rietveld, com o auxílio do programa Maud, versão 2.33.

## 7.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As morfologias dos catalizadores, bem como a dispersão das fases ativas sobre o suporte, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram depositadas em uma fita de carbono e, em seguida, metalizadas com ouro para se obter condutividade elétrica o suficiente para evitar acúmulo de elétrons na superfície da amostra, o que causa efeitos negativos na qualidade das

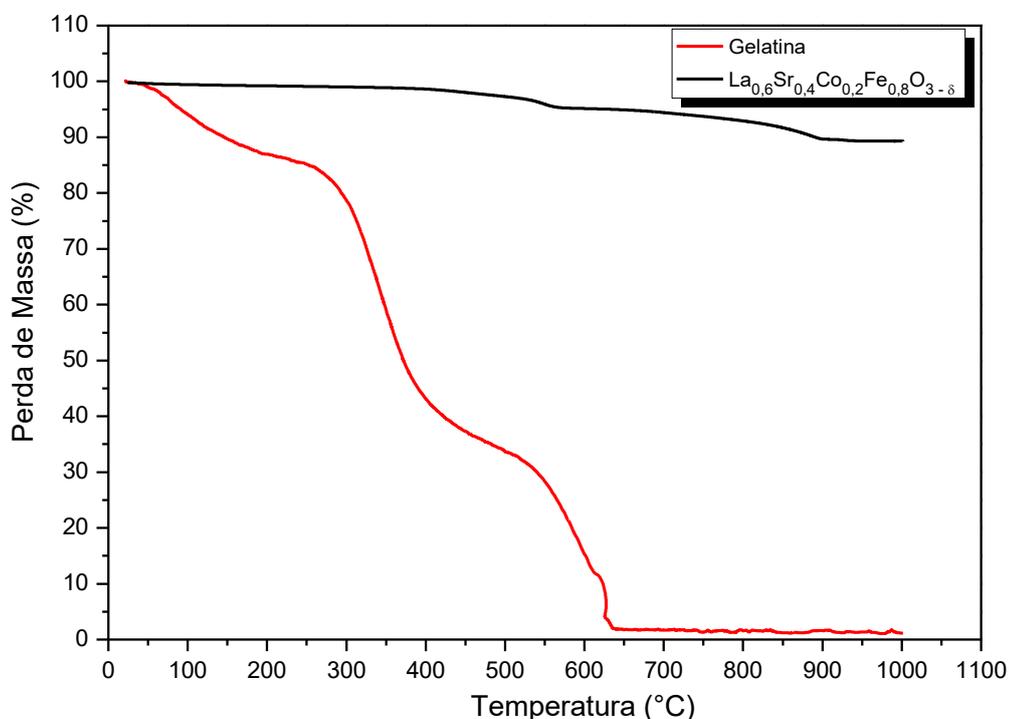
imagens. Após a metalização, as amostras foram analisadas por meio do uso de um feixe de elétrons, gerados a partir de um filamento de tungstênio. As respostas referentes às interações dos elétrons com a amostra foram coletadas pelos detectores de elétrons secundários (*SE – secondary electron*) e raios X (EDS) para formar as imagens e obter os dados referentes a microanálise química, respectivamente.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó precursor utilizou-se revestimento de ouro aplicado às amostras, com potência variando entre de -5kV e 15kV. O equipamento de microscopia de varredura é da marca *Zeiss* e modelo LEO1430, nas microscopias eletrônicas de varredura e na análise de energias dispersivas das células simétricas foi utilizado o equipamento de marca *FEI* e modelo Quanta 450.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 ANÁLISES TÉRMICAS

As curvas termogravimétricas (TGA) obtidas para o pó de precursor da amostra de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  e para gelatina usada na síntese pelo método Pechini modificado podem ser observada na Figura 17. O processo de decomposição térmica do  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  ocorre em três etapas, entre 30 e 950 °C e a massa total perda foi de aproximadamente 10 %. A primeira etapa de decomposição térmica (entre 30 e 190 °C) está relacionada com a perda de água o que equivale a 1,68 % e os gases adsorvidos sobre a superfície do pó. A decomposição de resíduos ocorre na segunda etapa entre 300 e 600°C. A terceira etapa ocorre entre 850 e 950 °C devido à dissociação completa do composto de  $\text{SrCO}_3$  produzidos durante a combustão e a iniciação da formação de fase LSCF6428 também se caracterizando por uma queda abrupta na perda de massa, onde o material começa a se estabilizar em torno de 950 °C (GARCIA, *et al.* 2013) (JAMALE; BHOSALE; JADHAV, 2015) (VARGAS, *et al.* 2008).



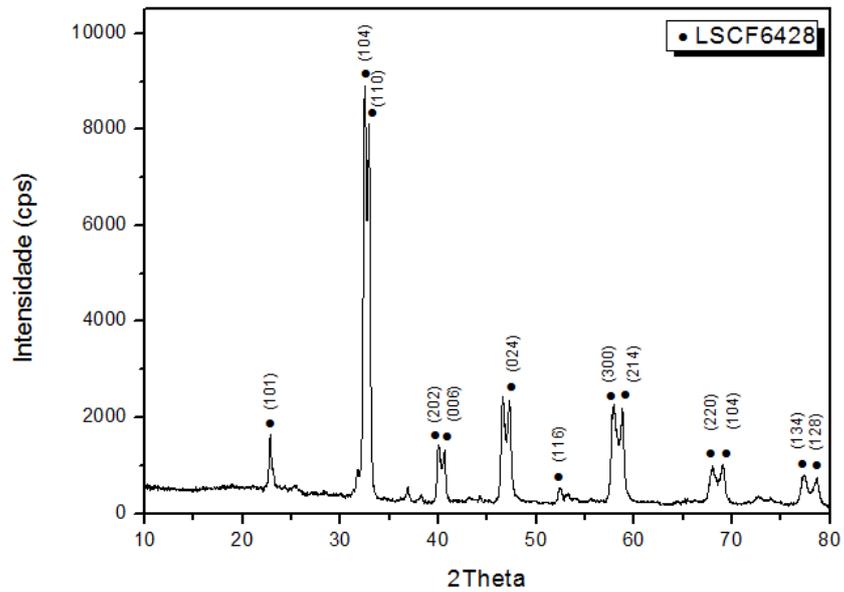
**Figura 17.** Análise Termogravimétrica comparativa do LSCF6428 com a gelatina.

Para gelatina comercial observa-se a decomposição térmica em três etapas, entre 30 °C e 650 °C. Na gelatina comercial a primeira etapa entre 50 e 250 °C, correspondendo a 15 % e se relacionando a perda de água. Na segunda etapa que ocorre entre 200 °C e 400 °C, correspondendo a 45 % esta atribuída a perda de aminoácidos, habitualmente a prolina ( $C_5H_9NO_2$ ), a qual é bastante susceptível a degradação térmica. A terceira etapa ocorre aproximadamente a 640 °C, e corresponde a 35 % da perda de massa, refere-se à glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) presente na gelatina (AQUINO, 2012) (CESÁRIO, *et al.* 2011) (MENEZES, *et al.* 2007) (OLIVEIRA, *et al.* 2010).

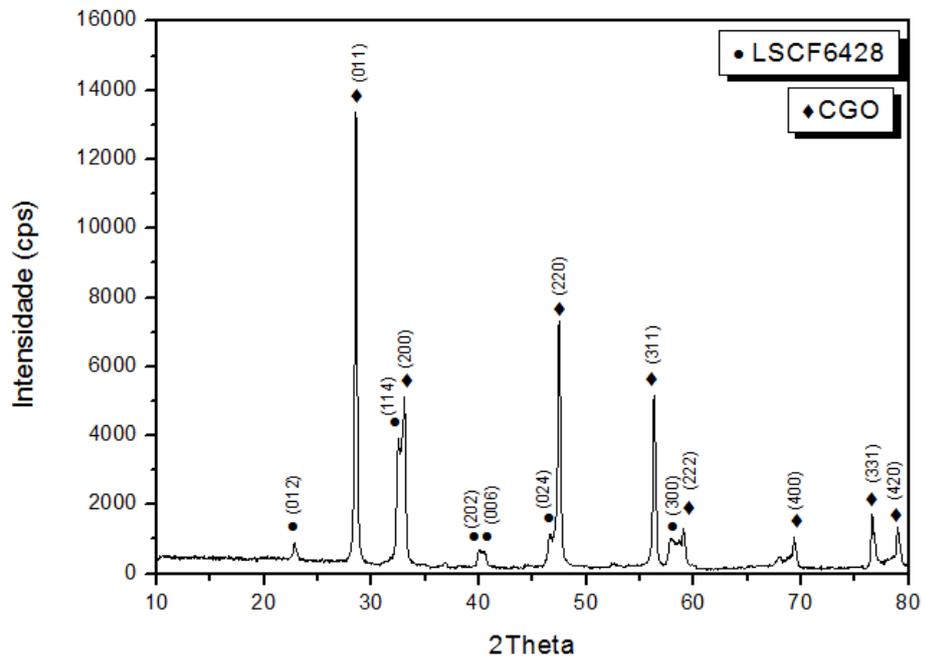
## 8.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os pós de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$  foram calcinados a 1000 °C por um período de 4 horas utilizando método Pechini modificado. Os pós precursores de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  para preparação do compósito foram calcinados a 600 °C por 2 horas e sintetizado pelo método Pechini tradicional (PECHINI, 1967).

Na análise de difração de raios X observa-se a formação da fase cristalina para os compostos de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  (LSCF6428), a 1000 °C de acordo com a carta padrão, PDF: 048-0124 (ICSD 186173) , por um período de 4 horas. Para os materiais de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  (CGO) calcinados a 1000 °C por 2 horas, Foi usada a seguinte carta padrão, PDF: 750161 (ICSD: 028795). As Figuras 18 e 19 demonstram os picos característicos do LSCF6428 e do LSCF6428 compósito com CGO, além dos índices de Miller, respectivamente.

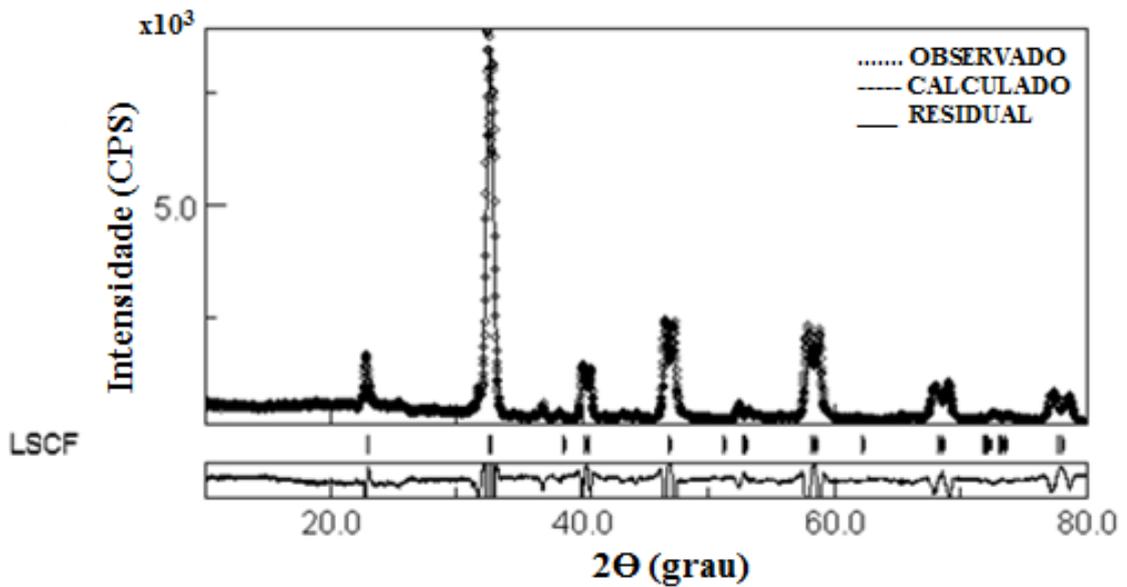


**Figura 18.** Difratoograma de raios-X do  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .

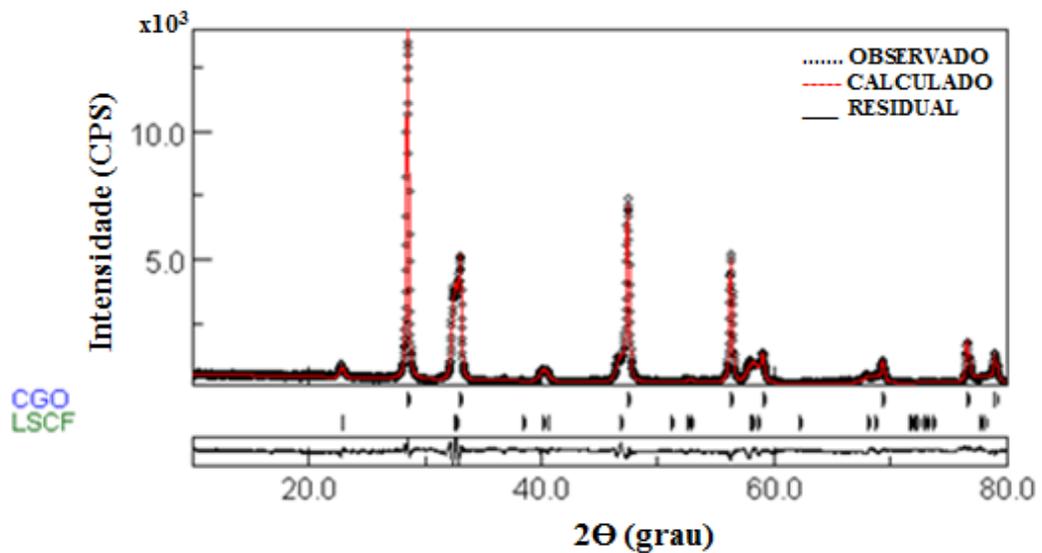


**Figura 19.** Difratoograma de raios-X do  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ .

As Figuras 20 e 21 ilustram os difratogramas calculados pelo método de refinamento Rietveld, demonstrando o que foi observado e calculado para o  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  e o  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  compósitos com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , com base na medida dos parâmetros estatísticos  $R_w$  e  $\text{Sig}$ , respectivamente.



**Figura 20.** Difratoograma de raio X observado, calculado e residual obtidos para a composição de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  puro.



**Figura 21.** Difratoograma de raio X observado, calculado e residual obtidos para a composição de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  compósito com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ .

A Tabela 04 ilustra um estudo comparativo entre os parâmetros cristalográficos dos pós foi obtido por refinamento de Rietveld. O parâmetro  $\chi^2$  indica a qualidade do refinamento Rietveld, que expressa o quociente  $R_{wp}/R_{exp}$ . Quanto mais próximo da unidade, melhor é a qualidade do refinamento.

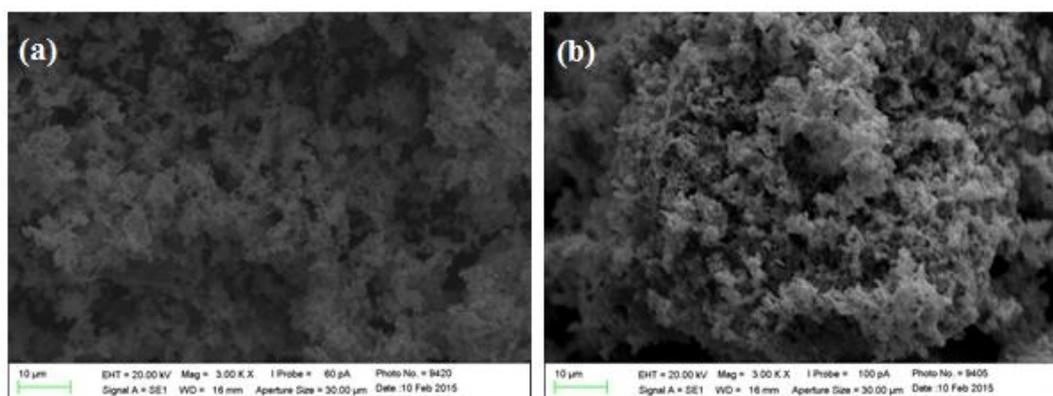
Tabela 04. Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para pós de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  puro e o  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  compósito com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , avaliados pelo refinamento de Rietveld.

Parâmetros cristalográficos	LSCF6428	Compósito LSCF6428/CGO	
	Monofásico	LSCF (48% em massa)	CGO (52 % em massa)
Fases			
a = b = c (Å)	5.489352	5,5027	5,4184
c (Å)	13.376491	13,3422	---
Tamanho do cristalito (nm)	---	336	98
$R_{wp}$ (%)	20,87		12,42
$R_{exp}$ (%)	4,33		4,45
$\chi^2$	4,8		2,8

### 8.3 MICROSCOPIAS ELETRÔNICA VARREDURA

#### 8.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA DO PÓ PRECURSOR

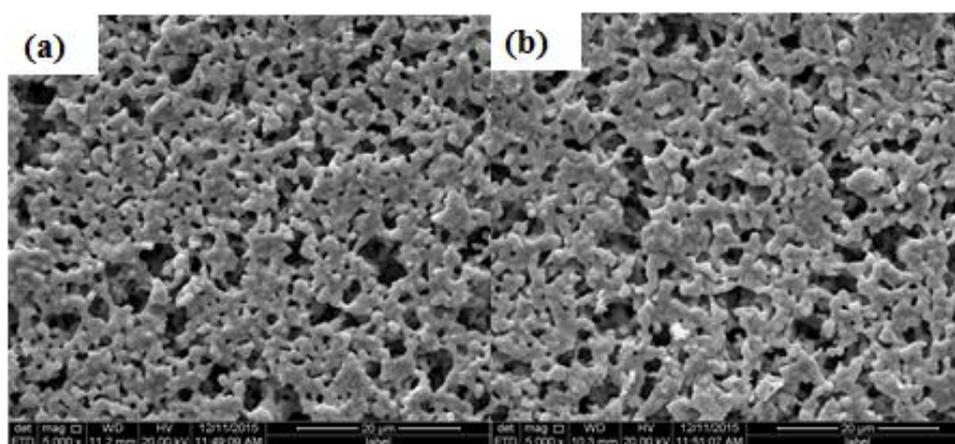
Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  calcinados a 800 e 1000 °C foi verificado que os materiais são porosos e aglomerados (acentuada e distribuída por todo corpo) (Figura 22), comprovando a necessidade de uma etapa de moagem para obtenção da granulometria adequada para aplicação de filmes sobre substratos de céria-gadolínia. Os compostos orgânicos presentes na gelatina favoreceram a formação de poros nestes materiais particulados (AQUINO, *et al.* 2012) (MENZLER; SEBOLD; WESSEL, 2014).



**Figura 22.** Micrografias dos pós catódicos para o composto  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  calcinado a (a) 800 °C e (b) 1000 °C.

### 8.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA DAS CÉLULAS SIMÉTRICAS

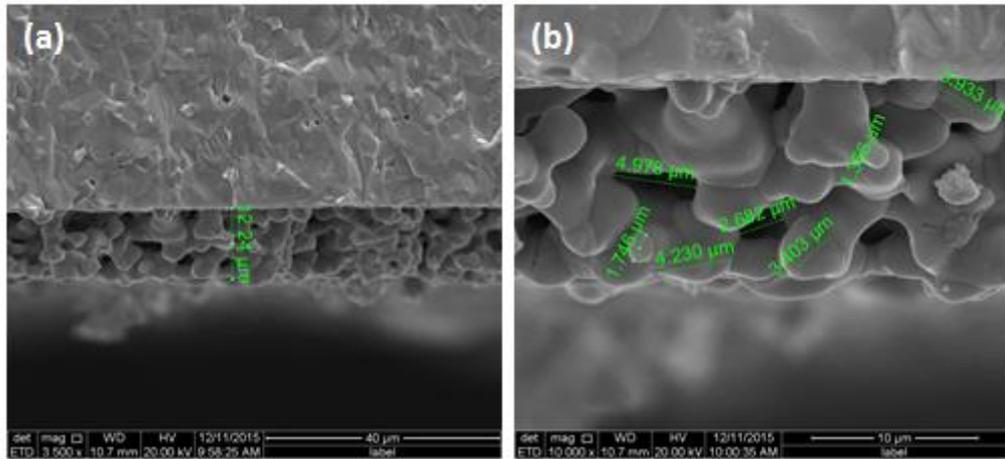
A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve a finalidade de observar os efeitos da sinterização na microestrutura da superfície dos eletrodos e na interface das células simétricas (eletrodo/eletrólito/eletrodo). As microestruturas de superfície apresentam porosidade uniforme, favorável para a difusão do gás oxidante, verifica-se que a porosidade percorre toda a extensão do corpo cerâmico, o que é indispensável para o bom funcionamento do cátodo. Uma porosidade reduzida pode ser prejudicial ao desempenho eletroquímico do material, sobretudo devido a limitações de transporte de massa (GARCIA, 2012) (MACEDO, *et al.* 2013). A grande quantidade de porosidade indica uma sinterização em estágio inicial, confirmando que a maior parte se classifica como porosidade aberta, ou seja, poros interconectados até a superfície de fratura.



**Figura 23.** Micrografias da superfície (a) LSCF6428/CGO (b) LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>.

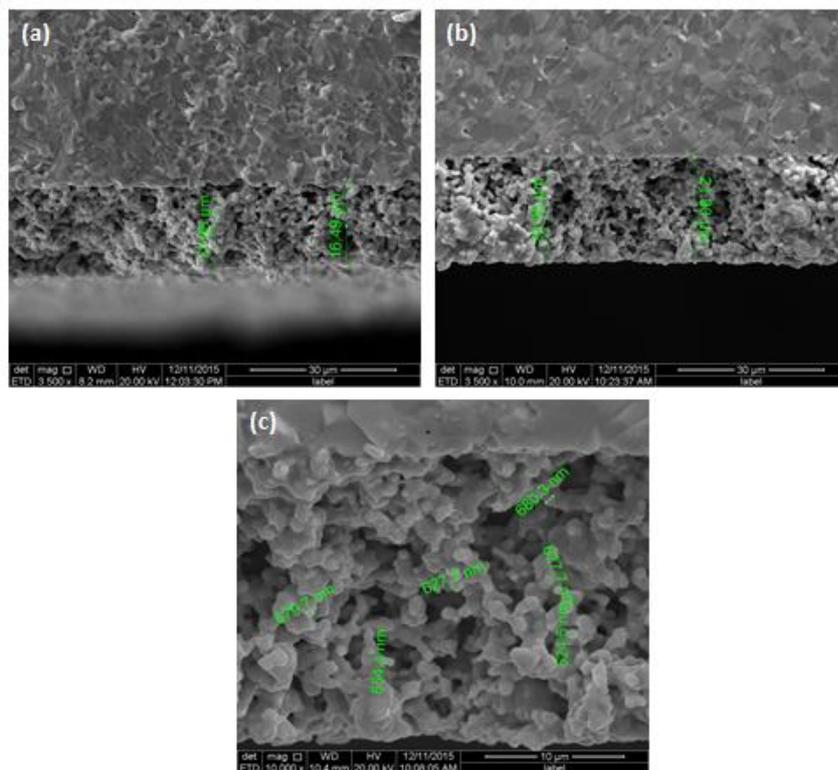
As micrografias observadas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostram as seções transversais de células simétricas contendo eletrodos de LSCF6428, LSCF6428/CGO e LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub> (Figura 23). Como pode ser observado, o substrato de CGO é denso, ideal para uso como eletrólito sólido. Os filmes de LSCF6428, LSCF6428/CGO e LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub> são porosos e estão bem aderidos aos substratos de CGO (CHIBA, 2010) (MACEDO, 2013) (VARGAS, *et al.* 2008)

Considerações teóricas e experimentais sugerem que os processos eletroquímicos ocorrem ao longo de 10 a 20 µm de espessura (GARCIA, 2013). Neste trabalho, foram obtidos filmes de LSCF6428 com espessuras médias de 12,24 µm e com tamanhos médios de grão de 3,1897 µm (Figura 24), parâmetros satisfatórios para aplicação como eletrodos catódicos de células a combustível de óxido sólido.



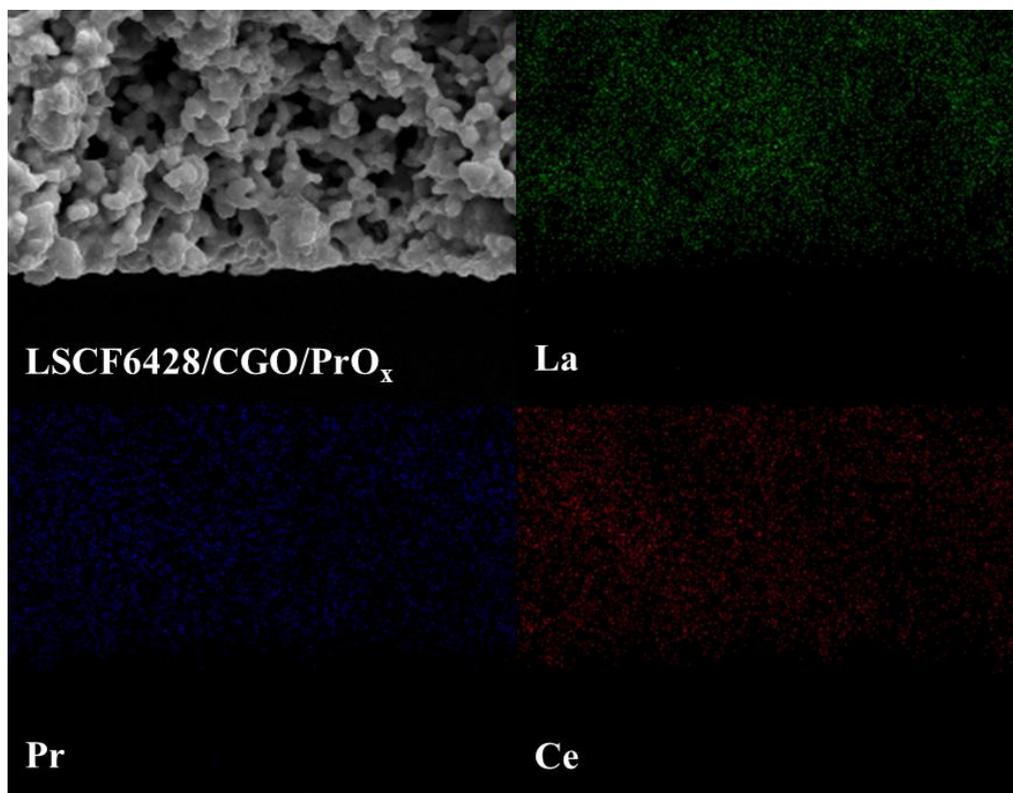
**Figura 24.** Filmes de LSCF6428 (a) espessura do filme (b) tamanho de grão.

Os filmes finos de LSCF6428/CGO e LSCF6428/CGO/PrOx, respectivamente, obtiveram espessura média de 17,07  $\mu\text{m}$  e 21,98  $\mu\text{m}$  (Figura 25). O tamanho médio de grão obtido para o LSCF6428/CGO/PrOx na amostra foi de 0,615  $\mu\text{m}$ .



**Figura 25.** a) LSCF6428/CGO b) LSCF6428/CGO/PrOx c) tamanho dos grãos de LSCF6428/CGO/PrOx.

Foi realizada uma análise qualitativa dos elementos presentes no eletrodo contendo  $\text{PrO}_x$ . O mapeamento químico ilustrado na Figura 26 indica uma boa dispersão dos elementos La, Ce e Pr em toda a microestrutura do eletrodo.



**Figura 26.** Mapeamento químico dos elementos La, Pr e Ce na microestrutura do eletrodo de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{PrO}_x$  (LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>).

#### 8.4 GRANULOMETRIA

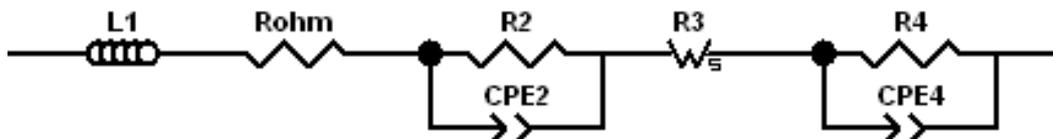
Os valores do tamanho médio de partículas foram obtidas por análise granulométrica para o pó  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  calcinado a 1000 °C por 120 minutos, antes da moagem e após a moagem em moinho planetário CT 242. Foi necessário verificar a granulometria do material, tendo em vista, que o material não apresentava uniformidade após o tratamento térmico. A análise granulométrica sem a moagem identificou um valor de tamanho médio de partículas de aproximadamente 30,02  $\mu\text{m}$ . Após a aplicação da moagem o valor diminuiu para 8,44  $\mu\text{m}$  (Tabela 05), assim, verificou-se uma redução satisfatória, bem como, uma maior homogeneidade do material.

Tabela 05. Tamanho médio de partículas do  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ 

	LSCF6428 antes da moagem	LSCF6428 após a moagem
<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	30,02	8,44

### 8.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A caracterização elétrica de células simétricas (cátodo/eletrólito/cátodo) contendo eletrodos de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428) ou  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  /  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  impregnado com  $\text{PrO}_x$ , ambos sinterizados a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h foi obtida por espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre  $600$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de oxigênio puro ( $p\text{O}_2 = 1\text{ atm}$ ). O circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância (com o auxílio do software Zview), previamente usado na literatura para eletrodos de LSCF (MARINHA; DESSEMOND; DJURADO, 2012), é apresentado na Figura 27.

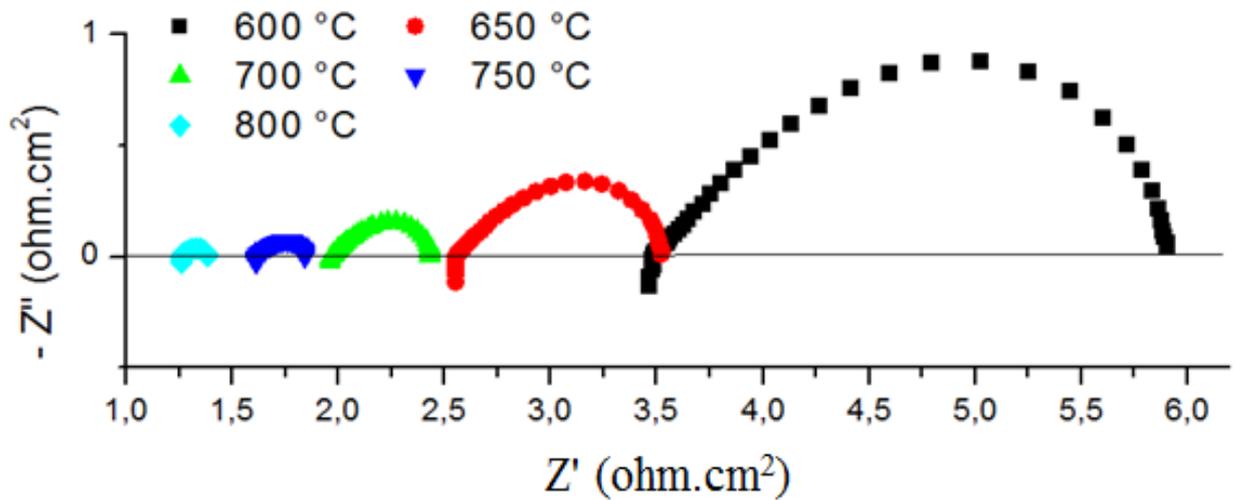


**Figura 27.** Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.

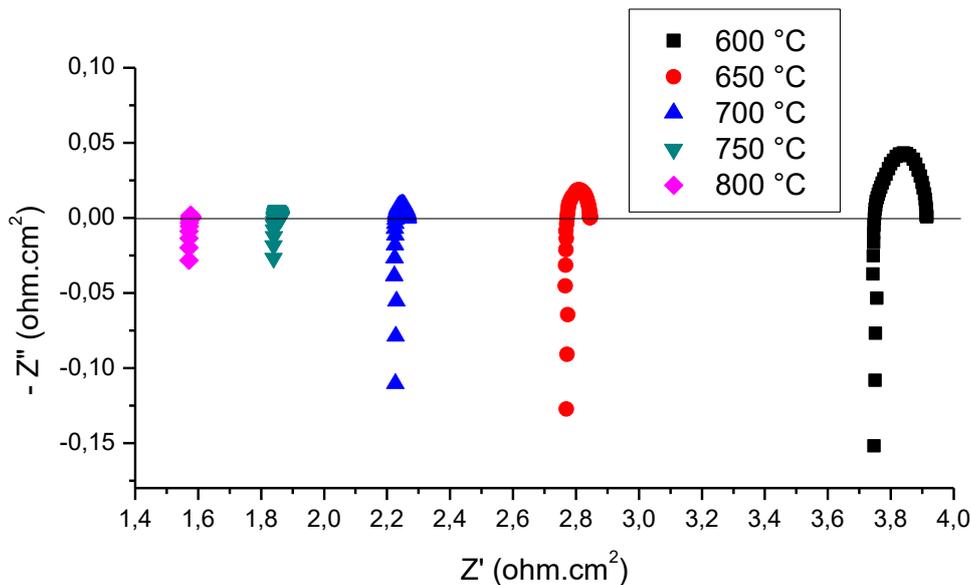
Onde: L corresponde à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e os fios de platina,  $R_{ohm}$  corresponde a resistência ôhmica em série com uma combinação de um elemento de Warburg ( $R_3$ ) e dois elementos R//CPE em paralelo. Para os elementos R//CPE, R é uma resistência (expressa em ohm) e CPE é um elemento de fase constante (Constant Phase Element), usado como uma generalização de um capacitor.  $R_2$  e  $R_4$  correspondem aos arcos de impedância observados em altas e baixas frequências, respectivamente.  $R_3$  corresponde à resistência em frequências intermediárias. As Figuras 28 e 29 mostram espectros de impedância característicos dos eletrodos LSCF6428 e LSCG6428/CGO impregnado com  $\text{PrO}_x$  a  $600$ ,  $650$ ,  $700$ ,  $750$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

As intercessões dos arcos de impedância com o eixo real em altas frequências correspondem à resistência ôhmica ( $\Omega$ ) da célula simétrica, que incluiu a resistência do eletrólito, fios de platina e interface eletrólito-eletrólito. As intercessões em baixas frequências

estão relacionados à resistência total da célula (MOURA, 2015) (QIANG, *et al.* 2007), incluindo as resistências dos eletrodos.



**Figura 28.** Espectros de impedância para o eletrodo  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .

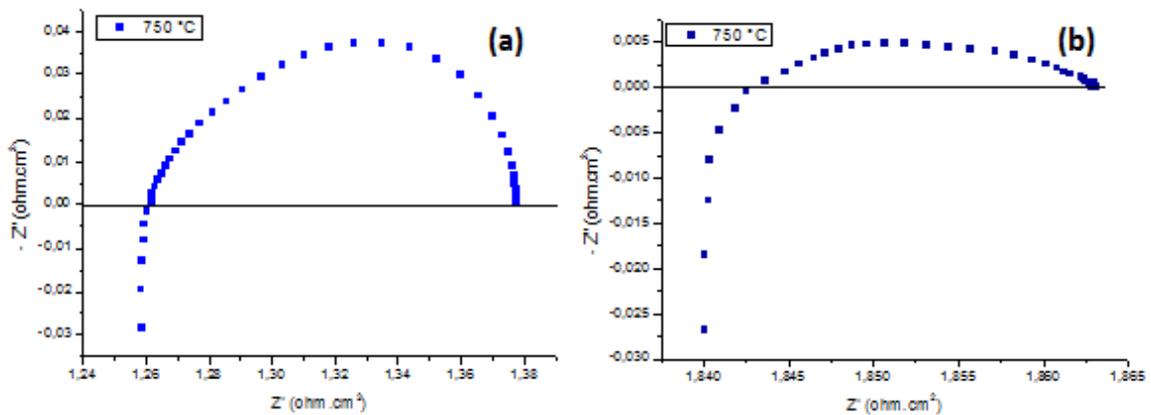


**Figura 29.** Espectros de impedância para o eletrodo  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  impregnado com  $\text{PrO}_x$ .

Os eixos das abscissas e das ordenadas relacionam-se às partes real e imaginária da impedância, respectivamente, e os valores de frequência aumentam da direita para a esquerda. A resistência de alta frequência,  $R_2$ , se relaciona a processos de transferência de carga interfacial. O elemento de Warburg, usado para simular a resposta de  $R_3$ , se relaciona à difusão iônica no eletrodo.  $R_4$  é a resistência atribuída à difusão do oxigênio molecular, incluindo adsorção – dessorção de oxigênio (MOURA, 2015).

O óxido de praseodímio é apontado como um potencial electrocatalisador para reação de redução do oxigênio para célula a combustível de óxido sólido, sua condutividade elétrica é satisfatório para aplicação em cátodos de SOFC (NICOLLET, *et al.* 2016).

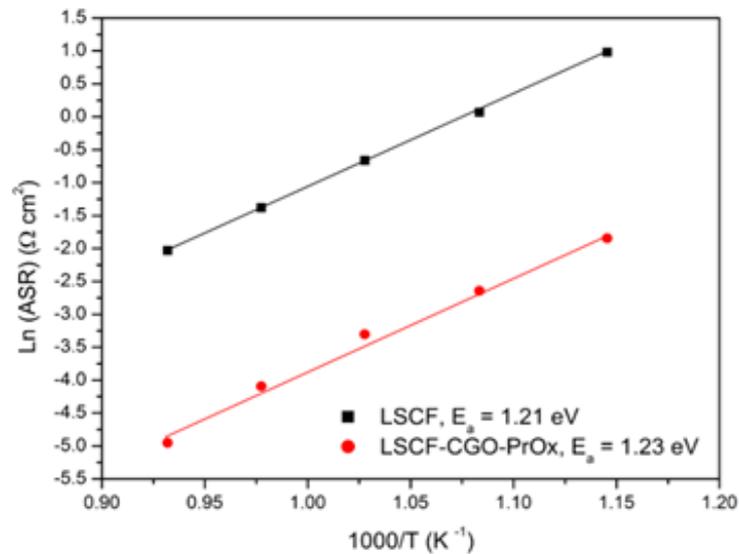
A Figura 30 comprova que o diâmetro dos arcos de impedância é menor para o eletrodo compósito, indicando que o desempenho eletroquímico do cátodo de LSCF/CGO/PrO<sub>x</sub> é favorecido com o uso de nanopartículas do óxido de praseodímio.



**Figura 30.** Espectros de impedância obtidos a 750 °C para o LSCF6428 puro e (b) para o LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>.

Podendo se observar o comportamento dos arcos de impedância para La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF6428) e La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>/Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> impregnado com PrO<sub>x</sub>, a temperatura de 750 °C.

A resistência específica de área (REA ou ASR, do inglês *Area Specific Resistance*) é calculada somando-se as três resistências, multiplicando o resultado pela área do eletrodo e dividindo por 2 (célula simétrica),  $ASR = (R_2 + R_3 + R_4) * A/2$ . Um gráfico de Arrhenius da ASR em função do inverso da temperatura absoluta (K<sup>-1</sup>) é apresentado na Figura 31.



**Figura 31.** Gráfico de Arrhenius da resistência específica por área (ASR) em função do inverso da temperatura absoluta.

Como pode ser observada, a impregnação com o óxido de praseodímio proporciona diminuição de ASR em todo o intervalo de temperatura de medida. Este fato tem explicação na excelente condutividade mista do  $\text{PrO}_x$ , que contribui para melhorar as propriedades de transporte do eletrodo via extensão dos contornos de tripla fase (GARCIA, 2013) (TIKHONOVICH, *et al* 1998) (KHARTON; NAUMOVICH; VECHER, 1999). A Tabela 06 representa os valores de energia de ativação e resistência específica por área para os eletrodos de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  impregnado com  $\text{PrO}_x$ .

Tabela 06. Valores de energia de ativação e resistência específica por área.

	Resistência específica por área ( $\mu\text{m}$ )	Energia de Ativação (eV)
LSCF6428	0,25	1,21
LSCF6428/CGO/ $\text{PrO}_x$	0,02	1,23

## 9 CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que a gelatina comercial por meio dos seus grupos carboxílicos e aminas atuam como um eficiente direcionador para ser aplicado no processo de síntese de pós-cerâmicos, por possuir grupos coordenantes e ser um agente polimerizante para os íons metálicos. A gelatina comercial também se mostrou bastante promissora por ser de baixo custo e toxicidade.

Os materiais de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428) e  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) obtidos pelo método Pechini modificado e Pechini tradicional, respectivamente, foram combinados por meio de mistura mecânica via moinho de bolas planetário. Esses materiais apresentaram picos de difração característicos da estrutura do composto  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF6426/CGO).

A caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura comprovou a obtenção de eletrodos porosos e uma boa aderência da interface eletrodo/eletrólito. Os filmes de LSCF6428 apresentaram espessura média de 12,24  $\mu\text{m}$  e tamanho médio de grãos de 3  $\mu\text{m}$ . Os filmes de LSCF6428/CGO e LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>, respectivamente, obtiveram espessura média de 17,07  $\mu\text{m}$  e 21,98  $\mu\text{m}$ . O tamanho médio de grão obtido para o eletrodo de LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub> foi de 0,615  $\mu\text{m}$ .

A caracterização elétrica de células simétricas (cátodo/eletrólito/cátodo) contendo eletrodos de (LSCF6428) ou (LSCF6428/CGO/PrO<sub>x</sub>), ambos sinterizados a 1150 °C por 4 h foi obtida por espectroscopia de impedância. A resistência específica de área do eletrodo LSCF6428 a 750 °C foi de 0.25 ohms.  $\text{cm}^2$  bastante plausível, principalmente por não ter sido feito uso de platina, para o LSCF/CGO/PrO<sub>x</sub> foi obtido uma resistividade de 0.02 ohms. $\text{cm}^2$  a 750 °C. A impregnação com o óxido de praseodímio proporcionou a diminuição de resistência específica de área em todo o intervalo de temperatura de medida.

Os materiais de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  composto com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  composto com  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  e impregnado com PrO<sub>x</sub> são promissores como alternativas de cátodos para as células a combustível de óxido sólido, consolidando os objetivos desse trabalho.

## REFERÊNCIAS

ADLER, S. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -d electrodes. **Solid State Ionics**, v. 111, p. 125–134, 1998.

ALBERS, A.P.F; MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B; BOSCHI, A. O.. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. v. 48. n. 305. 2002. p. 34.-.37.

ALDABÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

AL-HAMAMRE, Z. **Special Topics** (Fuel Cell Fundamentals and Technology). Chemical Engineering Department. University of Jordan. 201-. Arquivo power point.

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.

ANDÚJAR, J. M. SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, 2009. p. 2309-2322.

AQUINO, F. M; MELO, D. M. A; PIMENTEL, P. M; BRAGA, R. M; MELO, M. A. F; MARTINELLI, A. E; COSTA, A. F. Characterization and thermal behavior of  $\text{PrMO}_3$  (M = Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatina. **Materials Research Bulletin**. v. 47. 2012. p. 2605–2609.

AQUINO. F. M, **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido** 106 f. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. – Natal, RN.

ATKINSON, A. BARNETT, S. GORTE, R. J.. IRVINE, J. T. S MCEVOY, A. J. MOGENSEN, M. SINGHAL, S. C. VOHOS, J. Nature Mater, v. 3, 2004, p. 17. IN: N.Q. Minh, J. **Am. Ceram. Soc.** v. 76, 1993, p. 563.

BANSAL N. P; ZHONG Z. M. Combustion synthesis of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$  nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal Power Sour.** v. 158. n. 1. 2006. p. 148 – 153.

BARBOSA, D. A. B. **Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas com Estequiometria  $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  com  $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ; e  $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ .** 99f. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física. São Luiz/MA.

BARROS, B. S. **Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos  $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados por autocombustão assistida dor micro-ondas.** 2009. 190f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Natal-RN.

BARSOUKOV, E. MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications**, 2ª ed. Eds. John Wiley & Sons Inc: New Jersey, 2005.

BLOMEN, L. J. M. J; MUGERWA, M. N. **Fuel Cell Systems.** Springer US. 1993. ISBN: 978-1-4899-2424-7

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**, Departamento de Quimica, Universidade de Coimbra, Portugal Oxford New York Tokyo Oxford University. 1993.

CÉLÉRIER, S; LABERTY, C; ANSART, F; LENORMAND, P; STEVENS, P. New chemical route based on sol–gel process for the synthesis of oxyapatite  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . **Ceram Int.** v. 32. n. 3. 2006. p. 271 – 276.

CESÁRIO M. R; MACEDO, D. A; OLIVEIRA, R. M. P. B; PIMENTEL, P. M; MOREIRA, R. L; MELO, D. M. A. The synthesis, thermal stability, crystal structure and spectroscopic study of  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  powder obtained by the modified Pechini's method. **Journal of Ceramic Processing Research**. v. 12, n. 1, 2011, p. 102-105.

CESQUINI, R. G. **Síntese de aluminas utilizando-se o MÉTODO sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Química Inorgânica. Campinas-SP.

CHA, Suk-Won; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. **Fuel cell fundamentals**. New York: John Wiley & Sons, 2006.

CHAROJROCHKUL, S.; CHOY, K. L.; STEELE, B. C. H. Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, 2004, p. 2515-2526.

CHIBA, R. **Síntese, processamento e caracterização da meia-células de óxidos sólido cátodo/eletrólito e manganito de lantânio dopado com estrôncio/zircônia estabilizada com ítria**. 2010. 123f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CORREIA FILHO, A. G. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão**. 2009. 106f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB.

COURSE, I. D. **Fuel Cells: Green Power**. [S.I.: s.n.]. 2009.

DIKMEN, S; SHUK, P; GREENBLATT, M; GOCMEZ, H. Hydrothermal synthesis and properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-d}$  solid solutions. **Solid State Sci**. v. 4. n. 5. 2008. p. 585 – 590.

DUCONSEILLE, A; ASTRUC, T; QUINTANA, N; MEERSMAN, F; SANTE-LHOUELIER. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**. 2014. p. 360 – 376.

FERCHAUD, C; GRANIER, J. C; ZHANG-STEENWINKEL, VAN TUEL, M. M. A; VAN BERKEL, F. P. F; BASSAT, J. M. High Performance Praseodymium Nickelate Oxide Cathode for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, vol. 196, p.1872–1879, 2011.

FERNANDES, J. C. B; KUBOTA, L. T; NETO OLIVEIRA, G. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**. v. 24. n. 1. 2001. p. 120 – 130.

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. 2012. p. 1635 - 1643.

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.

FU Y. P; WEN S. B; LU C. H. Preparation and characterization of samaria-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells. **J Am Ceram Soc**. v. 91. n. 1. 2008. p. 127 – 131.

GANESH, I; JOHNSON, R; RAO, G.V.N; MAHAJAN, Y.R; MADAVENDRA, S.S; REDDY, B.M. **Ceramics International**, v. 31, 2005, p. 67-74.

GARCIA, L. M. P; MACEDO, D. A; SOUZA, G. L; MOTTA, F. V; PASKOCIMAS, C. A; NASCIMENTO, R. M. Citrate–hydrothermal synthesis, structure and electrochemical performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes for IT-SOFCs. **Ceramics International**. v. 39. n. 7. 2013. p. 8385 – 8392.

GARCIA, L. M. P. **Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de Iscf para aplicação como CÁTODO em célula a combustível de temperatura intermediária**. 82 f. 2012. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte/ UFRN.

GEFFCKEN, W; BERGER, E. German Patent, 1939. 736411.

GOLDEMBERG, J; LUCON, O. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. 3ª Edição. Editora da Universidade de São Paulo, 2011.

GOMES FILHO, A. C; FONSECA, M. G; COSTA, I. F; OLIVEIRA, J. B. L. Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão. **Sociedade Brasileira de Química**. Florianópolis – SC. 2011.

HAN, M. F; LIU, Z; MIAO, W. T. Preparation and characterization of graded cathode  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of Power Sources**. v. 173. 2007. p. 837 – 841.

HEUVELN, F., BOUWMEESTER, H. Electrode properties of Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$  on yttria-stabilized zircônia. **J. Electrochem. Soc.** v. 144, p. 134–140, 1997.

HOLLER, F. J. **Princípios de análises instrumental**. 6ª edição. Porto Alegre: Bookman. 2009. ISBN: 978-85-7780-460-3

HU, B; WANG, Y; XIA, C. Oxygen incorporation at the three-phase boundary of LSCF–SDC composite. **Journal of Power Sources**. v. 269, 2014, p. 180–188

JAMALE, A. P. BHOSALE C. H; JADHAV, L. D. Electrochemical behavior of LSCF/GDC interface in symmetric cell: An application in solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 623. 2015. p. 136 – 139.

KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KETELAAR, J. A. A. **“History” in Fuel Cell Systems**, Ed. L.J.M.J. Blomen e M.N. Murgers, Plenum Press, New York, 1993.

KHARTON, V. V. MARQUES, F. M. B. ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**. v. 174. n. 1-4. 2004. p. 135 – 149.

KHARTON, V.V., NAUMOVICH, E.N., VECHER, A.A., Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductors in the Former Soviet Union. I. ZrO<sub>2</sub>-Based Ceramic Materials. **J. Solid State Electrochem**, vol.3, 1999, p. 61.

KINOSHITA, E. J. CAIRNS. **Encyclopedia Chem. Technol.** v. 11, 1994, p. 1098.

KIRUBAKARAN, A. SHAIENDRA, J. NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, 2009, p. 2430–2440.

LARMINIE, J; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, Southern Gate. England. 2003.

LAURENCIN, J; HUBERT, M. COUTURIER, K; LE BIHAN, T; CLOETENS, P; LEFEBVRE-JOUD, F; SIEBERT, E. Reactive Mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO Composite Electrodes Operated in Anodic and Cathodic Polarizations. **Electrochimica Acta**. v. 174. 2015. p. 1299 – 1316.

LEE, Y; KIM, H. Electrochemical performance of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Ceramics International**. v. 41, n. 4, 2015, p. 5984–5991

LIEBHAFSKY, H. A.; CAIRNS, E. J. In “**Fuel Cells and Fuel Batteries**”. New York: John Wiley & Sons. 1968.

LESSING, Paul A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

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

LINARDI, M.; ARICO, E. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, V. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

LIU, Y; WANG, F; CHI, B; PU, J; JIAN, L; JIANG, S. P. A stability study of impregnated LSCF–GDC composite cathodes of solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 578, 2013, p. 37–43

LOUREIRO, F. J. A; YANG, T; STROPPA, D. G; FAGG, D. P.  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{31\delta}$ : a new category of composite cathode for intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 3. 2015. p. 12636–12641. DOI: 10.1039/c4ta06640e.

MACEDO, D. A; CESÁRIO, M. R; MELO, D. M. A; NASCIMENTO, R. M; PASKOCIMA, C. A; MARTINELLI, A. E; FAGG, D. P. Microwave Assisted Self-Combustion Synthesis and Electrochemical Performance of LSCF-SDC Composite Cathodes. **The Electrochemical Society**. v. 53. n. 22. 2013.

MACEDO, D. A. **Síntese e caracterização de nanopós  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,15$  e  $0,22$ ) e filmes cerâmicos para células a combustível de óxido sólido**. 97f. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal/RN.

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

MAIA, A.G.O. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. 2005. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, UFC, Ceará.

MAJI, I. K. Does clean energy contributes to economic growth? Evidence from Nigeria. **Energy Reports**, v. 1, 2015, p. 145–150.

MALISKA, A. M.. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. **Apostila, Laboratório de Materiais-LABMAT**. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em:< [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_index.htm](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm), 2004.

MARINHA, D; DESSEMOND, L; DJURADO, E. Electrochemical investigation of oxygen reduction reaction on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes deposited by Electrostatic Spray Deposition. **Journal of Power Sources**, v. 197, p. 80-87, 2012.

MENEZES, A. S.; REMÉDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D.; GÓES, J. C.; JARDIM, P. M.; MIRANDA, M. A. R., Sintering of nanoparticles of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using gelatin, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, 2007. p.1091–1094.

MENZLER, N. H; SEBOLD, D; WESSEL, E. Interaction of La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.40</sub>Co<sub>0.20</sub>Fe<sub>0.80</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  cathode with volatile Cr in a stack test – Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy investigations. **Journal of Power Sources**. v. 254. 2014. p.148–152.

MINH, N.Q. AM, J. Ceramic Fuel Cells. **Ceram. Soc.** v. 76. 1993. p. 563 – 588. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.

MINH, N.Q. AM, J. Ceramic fuel cells. **American Ceramic Society**. v. 76, 1993, p. 563 – 588.

MOURA, C.G. **Síntese e caracterização de PSFC (Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , sendo x=0,2 e x=0,4) para aplicação como CÁTODO de células a combustível de óxido sólido**. 68f. 2015. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

NASCIMENTO, M. R. **Síntese e caracterização catalítica do sistema Sr<sub>1-x</sub>NixSnO<sub>3</sub>**. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB.

NECKEL, I. T. **Crescimento e morfologia de ligas de Co<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub> eletrodepositadas sobre Si(111) tipo-n**. 108f. 2009. Dissertação (mestrado). Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná/UFPR.

NICOLLET, C; FLURA, A; VIBHU, V; ROUGIER, A; BASSAT, J. M; GRENIER, J. C; An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> infiltrated into Gd-doped ceria backbone. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2016. p. 1 – 7.

O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2ª edição. New York: Wiley John wiley & sons, inc. 2009. ISBN: 978-0-470-25843-9

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB.

OLIVEIRA, C. F. **Caracterização estrutural e microestrutural de cerâmica PZT dopados com Nióbio**. 1998. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

OLIVEIRA, F. S; PIMENTEL, R. M. P. B; MELO, D. M. A. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. **Materials Letters**. v. 64. 2010. p. 2700–2703.

PACHECO, W. F; SEMAAN, F. S; ALMEIDA, V. G. K; RITTA, A. G. S. L; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual Química**. v. 5. n. 4. 2013. p. 516 – 537.

PAULUK, S. **Estudo da estrutura cristalina de pigmentos de zirconitas a partir dos sistemas  $ZrSiO_4-Co_3O_4$  e  $ZrSiO_4-Cr_2O_3$  utilizando o método de Rietveld**. f. 89. 2008. Dissertação de mestrado. Pós-Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual de Ponta Grossa.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States Patent Office – 3.330.697, July 1, 1967.

PEREIRA, J.R., **Materiais de Eletrodo para Membranas de Separação de  $CO_2$** . 2011. 58f. Dissertação de mestrado do departamento de cerâmica e do vidro. Universidade de Aveiro.

PERLES, C. E. Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, 2008. p. 281-288.

PETRIC, A; HUANG, P; TIETZ, F. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. **Solid State Ionics**. n. 135. 2000. p. 719 – 725.

PREUX, N. ROLLE, A. VANNIER, R. N. Electrolytes and ion conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs). IN: KILNER, J.A. et al. **Functional Materials for Sustainable Energy Applications**. [S.I.: s.n.]. 2012. p. 370 – 401.

QIANG, F. et al, Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**. v. 168, n. 2, 2007, p. 338–345

RIZZI, F. ECK, N. J. V. FREY, M. The production of scientific knowledge on renewable energies: Worldwide trends, dynamics and challenges and implications for management. **Renewable Energy**. v. 62. 2014. p. 657-671.

RODRIGUES, R. A. **Estudo da formação de fases secundárias no compósito LSM/YSZ**. 92 f., 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

SANTOS, L.P.S. **Caracterização óptica e estrutural de  $\text{PbTiO}_3$  nanoestruturado obtido por moagem de alta energia**. 2002. Dissertação de Mestrado do Programa de Ciência e Engenharia dos Materiais, USP, São Paulo.

SERPA, L.A. **Estudo e implementação de um sistema gerador de energia empregando células a combustível do tipo PEM**.189f. 2004. Dissertação (mestrado em Engenharia Elétrica). Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina/SC.

SHAHEEN, S. E; RADSPINNER, R; PEYGHAMBARIAN, N; JABBOUR, G. E. Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing. **Applied physics letters**. v. 79. n. 18. 2001. p. 2996 – 2998.

SHAIKH, A. P. S. MUCHTAR, A. SOMALU, M. R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 51. 2015. p. 1 – 8.

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

SHORTALL, R. DAVIDSDOTTIR, B. AXELSSON, G. Geothermal energy for sustainable development: A review of sustainability impacts and assessment frameworks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 44, 2015, p. 391-406.

SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1. 2004. p. 35-45.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel Cell technology. **Solid States Ionics**. v. 135. 2000. p. 305 – 313.

SOCOTT, S. P; MANTZAVINOS, D; HARTLEY, A; SAHIBZADA, M; METCALFE, I. S. Reactivity of LSCF perovskites. **Solid State Ionics**. v. 152 – 153. 2002. p. 777 – 781.

SOUSA, V. C; SEGADÃES, A. M; MORELLI, M. R; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, 1999, p. 235-241.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologias do hidrogênio**. Rio de Janeiro, Synergia: FAPERJ, 2009.

STANO JÚNIOR, A. TIAGO FILHO, G. L. **Energias Renováveis**. Itatuba, MG: FAPEPE. 2007.

STEELE, B. C. H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. **journal of materials Science**. v. 36. 2001. p. 1053 – 1068.

STOLTEN, D. EMONTS, B. **Fuel Cell Engineering: Materials Processes, Systems and Technology**. Weinheim: Wiley - VCH verlag GmbH & Co. 2012

STONE, C.; MORRISON, A. E., “From curiosity to power to change the word”, **Solid State Ionics**, 2002.

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

TANABLE. E. Y; ASSAF. E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 34, n. 5. 2009. p. 1129-1133.

TICIANELLI, E. A. GONZALEZ, E. R. Células a Combustível: Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**. v, 12. n, 3. 1989. p. 268 - 271.

TICIANELLI, E. A. GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2ª Edição.v. 17. São Paulo: Edusp. 2005 ISBN: 85-314-0424-x

TIKHONOVICH, V.N. KHARTON, V.V. NAUMOVICH, E.N. SAVITSKY, A.A. Surface Modification of Electrodes La(Sr)MnO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, vol. 106, p.197, 1998.

TOLMASQUIM. M. T. (Org), **Fontes renováveis de energia no Brasil**. Rio de Janeiro: Intercência: Cinergia, 2003.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M; SEO, E. S. M.. Síntese e caracterização de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3±δ</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> utilizados como CÁTODO em células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica [online]**. 2008, vol.54, n.331, pp. 366-372. ISSN 1678-4553.

VARGAS, R.A. **Síntese, processamento e caracterização de cátodo para aplicação em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária**. f. 146. 2012. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo.

VIDAL, K; MARTINEZ-AMESTI, A; LARRANAGA, A; RODRIGUEZ-MARTINEZ, L. M; PIZARRO, J. L; NÓ, M. L; ROJO, T; LARESGOITI, A; ARRIORTUA, M. I. Estudio de la interfase cátodo (tipo perovskita)-electrolito (tipo fluorita) em pilas SOFC. **MACLA**. n.6. 2006. p. 493 – 496.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, R. E. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**. n. 15, p. 28-34. 2002.

VOORHOEVE, R.J. H; REMEIKA, J. P; FREELAND, P. E; MATTHIAS, B. T. Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust. **Science**, v. 177, n. 4046, p. 353-354, 1972.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2<sup>a</sup> ed. Editora John Wiley & Sons, Inc. 2000.

YAN, J. CHOU, S. K. DESICERI, U. XIA, X. Innovative and sustainable solutions of clean energy technologies and policies. **Applied Energy**. v. 136, 2014. p. 756-758.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C; PAIVA-SANTOS, C.O. **User's Guide to Program Dbws-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction patterns with a 'PC' and various other computers**. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74p. Manual.

ZENG, M. CO-precipitation synthesis of iron-containing garnets  $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$  and their magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 393. 2015. p. 370 – 375.

ZHANG, W; LU, T. C; WEI, N; SHI, Y. L; MA, B. Y; LUO, H; ZHANG, Z. B; DENG, J; GUAN, Z. G; ZHANG, H. R; LI, C. N; NIU, R. H. Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics. **Materials Research Bulletin**. v. 70. 2015. p. 365 – 372.