





# Dissertação de Mestrado

# SÍNTESE CITRATO-HIDROTERMAL E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LSCF PARA APLICAÇÃO COMO CATODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA

LAURENIA MARTINS PEREIRA GARCIA

Natal. Maio de 2010

UFRN - CT - NUPEG - Campus Universitário - CEP: 59070-970 - Natal-RN - Brasil Fone-Fax: (84)32153773 - www.nupeg.ufrn.br - prhanp14@nupeg.ufrn.br

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# SÍNTESE CITRATO-HIDROTERMAL E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LSCF PARA APLICAÇÃO COMO CATODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA

Dissertação submetida a

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

LAURENIA MARTINS PEREIRA GARCIA

Prof. Dr. Eng. RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO

Natal, Maio de 2012.

#### UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA MECANICA

# SÍNTESE CITRATO-HIDROTERMAL E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LSCF PARA APLICAÇÃO COMO CATODO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do titulo de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA sendo aprovada em sua forma final.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento (UFRN) - Orientador

Prof. Dr. Eng. Carlos Alberto Paskocimas (UFRN) - Examinador Interno

Profa. Dra. Fabiana Vilela da Motta (UFRN) – Examinadora Interna

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo (UFPA) – Examinador Externo

"Renda-se como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece, como eu mergulhei. Pergunte, sem querer, a resposta, como estou perguntando. Não se preocupe em 'entender'. Viver ultrapassa todo o entendimento ".

Clarice Lispector

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter estado comigo em todos os momentos desta caminhada, ouvindo as minhas preces e me abençoando.

Aos meus pais, Venice Pereira da Silva Martins e Adriano Martins Cabral que sempre lutaram para que eu pudesse ser quem hoje sou. A vocês, minha eterna gratidão.

Ao meu querido esposo, Geyson Barros Garcia, agradeço pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis dessa caminhada. A você todo o meu amor.

A minha querida irmã Laurenice Martins pereira e ao meu cunhado Paulo Luzardo, pelos incentivos e atenção que me deram em todos os momentos.

Aos meus queridos orientadores, Rubens Maribondo do Nascimento e Carlos Alberto Paskocimas, pela paciência e orientação a mim concedida.

A professora Fabiana, pelo apoio durante a realização deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório de Engenharia de Materiais pelo apoio em tudo que precisei. Em especial a Daniel Araújo de Macêdo e Graziele Lopes de Souza pelo apoio, amizade, companheirismo e pelo auxílio nas ideias, análises e experimentos.

A Hudson, técnico do laboratório pela prestatividade em todos os momentos que precisei.

A Gustavo e a Ricardo pelas análises de raios X.

A Artejose e a Hugo pelas análises de MEV.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse real e verdadeiro.

Aos que rezaram por mim e desejaram a minha vitória.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP, pelo apoio financeiro e a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

#### RESUMO

A cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-v</sub>Fe<sub>v</sub>O<sub>3</sub> - LSCF) é comumente o material mais utilizado para aplicação como catodo em célula a combustível de óxido sólido (SOFC), principalmente devido a sua elevada condutividade mista iônica e eletrônica entre 600 e 800°C. Neste trabalho, pós de LSCF de diferentes composições foram sintetizados via uma combinação entre os métodos citrato e hidrotermal. Os pós como obtidos foram calcinados entre 700 e 900 °C e caracterizados por fluorescência de raios X, difratometria de raios X, análises térmicas, distribuição de tamanho de partícula, adsorção gasosa (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Filmes de composição 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) foram obtidos por serigrafia de pós calcinados a 900°C. Os filmes foram depositados sobre substratos de céria dopada com gadolínia (CGO) e então sinterizados entre 1150 e 1200°C. Os efeitos do patamar de sinterização na microestrutura e no desempenho eletroquímico dos eletrodos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. A resistência específica por área apresentou forte relação com a microestrutura dos eletrodos. O melhor desempenho eletroquímico (0,18 ohm.cm<sup>2</sup> a 800°C) foi obtido para o catodo sinterizado a 1200°C por 2 horas. A atividade eletroquímica pode ainda ser melhorada mediante ativação superficial por impregnação com PrOx, neste caso a resistência específica por área do eletrodo diminui para valores tão baixos como 0,12 ohm.cm<sup>2</sup> (800°C), 0,17 ohm.cm<sup>2</sup> (750°C) e 0,31 ohm.cm<sup>2</sup> (700°C). Os resultados obtidos indicam que o método citrato-hidrotermal é adequado para a preparação de particulados de LSCF com potencial aplicação como catodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (600-800°C).

**Palavras chaves:** LSCF, catodo, citrato-hidrotermal, espectroscopia de impedância, célula a combustível de óxido sólido.

#### ABSTRACT

The lanthanum strontium cobalt iron oxide  $(La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3 - LSCF)$  is the most commonly used material for application as cathode in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), mainly due to their high mixed ionic electronic conductivity between 600 and 800°C. In this study, LSCF powders with different compositions were synthesized via a combination between citrate and hydrothermal methods. As-prepared powders were calcined from 700 to 900°C and then characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermal analyses, particle size analyses, nitrogen adsorption (BET) and scanning electronic microscopy. Films of composition 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), powders calcined at 900°C, were screen-printed on gadolinium doped ceria (CGO) substrates and sintered between 1150 and 1200°C. The effects of level of sintering on the microstructure and electrochemical performance of electrodes were evaluated by scanning electronic microscopy and impedance spectroscopy. Area specific resistance (ASR) exhibited strong relation with the microstructure of the electrodes. The best electrochemical performance (0.18 ohm.cm<sup>2</sup> at 800°C) was obtained for the cathode sintered at 1200°C for 2 h. The electrochemical activity can be further improved through surface activation by impregnation with PrOx, in this case the electrode area specific resistance decreases to values as low as 0.12 ohm.cm<sup>2</sup> (800°C), 0.17 ohm.cm<sup>2</sup> (750°C) and 0.31 ohm.cm<sup>2</sup> (700°C). The results indicate that the citrate-hydrothermal method is suitable for the attainment of LSCF particulates with potential application as cathode component in intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs).

**Keywords:** LSCF, cathode, citrate-hydrothermal, impedance spectroscopy, solid oxide fuel cell.

#### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes tipos de células e suas respectivas reações.

Figura 2: Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse.

Figura 3: Pilha a combustível de óxido sólido do tipo planar fabricada pela Siemens – Westinghouse.

Figura 4: Representação esquemática de uma unidade de SOFC.

Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de pós de LSCF calcinados a 800 e 1000°C, respectivamente.

Figura 6: Pontos de contato triplo em uma meia célula com catodo de LSCF.

Figura 7: Ilustração da estrutura cristalina tipo Perovskita.

Figura 8: Esquema de uma perovskita perfeita e outra distorcida.

Figura 9: Esquema da impregnação de eletrodos nanoestruturados em eletrodos porosos pré-sinterizados ou na estrutura do eletrólito.

Figura 10: Reação de complexação dos cátions metálicos.

Figura 11: Diagrama de blocos das etapas de produção de SOFC.

Figura 12: Reator Hidrotermal.

Figura 13: Fluxograma das etapas de obtenção do LSCF, pela rota 1(lado esquerdo) e pela rota 2 (lado direito).

Figura 14: Principais tipos de isotermas de adsorção-dessorção.

Figura 15: Difratogramas de raios-X dos pós como obtidos em diferentes tempos de cristalização a 150 °C.

Figura 16: Difratogramas de raios-X dos pós obtidos em diferentes tempos de cristalização e após calcinação a 800 °C por 4h.

Figura 17: Difratogramas de raios-X dos pós obtidos em diferentes tempos de cristalização e após calcinação a 900 °C por 4h.

Figura 18: Análise quantitativa de fases obtida por Refinamento Rietveld para os pós calcinados a 800 °C.

Figura 19: Análise quantitativa de fases obtida por Refinamento Rietveld para os pós calcinados a 900 ºC.

Figura 20: Análise termogravimétrica dos pós de LSCF como obtidos usando diferentes tempos de cristalização. Figura 21: Difratogramas de raios X do pó de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> obtidos após calcinação de 700, 800 e 900°C por 4h.

Figura 22: Difratogramas de raios X do pó de composição  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$  obtidos após calcinação de 700, 800 e 900°C por 4h.

Figura 23: Difratogramas de raios X do pó de composição  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$  obtidos após calcinação de 700, 800 e 900°C por 4h.

Figura 24: Difratogramas de raios X do pó de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> obtido pelo método citrato e calcinado a 700 e 900°C por 4h.

Figura 25: Análise de TG e DTA da amostra de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 26: Análise de TG e DTA da amostra de composição La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 27: Análise de TG e DTA da amostra de composição La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 28: Isoterma de adsorção/dessorção da composição LSCF6428, calcinada a 900º.

Figura 29: Isoterma de adsorção/dessorção da composição LSCF6446, calcinada a 900ºC.

Figura 30: Isoterma de adsorção/dessorção da composição LSCF6464, calcinada a 900ºC.

Figura 31: Análises granulométricas das 3 formulações em estudo, calcinadas a 900ºC.

Figura 32: Análise granulométrica da formulação LSCF6428 calcinada a 900°C e moída em moinhos de alta energia (500 rpm/1h) e de bolas (50 rpm/1h).

Figura 33: Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSCF de formulação  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ , calcinado a 900°C, aumentos de (a) 1000x e (b) 8000x.

Figura 34: Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSCF de formulação  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ , calcinado a 900°C, aumentos de (a) 1000x e (b) 8000x.

Figura 35: Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSCF de formulação  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ , calcinado a 900°C, aumentos de (a) 1000x e (b) 8000x.

Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de filmes de LSCF6428 a diferentes tempos e temperaturas de sinterização: (A) 1150°C/4h (B)1200°C/2h e (C)1200°C/3h.

Figura 37: Micrografia eletrônica de varredura da interface de filme de LSCF6428 a uma temperatura de sinterização de 1200%/1h.

Figura 38: Micrografia do filme de LSCF6428 sinterizado a 1200ºC/3h, e seu mapeamento químico.

Figura 39: Espectro de EDS da amostra de LSCF6428, impregnada com o PrOx e sinterizada a 1200°C/3h.

Figura 40: Representação esquemática dos arcos de alta (R2) e baixa (R3) frequência e da resistência ôhmica (R1) obtidos a 800°C em ar para a célula simétrica contendo o catodo LSCF6428 sinterizado a 1150°C/4h.

Figura 41: Circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros de impedância.

Figura 42: Espectros de impedância obtidos a 750 e 800°C para o catodo LSCF6428 sinterizado a 1150°C/4h.

Figura 43: Espectros de impedância obtidos a 750 e 800°C para o catodo LSCF6428 sinterizado a 1200°C/1h.

Figura 44: Espectros de impedância obtidos a 800°C para o catodo LSCF6428 sinterizado em diferentes patamares (1, 2 ou 3 horas) a 1200°C.

Figura 45: Gráficos de Arrhenius das resistências medidas em diferentes temperaturas.

Figura 46: Efeito da impregnação com PrOx na resistência específica por área (R<sub>p</sub>).

Figura 47: Gráficos de Arrhenius para os eletrodos com e sem impregnação com PrOx.

#### ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1: Reagentes utilizados na Rota 1.

Tabela 2: Reagentes utilizados na Rota 2.

Tabela 3: Parâmetros de rede, microdeformação, tamanho de cristalito e índices de refinamento para os pós de LSCF obtidos em diferentes tempos de cristalização, após calcinação a 900 °C por 4h.

Tabela 4: Composições químicas e estequiometrias calculadas e experimentais para os pós  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ ,  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$  e  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ .

Tabela 5: Resultados da área superficial específica obtida pelo metódo BET, das amostras de LSCF, sintetizadas pela rota citrato-hidrotermal nas diferentes composições.

Tabela 6: Valores de d<sub>50</sub> para as diferentes composições e temperaturas de calcinações estudadas.

Tabela 7: Resistência específica por área (Rp) de catodos LSCF6428 em função da temperatura de operação e da condição de sinterização.

Tabela 8: Separação dos processos de eletrodo em catodos sinterizados a 1150°C/4h e 1200°C/1h. A relação R3/Rp é indicada entre parênteses.

Tabela 9: Separação dos processos de eletrodo em catodos sinterizados a 1200°C/2h e 1200°C/3h. A relação R3/Rp é indicada entre parênteses.

# LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

SOFC: Solid Oxid Fuel Cell.

LSCF: Cobaltita de Lantânio Dopada com Estrôncio e Ferro.

AFC: Alkaline Fuel Cell - CaC Alcalina

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell - CaC de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons.

PAFC: Phosphoric Ackl Fuel Cell - CaC de Ácido Fosfórico.

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell - CaC de Carbonato Fundido.

AT-SOFC: Hight Temperature Solid Oxide Fuel Cell.

IT-SOFC: Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell.

TPB: Ponto de Contato Triplo

YCrO3: Cromita de ítrio.

LaCrO3: Cromita de Lantânio.

TEC: Coeficiente de Expansão Térmica, do inglês *thermal expansion coefficient.* 

YSZ: Zirconia estabilizada com itria, do ingles yttria-stabilized zirconia.

CaC: Célula a Combustível.

DRX: Difratometria de raios-X.

BET: Brunauer, Emmet e Teller.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

CGO: Céria dopada com gadolínio.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

FRX: Fluorescência de raios-X.

REA ou Rp: Resistência específica por área.

# SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	.viii
ÍNDICE DE TABELA	xi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES	xii
SUMÁRIO	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Células a Combustível	17
2.2- Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)	19
2.2.1- Componentes das SOFCs	22
2.2.3 - Uso de Gás Natural nas células a combustível de óxido sólido	27
2.3- Óxido-misto (LSCF)	28
2.4- Perovskita	29
2.5- Deposição de nanopartículas por processo de impregnação	31
2.6- Síntese de Pós Cerâmicos	32
2.6.1- Síntese dos Citratos	33
2.6.2- Hidrotermal Convencional	
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1- Rota 1: Síntese Hidrotermal Convencional	35
3.2- Rota 2: Síntese Citrato-Hidrotermal	
3.3- Caracterização dos pós cerâmicos	40
3.3.1- Fluorescência de Raios X (FRX):	40
3.3.2- Difratometria de Raios X (DRX):	40
3.3.4- Análise Termogravimétrica:	41
3.3.5- Adsorção Gasosa (BET):	41
3.3.6- Distribuição de Tamanho de Partícula:	43
3.3.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	
3.3.8- Espectroscopia de Impedância:	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 – Rota 1: Síntese Hidrotermal Convencional	46
4.1.1- Difração de Raios X (DRX)	46
4.1.2 – Análise Termogravimétrica (TG)	50
4.2- Rota 2: Síntese Citrato-Hidrotermal	51
4.2.1 – Fluorescência de Raios-X (FRX)	51
4.2.2- Difração de Raios X (DRX)	52
4.2.3- Análise Térmica:	55
4.2.4- Análise de Adsorção de Gás Nitrogênio (BET)	58
4.2.5- Distribuição de Tamanho de Partícula:	61
4.2.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Pós	63
4.2.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Filmes	65
4.2.8- Espectroscopia de Impedância	69
5. CONCLUSÕES	77
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79

#### 1. INTRODUÇÃO

As células a combustível, também denominadas pilhas a combustível, destacam-se como uma rota tecnológica alternativa para a geração de energia elétrica de forma sustentável. Estes dispositivos são capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. Há mais de trinta anos estão em desenvolvimento vários tipos de células a combustível, estando elas classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e consequentemente a temperatura de operação [1,2].

Protótipos que utilizam células a combustível como fonte de energia estão sendo fabricados para aplicações domésticas e industriais. abastecimentos de redes elétricas, substituição do motor a combustão interna de veículos e aplicações em instrumentos portáteis. Contudo as células a combustível ainda são inviáveis economicamente para uma boa competitividade no mercado, o que impõe a necessidade de contínuo desenvolvimento científico e tecnológico no sentido de viabilizar a sua utilização, melhorando а eficiência termodinâmica, tecnologia de processamento e custo [3].

A alta flexibilidade de combustíveis (tal como o gás natural produzido diretamente das plataformas), resistência a contaminantes, alta eficiência e possibilidade de projeto em ampla faixa de potências (desde miliwatts a megawatts) são fatores que têm despertado especial interesse pela célula a combustível de óxido sólido (SOFCs, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*), dentre os vários tipos de células. [4]. Outros fatores importantes no desenvolvimento de SOFC são: redução de custos com relação aos materiais utilizados, simples técnicas de processamento e melhoria da durabilidade em operação em longo prazo [5].

Tecnologicamente, o desenvolvimento destas células ainda encontra algumas limitações quanto à seleção e processamento dos materiais envolvidos. Este fato deve-se, principalmente, às altas temperaturas utilizadas,

14

que favorecem processos de corrosão, tensões térmicas, fadiga dos distintos componentes, entre outros. Estes aspectos têm motivado incessantes esforços por parte da comunidade científica no sentido de se estudar e desenvolver materiais e processos que possam atender as especificações para esta aplicação [6].

0 desenvolvimento de células que operem temperaturas а intermediárias (600-800 °C) tem merecido especial atenção pelos pesquisadores, uma vez que menores temperaturas de operação permitem uma escolha mais ampla de materiais interconectores (incluindo ligas metálicas), bem como a diminuição da temperatura de sinterização de eletrodos e da difusão interfacial entre eletrólito/eletrodo [7,8].

O óxido misto La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) é um material com estrutura do tipo perovskita que vem sendo investigado como um excelente candidato para aplicação como catodo em SOFC, devido a sua elevada condutividade mista (iônica e eletrônica) entre 600 e 800 °C. Para aplicação como catodo este material deve apresentar uma distribuição granulométrica homogênea entre as partículas, boa compatibilidade química e térmica com os demais componentes e microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante. A importância de estudar estes materiais é de grande relevância, pois as SOFCs são consideradas um dos mais promissores dispositivos geradores de energia elétrica, dentro de um mundo cada vez mais preocupado com a produção de energia de uma forma mais limpa, segura, economicamente independente e com mínimo impacto ambiental e à saúde humana [9,10].

Dentre as diferentes rotas de obtenção para os óxidos em estudo destaca-se a técnica dos citratos, derivada da patente de Pechini, e que vem sendo amplamente adotada na obtenção de materiais com propriedades desejadas para posterior deposição em substratos cerâmicos, por ser uma técnica simples e rápida [9].

O método hidrotermal convencional, um dos mais promissores para a preparação de pós cerâmicos com reduzido tamanho de partícula pode ser aplicado para obtenção de pós de LSCF. Os pós sintetizados pelo método hidrotermal têm alta cristalinidade e apresentam boa dispersão em meio aquoso, sendo adequados para a obtenção de suspensões aquosas para deposição de filmes cerâmicos. A síntese hidrotermal convencional também

15

apresenta uma excelente relação custo-benefício, por envolver um sistema fechado (sem problemas ambientais) e de alta eficiência energética [11]. Outra vantagem importante da síntese hidrotermal é que a pureza dos pós obtidos excede significativamente o grau de pureza dos materiais de partida, isso porque a cristalização hidrotermal é um processo de auto-purificação, durante o qual o crescimento de cristais/cristalitos tendem a rejeitar as impurezas presentes no ambiente de crescimento [12].

Neste contexto, este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal a preparação de pós de LSCF por uma combinação entre os métodos citrato e hidrotermal, uma associação de rotas químicas até então inédita na literatura do LSCF, e que se mostrou bastante eficaz para a obtenção de eletrodos porosos com características microestruturais e eletroquímicas compatíveis com os padrões internacionais.

Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- Sintetizar pós de LSCF (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>; 0,4 < y < 0,8) pelo método citrato-hidrotermal;</li>
- Estudar os efeitos das condições de calcinação na estrutura cristalina e na morfologia dos materiais particulados;
- Estudar a correlação microestrutura desempenho eletroquímico em células simétricas (catodo/eletrólito/catodo);
- Estudar o efeito da impregnação com óxido de praseodímio como um potencial agente catalítico para a reação de redução do oxigênio no catodo.

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Células a Combustível

A origem das células a combustível é de meados do século XX, seu princípio foi primeiramente descrito por William Grove. Sua célula a combustível operava a temperatura ambiente, utilizava um eletrólito de ácido sulfúrico, um cátodo de hidrogênio e um anodo de oxigênio [13]. No final do século passado Wilhelm Ostwald e Walther Nernst demostraram a vantagem da produção eletroquímica a frio em relação a produção de eletricidade [6].

A Célula a Combustível (*Fuel Cell*), é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível (hidrogênio) e por um oxidante (oxigênio) em energia elétrica e vapor de água. Este vapor de água pode nos fornecer energia térmica (calor) para diversas finalidades, inclusive para gerar mais energia elétrica (cogeração). As Células a Combustível possuem a eficiência termodinâmica não limitada pelo "Ciclo de Carnot" e são sistemas extremamente silenciosos e com agressão mínima ao meio ambiente, se comparados com os processos convencionais de geração de energia elétrica. Essa vantagem depende, entretanto, de como os combustíveis que serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio ( $H_2$ ) ou dióxido de carbono ( $CO_2$ ) [14].

Cada célula unitária de uma célula a combustível tem três componentes básicos: o anodo, o eletrólito e o catodo. Estes componentes podem ser fabricados com diversos materiais, tais como cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. Neste cenário, os materiais cerâmicos têm sido amplamente estudados para utilização em células a combustível [9], pois os óxidos cerâmicos geralmente apresentam atividade catalítica muito baixa para deposição de carbono e, ao mesmo tempo, podem exibir atividade catalítica apreciável para a oxidação de hidrocarbonetos [15].

Em uma célula a combustível, combustíveis gasosos alimentam continuamente o anodo (eletrodo negativo) e um oxidante (por exemplo, o oxigênio do ar) alimenta continuamente o catodo (eletrodo positivo); as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica. Uma célula de combustível, apesar de ter componentes e características

semelhantes às de uma bateria, difere em vários aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia. A máxima energia disponível é determinada pela quantidade de reagente químico armazenado dentro da própria bateria. A bateria deixará de produzir energia elétrica, quando os reagentes químicos forem consumidos. Em uma bateria secundária, os reagentes são regenerados por recarga, que envolve a colocação de energia na bateria de uma fonte externa. A célula à combustível,por outro lado, é um dispositivo de conversão de energia que, teoricamente, tem a capacidade de produzir energia elétrica, enquanto o combustível e o oxidante são fornecidos para os eletrodos [16].

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e consequentemente, a temperatura de operação. Os cinco principais tipos são: a AFC (Alkaline Fuel Cell - CaC Alcalina), PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - CaC de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons) e PAFC (Phosphoric Alck Fuel Cell - CaC de Ácido Fosfórico); e as células de alta temperatura são constituídas em MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell - CaC de Carbonato Fundido) e SOFC (Solid Oxide Fuel Cell-CaC de Óxido Sólido) [17].



Figura 1: Diferentes tipos de células e suas respectivas reações [18].

### 2.2- Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Em 1930, Emil Baur, um cientista suíço, e seu colega H. Preis testaram o uso de óxidos sólidos como eletrólito, usando materiais como óxidos de zircônio, ítrio, cério, lantânio e tungstênio. A primeira célula a combustível cerâmica, operando a 1000°C, desenvolvida por Baur e Preis, foi alcançada somente em 1937 [18].

Nos últimos 20 anos de investigação, o domínio das células a combustível de óxido sólido (SOFCs) tem aumentado exponencialmente [19]. A célula a combustível de óxido sólido é um sistema de conversão de energia desejável por causa de sua alta eficiência energética e sua flexibilidade a combustível. Para ser economicamente competitiva, no entanto, a temperatura de operação deve ser reduzida de forma que materiais menos onerosos possam ser usados. Para que as SOFCs possam operar em temperaturas mais baixas, materiais de cátodo mais eficientes devem ser desenvolvidos para reduzir a perda de polarização devido à redução do oxigênio [20].

Estas células têm se mostrado altamente promissoras como fontes de "energia limpa", pois as emissões de CO<sub>2</sub> são extremamente baixas quando da utilização de combustíveis que possuam carbono em sua composição. Suas partes constituintes são fixas operando livre de ruídos, tornando-as viáveis para uso doméstico, podendo também ser utilizadas em aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores [21]. Tecnologicamente, a utilização da concepção destas células encontra algumas limitações quanto à seleção e processamento dos materiais envolvidos. Este fato deve-se, principalmente, às altas temperaturas utilizadas, que favorecem processos de corrosão, tensões térmicas, fadiga dos distintos componentes, entre outros [6].

Atualmente as SOFCs apresentam duas variações em função de sua temperatura de operação: a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Alta: AT-SOFC (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) que opera entre 800 °C e 1000 °C, e a Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária: *IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell: ITSOFC*) que opera entre 600°C e 800°C. Esta classificação se deve principalmente aos desafios encontrados nas propriedades físicas, químicas,

19

térmicas, elétricas e microestruturais dos componentes constituintes em altas temperaturas de operação [9]. Devido às altas temperaturas de operação, o combustível pode ser reformado diretamente no anodo, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reforma externa. Além disso, a SOFC oferece a possibilidade de cogeração com sistema de turbina a gás, alcançando eficiências acima de 70% [4].

A célula a combustível de óxido sólido se diferencia dos outros tipos por ter todos os seus componentes em material cerâmico, eliminando assim, os problemas de corrosão dos materiais e eliminando também os problemas no eletrólito que ocorrem nos outros tipos de células como as de carbonato fundido [22]. Por apresentar todos os seus componentes em estado sólido, a SOFC permite utilizar processos de fabricação em camadas finas e compactas, com configurações flexíveis, aumentando desta forma o seu desempenho [23]. O estado sólido dos componentes da SOFC significa, em principio, que não há restrições com relação à configuração da célula, ou seja, existe a possibilidade de configurar a célula de acordo com o projeto da instalação. As SOFCs são projetadas com duas geometrias principais, como se mostra nas Figuras 2 e 3. As células tubulares são desenvolvidas pela Siemens Westinghouse desde o ano 1950. A configuração plana é mais recente encontrando-se num estado prematuro de desenvolvimento [23].



**Figura 2:** Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse [24].



**Figura 3:** Pilha a combustível de óxido sólido do tipo planar fabricada pela Siemens – Westinghouse [23].

O funcionamento da SOFC difere dos demais tipos de CaC, pois neste caso são os ânions de oxigênio que migram para encontrar a molécula de hidrogênio. O combustível (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) reage com os ânions O<sup>-2</sup> para formar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

O fluxo de oxidante (normalmente o ar) passa pelos poros do catodo onde é reduzido a  $O^{-2}$ , que migra até o anodo. O combustível (gás natural, por exemplo) passa pelo anodo onde sofre reforma e os produtos reagem com os ânions ( $O^{-2}$ ) para formar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os elétrons resultantes destas reações são capturados pelo anodo e entram no circuito externo. No catodo o oxigênio encontra os elétrons que chegam do circuito externo e são reduzidos a  $O^{-2}$ , estes por sua vez, migram pelo eletrólito até o anodo, recomeçando o ciclo [18], conforme mostra a Figura 4.

As etapas envolvidas para a célula tipo SOFC são:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \text{ (no ânodo)}$$

$$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2 e^- \text{ (na interface ânodo/eletrólito)}$$

$$O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-} \text{ (no cátodo)}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \text{ (total)} \text{ [6].}$$



Figura 4: Representação esquemática de uma unidade de SOFC [25].

#### 2.2.1- Componentes das SOFCs

Os principais componentes das SOFCs são: catodo, anodo, eletrólito, interconectores e selantes. Cada um destes componentes tem propriedades específicas e deve atender a requisitos bastante rigorosos para a fabricação e operação das SOFCs.

#### 2.2.1.1- Cátodo

A principal função do catodo é promover os sítios reacionais para a redução eletroquímica do oxidante. Portanto o material escolhido para catodo deve ser estável em ambiente oxidante e ter condutividade eletrônica suficiente (200 S/cm) assim como atividade catalítica para a reação do gás oxidante em condições de operação [26].

Como os demais materiais utilizados em células a combustível de óxido sólido, os catodos devem obedecer alguns critérios gerais:

baixo custo e facilidade de fabricação;

 os valores dos coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da célula devem ser próximos;

 estabilidade de fase, microestrutural e química durante a operação da célula;  compatibilidade com os outros componentes da célula, com os quais mantém contato, durante a sua fabricação e operação;

• alta condutividade elétrica mista: iônica e eletrônica;

 alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes [17].

Para satisfazer estas necessidades, os eletrodos são confeccionados com materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos na sua composição, uma vez que esses materiais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio [24]. Ultimamente, estão sendo pesquisados outros materiais para utilização como catodo de SOFC, dos quais pode-se citar os catodos baseados em gadolínio, estrôncio e praseodímio [27].

A reação de redução do oxigênio no catodo de uma célula a combustível acontece em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, bem como nos pontos de contato triplo (TPB), que é a interface entre os poros do material de eletrodo preenchido pelo gás (ar ou oxigênio), o eletrodo e o eletrólito. Alguns processos podem ser limitantes nas reações catódicas, principalmente: a difusão gasosa (externa ao eletrodo ou em seus poros); adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; difusão do oxigênio adsorvido e transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito.

O desempenho eletroquímico de um cátodo depende, dentre outros fatores, da microestrutura dos materiais particulados, que por sua vez depende do método de síntese e processamento cerâmico empregado. A Figura 5 mostra micrografia típica de partículas de LSCF encontrada na literatura. De acordo com Vargas et al [14], os pós obtidos pela síntese dos citratos apresentaram partículas com boa homogeneidade.



Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície de pó de LSCF calcinado a 1000ºC [14].

### 2.2.2.2-Anodo

O ânodo como parte da SOFC, onde os elétrons são liberados, é obviamente crucial para um bom desempenho da célula a combustível. Em especial, as seguintes propriedades específicas são necessárias para o anodo.

 atividade catalítica: o anodo deve ter uma alta atividade catalítica para a oxidação do gás combustível.

 estabilidade: o ânodo deve ser quimicamente, morfologicamente, e dimensionalmente estável na temperatura de operação; também deve ser tolerante para com os contaminantes.

 condutividade: a condutividade elétrica máxima é desejada para minimizar as perdas ôhmicas.

 compatibilidade: o anodo deve apresentar compatibilidade química, térmica e mecânica compatível com os componentes de outras células a combustível durante a fabricação bem como em operação.

 porosidade: a porosidade do anodo deve ser adaptada em relação às considerações de transportes de massa, assim como a resistência mecânica. Tais requisitos são resultado de anos de estudo com o objetivo de desenvolver um anodo com alta performance [28].

#### 2.2.2.3- Eletrólito

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Idealmente, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico.

Eletrólitos sólidos são empregados em células eletroquímicas, nas quais os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos ou líquidos. Eles desempenham três funções críticas:

• separar os reagentes;

• bloquear toda condução eletrônica para que não flua internamente;

 promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo [17].

De forma geral, pode-se dizer que existem duas grandes classes de eletrólitos sólidos: os poliméricos e os cerâmicos. Eletrólitos sólidos poliméricos não são estáveis em altas temperaturas e, portanto, não podem ser utilizados em células a combustível de temperatura alta ou intermediária. Eletrólitos sólidos cerâmicos, por sua vez, são bem mais estáveis e por isso são empregados em dispositivos que atuam em altas temperaturas [24].

A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante ( $O_2$ ) ou com o combustível ( $H_2$ , hidrocarbonetos, etc). Então a escolha se reduz geralmente a eletrólitos sólidos condutores de íons  $O^{-2}$  ou H+.

As propriedades que os eletrólitos devem necessariamente apresentar, fixadas por considerações eletroquímicas e pela alta temperatura de operação, são:

- alta condutividade iônica (maior que 0,1 S.cm-1 a 900 °C);
- baixo número de transferência eletrônico (< 10-3 a 900 °C);</li>
- estabilidade de fase desde a temperatura ambiente até ~ 1100 °C;

 expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula;

 compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão, e com o oxigênio e o material combustível;

• impermeabilidade a gases;

mecanicamente resistente, com resistência à fratura maior que 400
 MPa à temperatura ambiente.

A estes requisitos tecnológicos deve-se somar o requisito econômico, ou seja, os custos dos materiais de partida e de fabricação devem ser moderados [17].

Para uma cerâmica atuar como eletrólito sólido, deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos. Assim, um eletrólito sólido cerâmico é um sólido puro (condutores intrínsecos) com um gap de energia superior a 3 eV ou uma solução sólida onde o número de defeitos iônicos foi aumentado por meio da formação de solução sólida (condutores extrínsecos) [25].

#### 2.2.2.4- Interconectores

Dentre as funções do interconector destacam-se: separar fisicamente o catodo e anodo das células unitárias, conectar eletricamente o anodo de uma célula unitária ao catodo da outra e distribuir os gases nas superfícies dos eletrodos. O interconector é um componente que exige rigorosos requisitos nas condições de operação da SOFCs, tais como alta condutividade elétrica; estabilidade química, dimensional e estrutural, sob atmosferas oxidantes e redutoras; coeficiente de expansão térmica compatível com os materiais da célula, desde a temperatura ambiente à temperatura de operação da pilha para evitar tensões mecânicas; estabilidade microestrutural sob gradiente de potencial químico; impermeabilidade ao oxigênio e/ou hidrogênio; alta condutividade térmica e resistência mecânica em altas temperaturas; baixo custo de fabricação para viabilizar a comercialização das SOFCs [29].

As pesquisas com possíveis materiais que possam ser empregados como interconectores têm se concentrado nas últimas décadas em óxidos de terras raras. Entretanto, poucos óxidos podem satisfazer os rigorosos requisitos

26

deste componente, sendo que os possíveis materiais são a cromita de ítrio (YCrO<sub>3</sub>) e a cromita de lantânio (LaCrO<sub>3</sub>) [29].

#### 2.2.2.5- Selantes

Os selantes são responsáveis pela vedação das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os requisitos que este componente deve atender são bastante rigorosos. Dentre eles podemos citar: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e estabilidade física e química a altas temperaturas [21].

Os materiais mais comumente empregados como selantes em SOFCs são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, pois estes materiais têm demonstrado que podem resistir a mais de 1000 h de operação da célula sem degradação significativa [21].

#### 2.2.3 - Uso de Gás Natural nas células a combustível de óxido sólido

A SOFC pode operar com hidrogênio ou com vários combustíveis, incluindo gás natural, sem a necessidade de um reformador de combustível externo. O gás natural pode ser reformado internamente nas SOFC a temperaturas tão baixas quanto 600°C, o que significa que até mesmo a baixas temperaturas SOFC podem ser operadas com gás natural, sem a necessidade de um reformador externo complexo. Entretanto, para algumas aplicações, em escala menor, remotas, gases como o propano ou butano oferecem vantagens práticas significantes. Para SOFC de temperatura intermediária operando a temperaturas de 500°C, metanol é considerado o combustível mais adequado [26].

A reação global de oxidação do metano (gás natural) é dada pela Equação 1, possuindo um  $\Delta H_R$  de - 806,4 kJ mol<sup>-1</sup>.

 $\mathrm{CH}_4 \ + \ 2 \ \mathrm{O}_2 \ o \ 2 \ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \ + \ \mathrm{CO}_2$ 

Equação 1.

Entretanto para a utilização de gás natural como combustível primário de uma usina de células a combustível, deve-se conduzir sua reforma numa instalação de processamento de gás, onde o gás natural é convertido em uma mistura gasosa composta de aproximadamente 4/5 de H<sub>2</sub> e 1/5 de CO<sub>2</sub> com menos de 1% de CO (desconsiderando-se o excesso de vapor d'água). Para células de baixa temperatura de operação deve-se manter a concentração de CO bastante baixa, pois o monóxido de carbono envenena o eletrocatalisador, desativando a célula.

O gás natural, antes do processo de reforma, deve passar por um processo de descontaminação de enxofre por adsorção, de modo a proteger o catalisador do processo de reforma e o eletrocatalisador da célula. Em instalações comerciais (maiores que 100 kW elétrico) utiliza-se óxido de zinco como adsorvedor de enxofre [2].

A reforma se processa alimentando-se o gás natural com vapor d'água em um reator aquecido do tipo coluna de enchimento de alto desempenho (reformador), preenchido com catalisador de níquel, segundo a reação de reforma a vapor, apresentada na Equação 2.

# 2.3- Óxido-misto (LSCF)

O óxido misto La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-Y</sub>Fe<sub>Y</sub>O<sub>3-õ</sub> (LSCF) é um material de estrutura do tipo pseudo-perovskita que tem atraído crescente atenção devido à sua propriedade mista de condutividade iônica e eletrônica [24]. Além disso, se tornou um excelente candidato como condutor para o cátodo da *IT-SOFC*, requerendo, uma microestrutura com porosidade controlada para permeação do gás oxidante, homogênea distribuição granulométrica entre as partículas e boa compatibilidade química e térmica com os demais componentes [14]. No entanto, catodos de LSCFs têm de ser selecionados cuidadosamente, porque eles têm um valor significativamente maior de coeficiente de expansão térmica (TEC) do que o comumente usado, e, em princípio, este defasamento pode

levar a fenômenos de degradação durante os ciclos térmicos, como a delaminação da camada do eletrodo [30]. Além de funcionar como um cátodo para a SOFC, também é um excelente coletor de corrente, fundamental para o estudo de outros materiais catódicos menos condutivos [20].

Dentre as diferentes rotas de obtenção encontradas na literatura para o LSCF, destacam-se o método dos precursores poliméricos (método Pechini), o método dos citratos (derivado de Pechini), método da combustão, o método sol-gel, o método sol-gel assistido por microondas e a síntese hidrotermal [10-31].

Em meio às várias aplicações, os óxidos mistos destacam-se como: material catódico em CaC, como membrana de separação dos íons e das moléculas de oxigênio, como catalisador para reações de combustão de hidrocarbonetos e de redução de peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas e como membranas cerâmicas para redução parcial do metano para síntese de gás [14].

Como citado, o LSCF, é um condutor misto. Assim, quando esse material é aplicado como catodo de SOFC, todas as regiões de contato entre grãos de LSCF e poros acessíveis ao gás serão regiões de contato triplo, conforme ilustrado na figura abaixo [32].



Figura 6: Pontos de contato triplo em uma meia célula com catodo de LSCF puro [32].

# 2.4- Perovskita

Uma estrutura perovskita típica é geralmente descrita pela fórmula geral ABO<sub>3</sub>, onde A representa um cátion divalente ou trivalente com raio iônico comparativamente grande, e B representa um cátion trivalente ou tetravalente

com raio iônico pequeno. A formação de vacâncias aniônicas nesta estrutura se dá pela substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência [33]. O cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons de oxigênio [31].

As perovskitas são conhecidas como catalisadores ativos para o tratamento do gás de exaustão automotivo. Sua alta estabilidade térmica, até mais de 1000°C e o grande número de íons metálicos que podem ser incorporados à estrutura ABO<sub>3</sub> possibilitam o estudo de várias espécies desses óxidos [34]. A estrutura de rede das perovskitas é mostrada na Figura 7.

Materiais com estrutura tipo perovskita podem apresentar alta condutividade iônica desde que possuam alta concentração de vacâncias aniônicas. Este requisito vem da estrutura cristalina relativamente fechada quando comparada com a estrutura fluorita [33].

A perovskita ideal cúbica pertence ao grupo espacial Pm3m. Ela é altamente simétrica em temperaturas elevadas, porém em temperaturas baixas pode apresentar distorções. A distorção da perovskita ideal para simetrias mais baixas (hexagonal, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica) é muito comum e está bastante relacionada à diversidade de características das perovskitas, como condutividade eletrônica e iônica, ferroeletricidade, piezoeletricidade. [32].



Figura 7: Ilustração da estrutura cristalina tipo Perovskita [32].



Figura 8: Esquema de uma perovskita perfeita e outra distorcida [32].

# 2.5- Deposição de nanopartículas por processo de impregnação

As altas temperaturas de processos são necessárias para atingir uma boa ligação e contato entre eletrodos e eletrólitos, devido a isso, eletrodos nanoestruturados de SOFC foram desenvolvidos para ignorar a alta temperatura de processamento através da deposição catalítica e/ou nanopartículas eletroquimicamente ativas em uma superfície rígida, por meio de técnicas de impregnação. Um processo de impregnação envolve a precipitação e decomposição de uma solução de metal, dentro de um eletrodo poroso ou na estrutura do eletrólito. As nanopartículas catalíticas impregnadas podem formar distribuição discreta ou de uma rede fina e contínua sobre a superfície porosa, como mostrado esquematicamente na Figura 9. A estrutura porosa pode ser de eletrodos condutores como LSM ou materiais de eletrólito a base de céria dopada. O último requer a deposição de uma camada de nanopartículas contínua com condutividade eletrónica elevada, bem como atividade eletrocatalítica elevada, e as impregnações múltiplas são necessárias para atingir a condução de elétrons suficientes. A vantagem do uso de materiais nanoestruturados na impregnação é a flexibilidade na seleção e combinação de materiais catalíticos altamente ativos com estrutura altamente estável e com estrutura eletrônica ou iônico para satisfazer rigorosos requisitos de anodo e catodo de células SOFC [35].



Figura 9: Esquema da impregnação de eletrodos nanoestruturados em eletrodos porosos pré-sinterizados ou na estrutura do eletrólito [35].

## 2.6- Síntese de Pós Cerâmicos

A principal técnica que envolve reações no estado sólido conhecida como mistura de pós ou método cerâmico, consiste basicamente na reação entre reagentes na forma de óxidos e/ou carbonatos [34].

Alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. O processamento destes materiais também tem uma influencia significante nas propriedades dos pós e comportamento de sinterização dos compactos. Os pós cerâmicos nanocristalinos obtidos através de métodos químicos apresentam como principais características intrínsecas a alta reatividade e homogeneidade química, além disso, permitem o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas [36].

Diversos métodos de síntese têm sido empregados para obtenção de óxidos mistos visando sua utilização como insumos para manufatura de componentes de células a combustível de óxido sólido. A síntese por combustão, o processo sol-gel, método dos precursores poliméricos, síntese hidrotérmica, síntese via plasma, síntese por microondas, método da coprecipitação, liofilização (freeze drying), pirólise por nebulização (spray pyrolysis) são os comumente encontrados [26].

A seguir é apresentada uma descrição sucinta dos métodos de síntese utilizados neste trabalho.

#### 2.6.1- Síntese dos Citratos

A técnica dos citratos, derivada da patente de Pechini, vem sendo amplamente adotada na obtenção de materiais com propriedades desejadas para posterior deposição em substratos cerâmicos [9]. Essa técnica envolve uma fase aquosa, que mantém a homogeneidade da solução aquosa dos sais no gel e no produto óxido sólido final, podendo oferecer vantagens significantes na produção de óxidos dopados de alta homogeneidade [37].

A técnica baseia-se na habilidade de certos ácidos hidróxicarboxílicos tal como o ácido cítrico, em formar quelatos polibásicos com vários cátions dissolvidos como sais em meio apropriado. Como o ácido cítrico é um ácido fraco, com três carboxilas e um grupo hidroxila, este pode coordenar-se com íons metálicos aumentando assim a homogeneidade da mistura. Com aquecimento adicional, para remover o excesso de solvente, forma-se um citrato precursor com alta viscosidade, exibindo fortes interações de coordenação associadas com o complexo, de maneira que os íons metálicos permanecem na mesma posição daquelas da matriz orgânica, retendo a distribuição homogênea em escala molecular [38].



Figura 10: Reação de complexação dos cátions metálicos [32].

#### 2.6.2- Hidrotermal Convencional

Síntese hidrotérmica refere-se à utilização de reações químicas que são realizadas em uma autoclave, que é mantida acima da temperatura ambiente e pressão para sintetizar um produto. Processos de sínteses hidrotérmicas seguem um mecanismo de dissolução / precipitação, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel. Os parâmetros importantes na síntese hidrotérmica são, por exemplo, o tipo e a concentração do mineralizador, tempo de reação, a temperatura e a composição dos óxidos alvo [22].

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros minerais contendo silicato. Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotermais, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de estabilidade relativa.

Os principais fatores que influenciam a formação de cristais são:

- Composição do gel;
- pH;
- Temperatura;
- Tempo de cristalização.

Pela identificação e escolha dos parâmetros ótimos de síntese hidrotermal é possível obter uma determinada fase com alto grau de cristalinidade [39].

Entre as várias técnicas de processamento de material, a síntese hidrotermal apresenta um baixo consumo de energia, método de fabricação benigno para o meio ambiente, capaz de produzir pós homogêneos, com maior grau de cristalinidade e um melhor controle sobre o tamanho e a forma [40].

Outra vantagem importante da síntese hidrotérmica é que a pureza dos pós sintetizados hidrotermicamente excede significativamente o grau de pureza dos materiais de partida, isso porque a cristalização hidrotermal é um processo de auto-purificação, durante o qual o crescimento de cristais/cristalitos tendem a rejeitar as impurezas presentes no ambiente de crescimento [41].

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Os óxidos mistos com estrutura perovskita (ABO<sub>3</sub>), objetos de estudo deste projeto, foram as cobaltitas de lantânio com substituições dos elementos dos sítios A e B por Sr e Fe. A Figura 11 mostra as principais etapas para a obtenção de células simétricas. Essas etapas serão descritas a seguir para os diferentes pós de LSCF, os quais foram sintetizados visando aplicação como cátodo de SOFC.



Figura 11: Diagrama de blocos das etapas de produção de uma SOFC.

#### 3.1- Rota 1: Síntese Hidrotermal Convencional

Pós de cobaltita de lantânio dopada com Sr e Fe de composição nominal  $La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_3$  foram preparados por síntese hidrotermal convencional utilizando tempos de cristalização de 5, 7 e 9 h. Os materiais de partida utilizados foram nitratos e carbonatos dos elementos La, Sr, Co e Fe e KOH como agente mineralizador.

Tabela 1: Reagentes utilizados na Rota 1.		
Reagentes Utilizados	Marca	Pureza
Carbonato de Lantânio Hexahidratado	Sigma Aldrich	99,9%
Nitrato de Estrôncio	Vetec	99%
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Sigma Aldrich	98%
Nitrato de Ferro Nonahidratado	Sigma Aldrich	98%
Hidróxido de Potássio	Sigma Aldrich	90%

Inicialmente, em quantidades estequiométricas de carbonato de lantânio foram dispersas em 20 mL de água destilada sob agitação magnética constante por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados carbonato de estrôncio e nitratos de cobalto e ferro, em intervalos de 30 minutos. Na sequência, adicionou-se hidróxido de potássio e manteve-se a agitação por 1 h. A solução final foi transferida para o reator hidrotermal que foi acondicionado em um forno tipo mufla a 150°C, onde permaneceu por 5, 7 ou 9 h. Após tratamento hidrotermal a diferentes tempos de cristalização, os pós obtidos foram submetidos a lixiviação ácida em centrífuga (3000 rpm por 10 minutos), lavados, secos e então calcinados a 800 e 900 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 3ºC/min. Os pós como obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica em equipamento da bp Engenharia (RB-3000). Os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios X, em um equipamento Shimadzu/XRD-6000, radiação CuK<sub> $\alpha$ </sub>, com 40 kV e 40 mA; e por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30). A análise quantitativa de fases, o cálculo do tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede do LSCF foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X utilizando o software MAUD [42].

#### 3.2- Rota 2: Síntese Citrato-Hidrotermal

Os materiais de partida utilizados nas sínteses foram os nitratos dos elementos La, Sr, Co e Fe e o  $C_6H_8O_7$ . A Tabela 2 lista os reagentes utilizados nas sínteses e suas respectivas purezas.
Tabela 2: Reagentes utilizados na Rota 2.			
Reagentes Utilizados	Marca	Pureza	
Nitrato de Lantânio Hexahidratado	Sigma Aldrich	99,9%	
Nitrato de Estrôncio	Vetec	99%	
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Sigma Aldrich	98%	
Nitrato de Ferro Nonahidratado	Sigma Aldrich	98%	
Ácido Cítrico Anidro	Synth	99,5%	

Para obtenção dos pós de LSCF, foram sintetizados pós com três composições diferentes:  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  (LSCF6428);  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$  (LSCF6446) e  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$  (LSCF6464), através da combinação de dois metódos de sínteses: a síntese dos citratos e a síntese hidrotermal convencional. A escolha das composições foi devido a bom resultado encontrado na literatura para condutividade elétrica, variando de 200-330 S/cm, para composições com x=0,4 [43].

Inicialmente foram realizados os cálculos para determinação das quantidades de reagentes no processo de síntese de 1g para cada composição. Após pesagem dos reagentes nas proporções estequiométricas desejadas, os nitratos de lantânio, estrôncio, cobalto e ferro foram dissolvidos em água destilada, sob agitação magnética e aquecimento a 60°C. Depois da completa dissolução dos sais, o ácido cítrico foi adicionado na proporção 2:1 molar em relação ao total de cátions, ainda sob agitação magnética e aquecimento até a completa homogeneização por aproximadamente 1h, resultando em uma solução transparente amarelada de pH=3. Logo após a realização da síntese pelo método dos citratos, a solução obtida foi transferida para o reator hidrotermal (Figura 12). O volume da solução utilizada no reator foi de ¼ do volume interno total do reator para que ocorresse o equilíbrio das fases líquido-vapor.

A solução depositada no reator foi submetida a aquecimento em um forno tipo mufla a 150°C durante 3 h. O pó resultante foi seco em estufa a 75°C

durante 30 min e desaglomerado em almofariz. Posteriormente, o pó obtido foi calcinado durante 4h a 700, 800 e 900°C, e então caracterizados por diferentes técnicas de caracterização.



Figura 12: Reator Hidrotermal

O fluxograma abaixo mostra as etapas para a obtenção dos pós cerâmicos de LSCF, os quais foram sintetizados visando uma aplicação posterior como cátodo de células a combustível de óxido sólido.





# 3.3- Caracterização dos pós cerâmicos

### 3.3.1- Fluorescência de Raios X (FRX):

A Técnica de Fluorescência de Raios X é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa para a identificação dos elementos presentes numa amostra, mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Neste trabalho as composições químicas dos pós de LSCF foram determinadas a partir dos resultados de fluorescência de raios X. A análise de FRX foi realizada num equipamento da marca Shimadzu modelo XRF–1800 Sequencial, neste é empregada a metodologia de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), sendo sua faixa de detecção do sódio (Na - Z=11) ao urânio (U - Z=92) e radiação RhK $\alpha$  ( $\lambda$  = 0,615Å), no modo semi-quantitativo e no qual as amostras encontravam-se na forma de pastilha prensada. As amostras foram prensadas, em uma prensa hidráulica, com ácido bórico na proporção de 5:1 (ácido bórico:amostra), na pressão de 137,895 Mpa e com o tempo de 1 minuto.

#### 3.3.2- Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [39]. A partir de experimentos de raios X é possível verificar também a cristalinidade do material, o tamanho de cristalito e o sistema de cristalização.

Os pós cerâmicos de LSCF foram caracterizados neste trabalho por difratometria de raios X em equipamento Rigaku, modelo Miniflex II, com tensão aplicada de 30 kV e corrente de 15 mA. A varredura angular utilizada foi de 20 entre 10° e 90°. O detector usado é chamado de D/teX Ultra e possui um número de contagens aproximadamente 30 vezes maior que o detector SC (Scintillation Counter). Essa grande quantidade de contagem proporciona uma maior precisão da posição dos picos.

#### 3.3.4- Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica que consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada de curva TG se obtém a curva DTA, que em outras palavras dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo [39].

As análises térmicas foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu TG/DTA-60, com uma taxa de aquecimento de 10°C min-1 em atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL min-1, de temperatura ambiente até a temperatura de1000°C.

### 3.3.5- Adsorção Gasosa (BET)

O Método de BET consiste na adsorção física de um gás inerte (N<sub>2</sub>) a baixas temperaturas. Através de isoterma de BET, é possível a determinação de informações sobre a área superficial específica dos sistemas e formato de poros.

A área superficial específica de uma dada massa de sólido é inversamente proporcional ao tamanho das partículas constituintes. A relação entre essas grandezas dependerá do formato das partículas e da densidade do sólido [31].

A Figura 14 mostra as principais isotermas de adsorção-dessorção. Nas isotermas com histerese, a curva inferior representa a adsorção e a superior representa a dessorção.



Figura 14: Principais tipos de isotermas de adsorção-dessorção [32].

Isotermas do tipo I: É comum em estruturas que possuem predominantemente microporos.

Isotermas do tipo II: É o tipo de isoterma mais comum, característica da adsorção forte de gases por materiais não porosos.

Isotermas do tipo III: É característica de interações fracas entre adsorvente e adsorbato. Pode estar associada tanto a materiais não porosos como microporosos.

Isotermas do tipo IV: Apresentam uma histerese comumente associada à presença de mesoporos.

Isotermas do tipo V: São convexas em relação ao eixo das pressões relativas e são características de forças fracas de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Essas isotermas são indicativas de sólidos micro ou mesoporosos Isotermas do tipo VI: Descrevem sistemas extremamente homogêneos e não porosos [32].

No presente trabalho as isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras foram realizadas em um equipamento de marca Quantachrome, modelo Nova 2200, munido de software para determinar a área superficial específica. Antes das medidas de adsorção, todas as amostras foram degaseificadas por 1h a 200°C.

#### 3.3.6- Distribuição de Tamanho de Partícula

A análise granulométrica de partículas sólidas abrange a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada faixa de tamanho.

As análises de tamanho de partículas foram realizadas no equipamento granulômetro da marca Microtrac, modelo S3500. A metodologia do equipamento é a de granulometria por dispersão a laser. O meio dispersante utilizado na análise foi água destilada.

#### 3.3.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada para caracterização de materiais cerâmicos, pois permite atingir aumentos muito superiores ao da microscopia ótica. Na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia,etc.).

No presente trabalho, as análises de microscopia realizadas nos pós foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo XL-30-ESEM da marca Philips .

Os pós foram depositados em um porta amostras e em seguida recobertos com uma fina camada de ouro utilizado para melhorar a condutividade elétrica das amostras. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 1000 a 15000 vezes para todas as amostras estudadas.

As análises de microscopia realizadas nos filmes foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo MEVTM3000 da marca Hitachi.

#### 3.3.8- Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem se tornado muito utilizada na pesquisa e desenvolvimento de células a combustível, pois, os estudos envolvem uma medida elétrica relativamente simples que pode fornecer informações detalhadas sobre o sistema, propriedades de transporte de massa, taxa de reações químicas, propriedades dielétricas e até informações sobre defeitos, microestrutura, influência composicional, etc.

Nas medidas de impedância, usualmente, uma perturbação de tensão alternada é aplicada a um sistema e se mede a corrente através dele. As medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância [44].

Para as análises de impedância do LSCF (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>), as amostras foram preparadas utilizando a configuração de célula simétrica (catodo/eletrólito/catodo). Pastilhas do material do eletrólito com densidade relativa superior a 97% foram preparadas usando CGO comercial (Praxair) mediante prensagem isostática a 350 MPa e sinterização a 1550 °C por 4 h. A deposição de filmes do catodo em ambas as faces do eletrólito ocorreu por serigrafia (screen-printing) de tintas obtidas a partir da mistura entre 1,2 gramas do catodo e 1 mL de um veículo serigráfico comercial (Quimiceram – Portugal). Os filmes como depositados foram primeiramente secos a 60°C por 2 h e então sinterizados entre 1150 e 1200°C por 1-4 h utilizando taxas de aquecimento e resfriamento de 2°C/min. O programa de sinterização adotado para todas as amostras envolveu um primeiro aquecimento a 400°C por 30 minutos a fim de eliminar os ligantes orgânicos. Após sinterização, a área dos filmes de catodo foi de 0,2 cm<sup>2</sup>.

Para aumento do desempenho eletroquímico dos eletrodos estudados, foi preparada uma solução alcoólica do nitrato de praseodímio. A concentração na solução foi 0,35 molar. Foi gotejado 0,1 microlitros dessa solução sobre os eletrodos. O oxido de praseodímio foi obtido após calcinação a 800°C por 2 horas.

Os valores de resistência específica por área (REA) foram determinados por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 650 e 800 °C em ar estático. A amplitude do sinal AC foi 100 mV em uma faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz. Menores amplitudes (30 e 50 mV) deram respostas de magnitude similar, mas de pobre resolução. Os dados de impedância foram corrigidos para a área do eletrodo e divididos por 2 (célula simétrica) a fim de obter a REA de cada catodo.

É importante mencionar que, embora a faixa de frequência comumente utilizada para a caracterização eletroquímica de eletrodos (catodos e anodos) desça a valores inferiores a 1 Hz, os catodos estudados neste trabalho tiveram seus dois processos eletroquímicos (difusão e transferência de carga) satisfatoriamente revelados na faixa entre 1 MHz e 20 Hz.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

# 4.1 – Rota 1: Síntese Hidrotermal Convencional

#### 4.1.1- Difração de Raios X (DRX)

A Figura 15 ilustra o difratograma de raios X dos pós de composição  $La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_3$  (LSCF) obtidos por síntese hidrotermal convencional utilizando tempos de cristalização de 5, 7 ou 9 h a 150°C. Os resultados indicaram que o simples tratamento hidrotermal não foi suficiente para a obtenção da perovskita desejada. Independentemente do tempo de cristalização, todos os pós como obtidos apresentaram poucos picos de difração característicos da fase LSCF e grande quantidade de fases deletérias, principalmente hidróxidos e carbonatos oriundos dos materiais de partida utilizados.

Intensidade (u.a.)



Figura 15: Difratogramas de raios-X dos pós como obtidos em diferentes tempos de cristalização a 150°C.

Os difratogramas de raios X dos pós obtidos com diferentes tempos de cristalização e calcinados a 800 e 900 °C por 4h são indicados nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Ao contrário dos pós como obtidos, os tratamentos térmicos a 800 e 900°C permitiram obter a fase do LSCF acompanhada de pequenos picos de fases secundárias, especialmente para curtos tempos de cristalização, isso mostrou que mesmo o tempo de cristalização não sendo suficiente para formar o composto influenciou na formação da fase desejada após tratamento térmico adicional. Para os pós calcinados à mesma temperatura, a quantidade de fases secundárias aumenta com o tempo de cristalização.

Nos pós calcinados, o aumento do tempo de cristalização para 7 ou 9 h contribuiu para decompor a fase LSCF, favorecendo a formação da fase secundária SrLaCoO<sub>4</sub> (JCPDS 34-1296). Zhou et al. [31] também relataram a formação desta fase em pós de LSCF, testificando que ela não contribui para reduzir o desempenho eletroquímico do LSCF como material de catodo em células a combustível de óxido sólido. A fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrada nas simetrias cúbica e hexagonal, está associada à decomposição do carbonato de lantânio La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub>, que pode ser remanescente do processo de lixiviação ácida e/ou proveniente da não total dispersão dos íons La<sup>3+</sup> na etapa de preparação da solução precursora. Os resultados das tentativas preliminares de obtenção de nanopós de LSCF por síntese hidrotermal convencional mostram que o ajuste das condições de síntese, desde a preparação da solução precursora, permitindo dispersar melhor os cátions metálicos; aliado à otimização das condições de calcinação, são procedimentos simples que possibilitam a redução e/ou eliminação de fases secundárias.

47



Figura 16: Difratogramas de raios-X dos pós obtidos em diferentes tempos de cristalização e após calcinação a 800ºC por 4h.



Figura 17: Difratogramas de raios-X dos pós obtidos em diferentes tempos de cristalização e após calcinação a 900°C por 4h.

A análise quantitativa de fases e a determinação dos parâmetros de rede do LSCF, obtidos por refinamento Rietveld usando o software MAUD, são apresentados nas Figuras 18 e 19, bem como na Tabela 2.



**Figura 18:** Análise quantitativa de fases obtida por Refinamento Rietveld para os pós calcinados a 800°C.



**Figura 19:** Análise quantitativa de fases obtida por Refinamento Rietveld para os pós calcinados a 900°C.

Tratamento Hidrotermal	% de LSCF	Parâmetros de rede (Å)	Microdeformação (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Índices do Refinamento
		a= 5,43			R <sub>wp</sub> = 21,07
5h	87,33±0,93	b = 5,43	0,24	54,18	R <sub>exp</sub> = 11,09
		c = 13,21			S = 1,9
		a = 5,44			R <sub>wp</sub> = 19,66
7h	55,52 ± 0,62	b = 5,44	0,22	82,48	R <sub>exp</sub> = 11,89
		c = 13,23			S = 1,65
		a = 5,43			R <sub>wp</sub> = 21,71
9h	59,09±0,82	b = 5,43	0,16	57,33	R <sub>exp</sub> = 17,33
		c = 13,18			S = 1,68

**Tabela 3:** Parâmetros de rede, microdeformação, tamanho de cristalito e índices de refinamento para os pós de LSCF obtidos em diferentes tempos de cristalização, após calcinação a 900°C por 4h.

A análise quantitativa de fases indica a obtenção de 85% e 87% em massa do LSCF para 5 h de cristalização quando calcinados a 800 e 900°C, respectivamente, e aproximadamente 60% em massa para os pós obtidos com 7 e 9 h de cristalização a 900°C. Como mencionado anteriormente, a decomposição do LSCF proporciona a formação de aproximadamente 40% da fase SrLaCoO<sub>4</sub> nos pós obtidos a 7 ou 9 h a 900°C. De acordo com a Tabela 3, os parâmetros de rede calculados para a fase LSCF obtida a 900°C estão em bom acordo com os encontrados na carta JCPDS 48-0124 (a = b = 5,445 Á; c = 13,255 Á) para a estrutura perovskita exibindo simetria romboédrica (grupo espacial  $R\overline{3}c$ ). Os tamanhos médio de cristalito para o LSCF, entre 54 e 82 nm,

estão em acordo com aqueles reportados por Zhou et al. [31] utilizando diferentes métodos de síntese. A diminuição da microdeformação com o tempo de cristalização pode ser interpretada como uma consequência da maior agregação de partículas, o que significa mais contatos partícula-partícula. Os baixos valores dos índices de confiabilidade indicam que os dados foram satisfatoriamente refinados.

#### 4.1.2 – Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 20 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) para os pós de LSCF obtidos usando tempos de cristalização de 5 e 7 h. Ambos os compostos exibem 4 etapas de perdas de massa até a temperatura de 1000°C. A etapa de desidratação ocorre até aproximadamente 170°C, sendo acompanhada por sucessivas etapas de decomposição de matéria orgânica. Em virtude da instabilidade térmica até a máxima temperatura de ensaio, os pós foram posteriormente calcinados a 800 e 900 °C por 4 h a fim de obter a fase cristalina desejada.



Figura 20: Análise termogravimétrica dos pós de LSCF como obtidos usando diferentes tempos de cristalização.

# 4.2- Rota 2: Síntese Citrato-Hidrotermal

# 4.2.1 – Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na caracterização por fluorescência de raios X os pós cerâmicos de composições LSCF6428; LSCF6446 e LSCF6464, calcinados a 900°C por 4 h, tiveram os teores dos elementos La, Sr, Co e Fe determinados.

**Tabela 4:** Composições químicas e estequiometrias calculadas e experimentais paraos pós  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ ;  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$  e  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ .

Estequiometria Calculada	Composição Química (% em Massa)	Estequiometria Experimental
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	$La_2O_3 = 37,8489$ SrO = 30,5709 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 8,0865	La <sub>0,44</sub> Sr <sub>0,56</sub> Co <sub>0,23</sub> Fe <sub>0,77</sub> O <sub>3-δ</sub>
	FeO = 23,4937	
	$La_2O_3 = 43,7046$ SrO = 23,2898	La <sub>0,54</sub> Sr <sub>0,46</sub> Co <sub>0,45</sub> Fe <sub>0,55</sub> O <sub>3-δ</sub>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CO <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	$CO_3O_4 = 15,7320$ FeO = 17,2735	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 40,5524 SrO = 26,1161	
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 21,5098 FeO = 11,8217	

Através da análise de Fluorescência de raios X, pode-se concluir que a estequiometria real ficou relativamente próxima à teórica, isto evidencia a excelência do método citrato-hidrotermal e o controle das condições de síntese na obtenção das cobaltitas de lantânio dopada com estrôncio e ferro; entretanto, houve uma pequena perda estequiométrica de lantânio e ferro para o LSCF, o que foi atribuído à segregação dos mesmos durante a síntese.

#### 4.2.2- Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada neste trabalho para confirmar a formação da fase cristalina de interesse (cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro), e observação da possível presença de fases não desejadas.

As Figuras 21, 22 e 23 ilustram os difratogramas de raios X para pós de LSCF de diferentes composições: (LSCF6428); (LSCF6446) e (LSCF6464), calcinadas por 4h a 700, 800 e 900°C. Como pode ser observado, o pó de LSCF6428 calcinado a 900°C, foi o que apresentou uma menor formação de fases secundárias, apresentando em sua grande maioria os picos correspondentes ao material de interesse. Podemos observar também que os picos de difração da fase cristalina LSCF se tornam mais intensos com o aumento da temperatura de calcinação, o que sugere um aumento gradual no tamanho de cristalito e um aumento na cristalinidade dos pós LSCF [46].

A diminuição da temperatura de calcinação de 900°C para 800° e 700°C e a variação na composição contribuíram para diminuir a quantidade da fase LSCF, favorecendo a formação de fases secundárias, tais como a fase SrLaCoO<sub>4</sub> (JCPDS 34-1296) como reportado na literatura [31].



**Figura 21:** Difratogramas de raios X do pó de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub> O<sub>3</sub> obtidos após calcinação de 700, 800 e 900<sup>o</sup>C por 4h.



**Figura 22:** Difratogramas de raios X do pó de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub> O<sub>3</sub> obtidos após calcinação de 700, 800 e 900°C.



Figura 23: Difratogramas de raios X do pó de composição  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ obtidos após calcinação de 700, 800 e 900°C por 4h.

A Figura 24 mostra a difração de raios X do pó LSCF6428, sintetizado pela rota citrato e calcinado a 700 e 900°C por 4h. Fazendo-se uma comparação da Figura 24 com a Figura 22, é possível comprovar a excelência da combinação dos métodos citrato e hidrotermal, pois a sintetização apenas com a rota citrato, obteve-se uma grande quantidade de fases deletérias, como pode ser observado na Figura 24.



**Figura 24:** Difratogramas de raios X do pó de composição  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}$ O<sub>3</sub> obtido pelo método citrato e calcinado a 700 e 900°C por 4h.

## 4.2.3- Análise Térmica:

As Figuras 25, 26 e 27 ilustram os resultados de análise térmica, termogravimetria (TGA) e análise termo-diferencial (DTA), para os pós precursores das composições LSCF6428; LSCF6446 e LSCF6464, obtidos pela rota citrato-hidrotermal.



Figura 25: Análise de TGA e DTA da amostra de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 26: Análise de TGA e DTA da amostra de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 27: Análise de TGA e DTA da amostra de composição La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>.

As curvas de TGA mostradas nas figuras 25, 26 e 27, apresentaram quatro perdas de massa principais. O primeiro estágio de decomposição, a 150°C, pode ser atribuído à perda de água adsorvida. A segunda perda de massa corresponde a aproximadamente 220°C e pode ser associada principalmente à saída do ácido cítrico. Em torno de 360°C, ocorre a decomposição dos nitratos. Por volta de 550°C, observa-se uma pequena perda que pode ser associada à saída dos orgânicos residuais. A partir de 600°C o sistema é praticamente estável [32]. Essas etapas ficam mais bem evidenciadas quando observamos as curvas de DTA e constatamos que as duas primeiras perdas estão relacionadas a processos endotérmicos.

Os resultados da análise térmica permitiram também determinar a temperatura ideal de calcinação. As análises térmicas apontaram que todos os três pós analisados, só se apresentam praticamente estabilizadas a mais ou menos a 600°C, a calcinação foi realizada a 900°C, visto que as análises preliminares de difração de raios X apontaram a presença de um número

considerável de fases cristalinas indesejáveis para as amostras calcinadas a 700 e 800°C.

# 4.2.4- Análise de Adsorção de Gás Nitrogênio (BET)

Ao realizar-se a análise de adsorção de gás nitrogênio nas amostras de LSCF, procurou-se analisar que tipo de influência a composição do pó, poderia exercer sobre a área superficial específica dos mesmos. Para uma melhor organização e comparação, os resultados entre diferentes amostras de LSCF foram dispostos em tabela.

A Tabela 5 mostra os resultados da área BET das amostras de composição LSCF6428; LSCF6446 e LSCF6464 obtidas pela rota citratohidrotermal e calcinadas a 900°C durante 4h.

Tabela 5: Resultados da área superficial específica obtida pelo metódo BET, dasamostras de LSCF, sintetizadas pela rota citrato-hidrotermal nas diferentescomposições.

Composição	Área superficial específica /m².g <sup>-1</sup>	Temperatura de Calcinação
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	18,9958	900ºC por 4 h
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	36,0782	900°C por 4 h
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	37,9843	900°C por 4 h

Observando a Tabela 5, verifica-se que a área superficial específica se mostrou superior para os materiais com maior proporção em cobalto em relação ao ferro.

Na literatura são encontrados valores de área superficial específica entre 2 e 11 m<sup>2</sup>/g [9, 45] para pós de LSCF obtidos pelo método citrato e calcinados entre 900 e 1000°C. Os resultados de área superficial específica obtidos neste trabalho evidenciam a eficiência da combinação entre os métodos citrato e hidrotermal frente ao uso isolado do método citrato.

As Figuras 28, 29 e 30 mostram o tipo de isoterma obtido para os pós de composição: LSCF6428; LSCF6446 e LSCF6464, calcinados a 900°C. Observa-se que as isotermas obtidas, Figuras 27, 28 e 29 assemelham-se ao tipo III (Figura 14). Esse padrão é típico de interações fracas entre adsorvente e adsorbato e pode estar associado tanto a materiais microporosos como não porosos [32]. Os compostos apresentam isotermas típicas de materiais com baixo desempenho para adsorção. Para avaliar esta característica, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de material são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. As isotermas são lineares a côncavas mostrando que seria necessária uma alta concentração de soluto para obtenção de grandes quantidades adsorvidas do adsorbato.



Figura 28: Isoterma de adsorção/dessorção da composição LSCF6428, calcinada a 900ºC.



Figura 29: Isoterma de adsorção/dessorção da composição LSCF6446, calcinada a 900°C.



**Figura 30:** Isoterma de adsorção/dessorção da composição LSCF6464, calcinada a 900°C.

## 4.2.5- Distribuição de Tamanho de Partícula:

As curvas de distribuição granulométrica e os histogramas dos pós LSCF6428, LSCF6446 e LSCF6464, calcinados a 900°C, estão ilustrados na figura 31. Os histogramas dos pós acima citados apresentaram faixas de distribuição granulométrica similares, sendo observada distribuição bimodal para os pós LSCF6428 e LSCF6446, e um acréscimo para trimodal para o pó LSCF6464, indicando que o pó LSCF6464 apresenta maior grau de aglomeração. Os valores de tamanho médio de partícula estão listados na Tabela 5.



Figura 31: Análises granulométricas das 3 formulações em estudo, calcinadas a 900°C.

Temperatura de		
calcinação	Composições	d <sub>50</sub> (µm)
	LSCF6428	21.30
700°C	LSCF6446	16.09
	LSCF6464	14.26
800°C	LSCF6428	17.30
	LSCF6446	14.70
	LSCF6464	13.42
900°C	LSCF6428	30.34
	LSCF6446	16.72
	LSCF6464	27.07

Tabela 6: Valores de d <sub>50</sub> para as	diferentes	composições	e temperaturas	s de
calcina	cões estud	dadas.		

Os valores obtidos para as composições: LSCF6428, LSCF6446 e LSCF6464, calcinados a 900°C, Tabela 6, estão coerentes com aqueles obtidos pelas análises de adsorção gasosa, uma vez que partículas menores estão diretamente associadas com maiores valores de área superficial específica.

Na Figura 32 é ilustrada a curva de distribuição granulométrica e o histograma do pó LSCF6428 calcinado a 900°C, após moagens em moinhos de alta energia (500 rpm por 3 h) e de bolas (50 rpm por 1 h). Comparando os valores de  $d_{50}$  na tabela 6, com o valor obtido na figura 32( $d_{50} = 0.975$ ), é possível observar a eficiência do procedimento de moagem, adotada com a finalidade de reduzir a aglomeração do pó.



Figura 32: Análise granulométrica da formulação LSCF6428 calcinada a 900°C e moída em moinhos de alta energia (500 rpm/1h) e de bolas (50 rpm/1h).

## 4.2.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Pós

A caracterização morfológica das partículas/aglomerados nos pós de LSCF calcinados a 900°C, ilustrada nas Figuras 33 a 35, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas micrografias indicam um forte estado de aglomeração destes materiais, sendo claramente observada a presença de aglomerados com uma larga faixa de tamanhos (1-20 µm), o que sugere que etapas adicionais de processamento cerâmico (moagem e desaglomeração) devem ser adotadas a fim de tornar os pós aptos para a obtenção de tintas serigráficas para a deposição de filmes cerâmicos

apresentando boa aderência na interface filme/substrato. Estes resultados estão em acordo com aqueles obtidos por distribuição granulométrica (seção 4.2.5), que indicou a ocorrência de aglomerados com tamanho na faixa entre 2 e 500  $\mu$ m (16  $\mu$ m < d<sub>50</sub> < 30  $\mu$ m). A distribuição de tamanho de partícula/aglomerado pode ser atribuída ao método de preparação e a temperatura de calcinação utilizada. Neste trabalho, não foi observada considerável influência da composição do LSCF no tamanho médio de partícula/aglomerado.



**Figura 33:** Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSCF de formulação La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>, calcinado a 900°C, aumentos de (a) 1000x e (b) 8000x.



**Figura 34:** Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSCF de formulação La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub>, calcinado a 900°C, aumentos de (a) 1000x e (b) 8000x.



**Figura 35:** Morfologia das partículas/aglomerados do pó de LSCF de formulação La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, calcinado a 900°C, aumentos de (a) 1000x e (b) 8000x.

# 4.2.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Filmes

As células simétricas LSCF/CGO/LSCF obtidas com a composição LSCF6428, sintetizada pela rota citrato-hidrotermal e calcinada a 900°C, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com o intuito de avaliar o efeito das condições de sinterização na microestrutura da superfície e na interface LSCF/CGO. De acordo com a figura 36, o eletrodo obtido a 1150°C por 4h (Fig. 36a) apresenta uma microestrutura altamente porosa, o que pode comprometer a resistência mecânica, a condutividade elétrica e a permeação do combustível oxidante no catodo. Para os eletrodos sinterizados a 1200°C (Fig. 36b-c), é claramente visível uma progressiva redução de porosidade com o aumento do patamar de sinterização. Uma estrutura de poros uniformemente distribuídos, favorável para a difusão de gases no catodo, é encontrada para o eletrodo sinterizado a 1200°C/2h (Fig. 36c). Por outro lado, a redução de porosidade observada na figura 35d pode ser detrimental para o bom desempenho eletroquímico do catodo, sobretudo devido a limitações de transporte de massa.



Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de filmes de LSCF6428 a diferentes tempos e temperaturas de sinterização: (A) 1150°C/4h (B)1200°C/1h (C)1200°C/2h (D)1200°C/3h.

A figura 37 ilustra uma micrografia típica da seção transversal (interface LSCF/CGO) obtida para o eletrodo sinterizado a 1200°C/1h. Como pode ser observado, o filme apresenta boa aderência com o substrato, ausência de trincas e espessura entre 30 e 35 µm. A literatura especializada relata que esta é a faixa de espessura ideal para um catodo funcional de uma SOFC, por não apresentar mudanças significativas na sua atividade eletroquímica [46].



**Figura 37:** Micrografia eletrônica de varredura da interface de filme de LSCF6428 a uma temperatura de sinterização de 1200º/1h.

A introdução de componentes eletrocataliticamente ativos, mediante impregnação com soluções precursoras, na microestrutura porosa de catodos à base de manganita e cobaltita de lantânio tem sido uma estratégia mundialmente utilizada para aumentar a atividade eletroquímica destes materiais [47,48,49].

Neste trabalho, o efeito da impregnação com uma solução alcoólica 0,35 M de praseodímio, no desempenho eletroquímico do LSCF6428 sinterizado a 1200°C/3h, foi avaliado por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 700 e 800°C. A Figura 38 apresenta o mapeamento químico do elemento praseodímio (pontos verdes) na microestrutura porosa do eletrodo. Partículas do agente catalítico na forma de óxido, provavelmente em escala nanométrica, foram uniformemente distribuídas sobre a superfície dos grãos de LSCF. A fim de confirmar a presença dos elementos La, Sr, Co, Fe e Pr, a superfície do eletrodo foi caracterizada por energia dispersiva de raios X (EDS), Figura 39.



Figura 38: Micrografia do filme de LSCF6428 sinterizado a 1200ºC/3h, e seu mapeamento químico.



Figura 39: Espectro de EDS da amostra de LSCF6428, impregnada com o PrOx e sinterizada a 1200°C/3h.

#### 4.2.8- Espectroscopia de Impedância

A caracterização eletroquímica dos diferentes eletrodos obtidos neste estudo foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre 650 e 800°C, em ar e na faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz. É importante mencionar que, embora a faixa de frequência comumente utilizada para a caracterização eletroquímica de eletrodos (catodos e anodos) desça a valores inferiores a 1 Hz, os catodos estudados neste trabalho tiveram seus dois processos eletroquímicos (difusão e transferência de carga) satisfatoriamente revelados usando o limite inferior de frequência de 20 Hz. A partir dos trabalhos publicados por Nie et al. e Suresh et al. [50,51], é possível observar que não há outros processos de eletrodo, além dos acima mencionados, em catodos de LSCF caracterizados em pressões parciais de oxigênio de 0,21 (ar atmosférico) ou 1 atm (oxigênio puro). Por outro lado, para pressões parciais de oxigênio da ordem de 0,01 atm surge um terceiro arco de impedância na região de baixas frequências, o que justificaria realizar a caracterização eletroquímica em uma faixa de frequência entre 0,1 Hz e 1 MHz [50].

A Figura 40 apresenta um espectro de impedância típico, obtido a 800°C, para a célula simétrica contendo o LSCF6428 sinterizado a 1150°C/4h. A representação esquemática ilustra a deconvolução dos arcos de impedância associados aos processos de redução de oxigênio no eletrodo [52]. Nesta figura, os eixos das abscissas e das ordenadas correspondem às partes real e imaginária da impedância, respectivamente, e os valores de frequência aumentam da direita para a esquerda.

O intercepto em baixa frequência representa a resistência total da célula e o intercepto em alta frequência corresponde à resistência do eletrólito (R1). A resistência específica por área ( $R_p$ ), ou simplesmente polarização, foi obtida diretamente a partir da diferença do intercepto entre alta e baixa freqüência no eixo real do gráfico de impedância ( $R_p = R2 + R3$ ) [51].



**Figura 40:** Representação esquemática dos arcos de alta (R2) e baixa (R3) frequência e da resistência ôhmica (R<sub>1</sub>) obtidos a 800°C em ar para a célula simétrica contendo o catodo LSCF6428 sinterizado a 1150°C/4h.

Os espectros de impedância foram ajustados usando o software ZView [53] e o circuito equivalente da Figura 41.

Cada elemento presente neste circuito pode ser associado a uma característica eletroquímica do sistema. O elemento L1 está relacionado à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e os fios de platina que, mesmo com o sistema aterrado ainda produzem este efeito a altas temperaturas de medida, tipicamente acima de 500°C. A resistência R1 representa a resistência ôhmica do eletrólito (substrato de CGO), CPE1 e CPE2 são elementos de fase constante, R2 corresponde ao arco de alta frequência e R3 está associado a um processo de eletrodo ocorrendo na região de baixa frequência [52].

O arco de baixa frequência pode ser atribuído aos processos de difusão, que incluem adsorção-dessorção de oxigênio, difusão de oxigênio na interface gás – filme e difusão superficial de espécies de oxigênio. O arco de alta frequência está associado a processos de transferência de carga, com destaque para a difusão de íons de O<sub>2</sub> a partir do eletrodo para o eletrólito [54].



Figura 41: Circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros de impedância.

Os efeitos das condições de sinterização e da temperatura de teste no desempenho eletroquímico do LSCF6428 podem ser observados nas Figuras 42 e 43. À primeira vista, é evidente que a resistência dos eletrodos é um fenômeno termicamente ativado, que reduz em guase 50% (de pouco mais de 1 ohm.cm<sup>2</sup> para menos de 0,7 ohm.cm<sup>2</sup>), para o LSCF sinterizado a 1150°C/4h, quando sua temperatura de teste é aumentada de 750 para 800°C (Fig. 42). Esta mesma tendência pode ser observada para o eletrodo sinterizado a 1200°C por 1h. A amostra sinterizada a 1200°C apresenta resistências visivelmente inferiores àquelas obtidas após sinterização a 1150°C, indicando que um incremento em 50°C na temperatura de sinterização é desejável para otimizar a microestrutura do eletrodo. O pior desempenho eletroquímico do eletrodo sinterizado a 1150°C era esperado com base na caracterização preliminar realizada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 36), uma vez que sua alta porosidade compromete a condutividade elétrica e a permeação do combustível oxidante. A porosidade desejável para um eletrodo funcionar como componente catódico em uma SOFC é de 30 a 40% [18].



Figura 42: Espectros de impedância obtidos a 750 e 800°C para o catodo LSCF6428 sinterizado a 1150°C/4h.



Figura 43: Espectros de impedância obtidos a 750 e 800°C para o catodo LSCF6428 sinterizado a 1200°C/1h.

Os espectros de impedância obtidos a 800°C, para o catodo LSCF6428 sinterizado a 1200°C, Figura 44, foi comparado em relação aos diferentes patamares de sinterização (1, 2 e 3 horas), a fim de se observar a influência do tempo de sinterização no desempenho eletroquímico do eletrodo. Os menores valores de resistência foram obtidos para os patamares de sinterização de 2 e 3 horas, sugerindo uma otimização microestrutural para tempos de sinterização superiores a 1 hora.

O controle microestrutural, a fim de otimizar o transporte de gás e aumentar a extensão dos contornos de tripla fase, tem se destacado como uma das áreas com maior potencial de investigação no desenvolvimento de eletrodos tradicionais (LSM, LSCF, Ni-YSZ e Ni-CGO) para células a combustível de óxido sólido.



Figura 44: Espectros de impedância obtidos a 800°C para o catodo LSCF6428 sinterizado em diferentes patamares (1, 2 ou 3 horas) a 1200°C.
A Tabela 7 apresenta os valores de resistência específica por área (R<sub>p</sub>) de catodos LSCF6428 em função das condições de sinterização e de teste das células simétricas.

	temperatara de operação e da conalção de emenzação							
	Temperatura de	R <sub>p</sub> de catodos LSCF6428 (ohm.cm <sup>2</sup> )						
operação	1150°C/4h	1200°C/1h	1200°C/2h	1200°C/3h				
	800°C	0,68	0,25	0,18	0,18			
	775°C	0,93	0,34	0,24	0,26			
	750°C	1,34	0,52	0,34	0,38			
	725°C	2,03	0,79	0,49	0,62			
	700°C	3,35	1,38	0,75	1,09			
	650°C	9,67	4,29	1,67	3,91			

**Tabela 7:** Resistência específica por área (R<sub>p</sub>) de catodos LSCF6428 em função da<br/>temperatura de operação e da condição de sinterização.

A energia de ativação destes eletrodos foi obtida a partir de um gráfico regido por uma equação do tipo Arrhenius. Este gráfico é construído a partir do logaritmo neperiano da resistência específica por área (R<sub>p</sub>) em função do inverso da temperatura absoluta (K<sup>-1</sup>). A Figura 45 apresenta os gráficos de Arrhenius para os diferentes catodos de LSCF6428. A partir destes gráficos é possível obter as energias de ativação (Ea) dos eletrodos, calculadas a partir dos coeficientes angulares dos ajustes lineares. O menor valor de energia de ativação (123,8 KJ/mol) foi obtido para o eletrodo sinterizado a 1200°C por 2 horas.

A literatura mostra uma grande dispersão de valores da energia de ativação para filmes de LSCF depositados sobre substratos de CGO, variando de 123 a 169 KJ/mol [47]. Desta forma, os valores de energia de ativação encontrados neste trabalho estão em bom acordo com os reportados na literatura.



Figura 45: Gráficos de Arrhenius das resistências medidas em diferentes temperaturas.

As Tabelas 8 e 9 apresentam a separação dos processos de eletrodo, na faixa de temperatura entre 700 e 800°C, para os catodos sinterizados em diferentes condições.

As respostas de impedância para a reação de redução de oxigênio nos catodos foram caracterizadas por valores de resistência em altas e baixas frequências, representados nas tabelas por R2 e R3. Os dados entre parênteses indicam a contribuição da resistência de baixa frequência (processos de difusão) na resistência espefícia total do eletrodo (R<sub>3</sub>/R<sub>p</sub>). Como pode ser observado, os processos de difusão são responsáveis por mais de 83% da resistência total dos eletrodos sinterizados a 1200°C. Para o eletrodo com microestrutura mais porosa, sinterizado a 1150°C, a contribuição do processo de baixa frequencia é mais evidente acima de 750°C.

**Tabela 8:** Separação dos processos de eletrodo em catodos sinterizados a 1150°C/4he 1200°C/1h. A relação  $R_3/R_p$  é indicada entre parênteses.

Temperatura de	1150°C/4h		1200°C/1h	
operação	$R_2$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>3</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_2$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>3</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )
800°C	0,120	0,560 (0,82)	0,013	0,233 (0,95)
775°C	0,210	0,720 (0,77)	0,025	0,320 (0,93)
750°C	0,420	0,920 (0,69)	0,033	0,486 (0,94)
725°C	0,920	1,110 (0,55)	0,074	0,720 (0,91)
700°C	1,570	1,780 (0,53)	0,080	1,303 (0,94)

**Tabela 9:** Separação dos processos de eletrodo em catodos sinterizados a 1200°C/2h e 1200°C/3h. A relação R<sub>3</sub>/R<sub>p</sub> é indicada entre parênteses.

Temperatura de	1200°C/2h		1200°C/3h	
operação	$R_2$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>3</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_2$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>3</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )
800°C	0,004	0,177 (0,98)	0,004	0,176 (0,98)
775°C	0,011	0,23 (0,95)	0,013	0,247 (0,95)
750°C	0,029	0,316 (0,92)	0,037	0,346 (0,90)
725°C	0,049	0,443 (0,90)	0,084	0,534 (0,86)
700°C	0,125	0,620 (0,83)	0,048	1,043 (0,96)

Os resultados de espectroscopia de impedância indicam que o desempenho eletroquímico do catodo pode ser substancialmente favorecido pela sua modificação superficial com nanopartículas do óxido de praseodímio (PrOx), como pode ser observado nas Figuras 46 e 47.

De acordo com a literatura [47,48], a impregnação com o óxido de praseodímio não apenas aumenta a área de superfície do eletrodo, estendendo os contornos de tripla fase, mas também melhora as propriedades de transporte do eletrodo devido à significativa condutividade mista do PrOx.

Neste trabalho, a resistência específica por área do eletrodo impregnado com PrOx diminui para valores tão baixos quanto 0,12 ohm.cm<sup>2</sup> (800°C), 0,17 ohm.cm<sup>2</sup> (750°C) e 0,31 ohm.cm<sup>2</sup> (700°C). A energia de ativação para a reação de redução do oxigênio reduziu para 83,4 KJ/mol.



Figura 46: Efeito da impregnação com PrOx na resistência específica por área (R<sub>p</sub>).



Figura 47: Gráficos de Arrhenius para os eletrodos com e sem impregnação com PrOx.

## **5. CONCLUSÕES**

A combinação entre os métodos de síntese Citrato e Hidrotermal mostrou-se uma rota química favorável para a obtenção de pós de cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro (LSCF) com características estruturais e morfológicas adequadas para a fabricação de eletrodos porosos com potencial aplicação como catodos de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (600-800°C). Os pós de LSCF obtidos por um ou outro método isolado (citrato ou hidrotermal) não apresentaram redução das fases secundárias, evidenciada por difratometria de raios-X, que aqueles sintetizados pela rota citrato-hidrotermal.

- Os resultados de tamanho de partícula medidos por espalhamento de luz dinâmico mostraram-se coerentes com os resultados de adsorção gasosa, e indicaram a necessidade de utilização de processos de moagem.
- Os resultados das análises térmicas permitiram observar que a formação dos compostos estequiométricos estáveis se inicia a temperaturas de aproximadamente 600°C.
- A caracterização por espectroscopia de impedância mostrou que o desempenho eletroquímico dos catodos tem estreita relação com a microestrutura, tendo sido obtidos os melhores resultados para o eletrodo sinterizado a 1200°C/2h.
- A resistência específica por área e a energia de ativação do catodo LSCF6428, sinterizado a 1200°C, diminuiu significativamente após impregnação com o óxido de praseodímio.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os efeitos da temperatura de sinterização e da composição na condutividade elétrica total (método de 4 pontas) de amostras de LSCF obtidas pelo método citrato-hidrotermal;
- Realizar medidas de polarização catódica nos eletrodos sinterizados a 1200°C;
- Estudar o efeito da pressão parcial de oxigênio no desempenho eletroquímico de eletrodos sinterizados a 1200°C;
- Realizar testes de degradação, até 1000 horas, em eletrodos sinterizados a 1200°C.

## REFERÊNCIAS

 Proposta GGET/CT – Energia para o Programa Brasileiro de Células a Combustível – Julho 2002.

2. Wendt, H., Linardi, M., Arico, E. M. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias. Quím. Nova, v. 25, n. 3, p.470-476, 2002.

 Santos, D. F. A. Microscopia de Força Atômica In-situ de Superfícies de Membranas Poliméricas de Nafion com Nanopartículas de Sílicas Incorporadas. 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG.

4. Silva, W. J., Melo, D. M. A., Soares, S. F. C., Pimentel, P. M., Rabelo, A. A., Nascimento, R. M. Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato. Matéria, vol.12, n.1, p.65-71, 2007.

5. Tietz, F., Buchkremer, H. P., Stover, D. Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells. Solid State Ionics, vol. 152-153, p. 373-381, 2002.

6. Wendt, H., Gotz, M., Linardi, M. Tecnologia de Células a Combustível. Quím. Nova, vol. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

7. Xu, X., Xia, C., Huang, S., Peng, D. YSZ Thin Films Deposited by Spincoating for IT-. SOFCs. Ceramics International, Vol. 31, p. 1061–1064, 2005.

8. Souza, J., Paes Jr., H. R. Filmes Finos de CeO2 Depositados por Spray Pirólise. Matéria, vol. 12, n. 1, p. 39-43, 2007.

9. Vargas, R. A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E. S. M. Síntese e caracterização de  $La_{1-X}Sr_XMnO_{3\pm\delta}$  e  $La_{1-X}Sr_XCo_{1-Y}Fe_YO_{3-\delta}$  utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. Cerâmica, vol.54, p. 366-372, 2008.

10. Liu, S., Qian, X., Xiao, J. Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 44, n.3, p.187–193, 2007.

11. Lee, J., Kim, C. K., Katoh, S., Murakami, R. Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. Journal Alloys and Compound. vol. 325, n.1-2, p. 276-280, 2001.

12. Suchanek, W. L.; Riman, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. Advances in Science and Technology, vol. 45, p.184-193, 2006.

13. Yamamoto, O. Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects. Electrochimica Acta, vol. 45, p. 2423 –2435, 2000.

79

Vargas, R. A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E. S. M., Síntese e Caracterização dos Pós de Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. Matéria, vol. 12, n. 1, p. 8-21, 2007.

15. Ramos, M. P., Florio, D. Z., Fonseca, F.C., Síntese do Anodo Cerâmico La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> pela Técnica dos Precursores Poliméricos. Matéria, vol.12, nº1, 2007.

16. Fuel cell Handbook, 5<sup>o</sup> ed, Science Applications International Corporation, By Eg & Services, october 2000.

17. Florio, D. Z., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., Muccillo, R. Materiais Cerâmicos para Células a Combustível. Cerâmica, vol. 50, p. 275-290, 2004.

18. Conceição, L. Catodos a Base de Manganita de Lantânio Dopada com Estrôncio para Célula a Combustível de Óxido Sólido: Avaliação de Metodologias de Síntese e Caracterização. 2008. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

19. Menzler, H., Tietz, F., Uhlenbruck, S., Buchkremer, H. P., Stover, D. Materials and Manufacturing Technologies for Solid Oxide Fuel Cells. Journal of Materials and Science, vol. 45, p. 3109–3135, 2010.

20. Lee, J. W., Liu, Z., Yang, L., Abernathy, H., Choi, S., Kim, H., Liu, M. Preparation of Dense and Uniform  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LSCF) Films for Fundamental Studies of SOFC Cathodes. Journal of Power Sources, vol. 190, p.307–310, 2009.

21. Nascimento, A. C., Mohallem, N. D. S. Materiais Usados na Constituição dos Principais Componentes de Células a Combustível de Óxido Sólido. Cerâmica, vol. 55, p. 46-52, 2009.

22. Shao, Z., Zhou, W., Zhu, Z., Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Progress in Materials Science, Vol. 57, p. 804–874, 2012.

23. González, A. M. Desenvolvimento de um Modelo Matemático para uma
Célula a Combustível de Oxido Sólido de Configuração Tubular. 2007.
Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá/MG.

24. 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, vol. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

25. Goodenough, J. B. Oxide-Ion Electrolytes . Annual Review of Materials Research, vol. 33, p. 91-128, 2003.

26. Cela, B. Síntese e Caracterização de NiO-CGO para Anodo e Eletrólitos Sólidos a Base de Céria para SOFC. 2009. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

27. Fuel Cell Handbook. 7. ed. Morgantown, West Virginia, p. 427, 2004.

28. Bierbele, A. The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations, 1971. Dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zürich. Germany.

29. Tarôco, H. A., Andrade, S. T. P., Brant, M. C., Dominguez, R. Z., Matencio,
T. Montagem e Caracterização Elétrica de Pilhas a Combustível de Óxido
Sólido (PaCOS). Química Nova, Vol. 32, N. 5, p. 1297-1305, 2009.

30. Leone, P., Santarelli, M., Asinari, P., Calì, M., Borchiellini, R. Experimental Investigations of the Microscopic Features and Polarization Limiting Factors of Planar SOFCs with LSM and LSCF Cathodes. Journal of Power Sources, vol. 177, p. 111–122, 2008.

31. Zhou, W., Shao, Z. P., Ran, R., Gu, H. X., Jin, W., Xu, N. LSCF Nanopowder from Cellulose–Glycine-Nitrate Process and its Application in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. Journal of the American Ceramic Society, vol. 91, n.4, p.1155–1162, 2008.

32. Santos, J.A.F., Elaboração e Caracterização de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-d</sub> para Catodo de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido. 2011. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/ MG.

Muccillo, E. N. S. Condutores de Íons Oxigênio - uma breve revisão.
 Cerâmica, vol. 54, p.129-144, 2008.

34. Peter, S.D., Garbowski, E., Guilhaume, N., Perrichon, V., Primet M. Catalytic Properties of  $La_2CuO_4$  in the CO+NO Reaction. Catalysis Letters, vol. 54, p. 79–84, 1998.

35. Jiang, S. P., Nanoscale and Nano-Structured Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells by Infiltration: Advances and Challenges. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 3 7, p. 449 e 470, 2012.

36. Macedo, D. A. Síntese e Caracterização de Nanopós  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (x = 0,15 e 0,22) e Filmes Cerâmicos para Células a Combustível de Óxido Solido.

2009. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

37. Chiba, R. Síntese, Processamento e Caracterização das Meia-Células de Óxido Sólido Catodo/Eletrólito de Mangânito de Lantânio Dopado com Estrôncio/Eircônia Estabilizada com Ítria . 2010. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo.

 Bezerra, M. J. O. S. Síntese e Caracterização da Ferrita de MnZn Obtida pelo Método dos Citratos Precursores. 2007. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

 Gomes, K. K. P.; Síntese e Caracterização de Aluminofosfato Impregnado com Molibdênio/Zinco Visando a Dessulfurização por Adsorção. 2011. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

40. Montazeri, L., Javadpou J., Shokrgozar, M. A., Bonakdar, S., Javadian, S. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite and Fluorhydroxyapatite Nano-Size Powders. Biomedical materials Bristol England, vol. 5, p. 045004, 2010.

41. Wojciech, L. Suchanek, Richard E. Riman. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. Advances in Science and Technology, vol. 45, p. 184-193, 2006.

42. Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H. MAUD, R. Material Analysis Using Diffraction: A user friendly Java Program for Rietveld Texture Analysis and More. In: Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), vol. 1, p.1599, 1999.

43. Tai, L. W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., Sehlin, S.R. Structure and electrical properties of La1-xSrxCo1-yFeyO3.Part 2. The System La1-xSrxCo0,2Fe0,8O3. Solid State Ionics, vol, 76, p. 273-283, 1995.

44. Shi, Y., Cai, N., Çi, C., Bao, C., Croiset, E., Qian, J., Hu, Q., Wang, S. Simulation of Electrochemical Impedance Spectra of Solid Oxide Fuel Cells Using Transient Physical Models. Journal of the Electrochemical Society, v, 155, p. 270-280, 2008.

45. Ding, C., Lin, H., Sato, K., Hashida, T. Synthesis of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowders and Their Application in Solid Oxide Fuel Cells. Journal of fuel cell science and technology, vol. 8, p. 051016, 2011. 46. Belardi, R.M., Domingues, R.Z., Matencio, T., Brant, M.C. A Importância da Camada Funcional em Meia-Células Catódicas para Pilhas PaCOS. Matéria, vol. 13, n. 3, pp. 522 – 532, 2008.

47. V.N. Tikhonovich, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Savitsky, Surface Modification of Eletrodes La(Sr)MnO<sub>3</sub>. Solid State Ionics, vol. 106, p.197, 1998.

48. Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Vecher, A.A., Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductorsin the Former Soviet Union. I. ZrO2-Based Ceramic Materials. J. Solid State Electrochem., vol.3, p. 61, 1999.

49. Nie,L., Liu, M., Zhang, Y., Liua, M., La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3– Cathodes Infiltrated with Samarium-Doped Cerium Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Power Sources, vol. 195, p.4704–4708, 2010.

50. Nie, L., Liu,Z., Liu, M., Yang, L., Zhang, Y., Liu, M., Journal of Electrochemical Science and Technology, Vol. 1, No. 1, p.50-56, 2010.

51. Suresh, M. B., Yeh, T., Chou, C. C, Zn Doped LSCF as a Novel Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cell, Integrated Ferroelectrics, 121:113–119, 2010.

52. Li, Z., Wei, B., Lu, Z., Zhang, Y., Chen, K., Miao, J., Su, W., Evaluation of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)<sub>0.85</sub>Gd<sub>0.15</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. Ceramics International, vol. 38, p. 3039–3046, 2012.

53. Johnson D. ZView: A software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.

54. Ferchaud, C., Grenier, J., Zhang-Steenwinkel, Y., Marc M.A. van Tuel, Frans P.F. van Berkel, Bassat, J., High Performance Praseodymium Nickelate Oxide Cathode for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell. Journal of Power Sources, vol. 196, p.1872–1879, 2011.

55. Marinha, D., Hayd, J., Dessemond, L., Ivers-Tiffée, E., Djurado, E., Performance of  $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-x}$  Double-Layer Cathode Films for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell. Journal of Power Sources, vol. 196, p. 5084–5090,2011.