

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

Obtenção de fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pela técnica de *electrospinning* e sua caracterização para aplicação como cátodo em células a combustível

Marceli Lubini

Porto Alegre - RS
2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

Obtenção de fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pela técnica de *electrospinning* e sua caracterização para aplicação como cátodo em células a combustível

Marceli Lubini
Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS
2016

Tese apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coorientadora: Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea
Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sanchez
Prof^a. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela oportunidade, pelo incentivo e ensinamentos.

Agradeço também à minha coorientadora Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves pelo apoio e suas contribuições para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LACER, em especial à Fabiana de Souza, Gisele Leindecker e Rúbia Zampiva pela amizade e os bons momentos que passamos juntas.

Aos alunos de iniciação científica, Tamara Nalin e Ricardo Postali, pela ajuda na execução do trabalho.

Aos colegas do Instituto de Cerámica y Vidrio – Madrid, em especial a Dra. Eva Chinarro, Dra. Berta Moreno e a Rosa Navidad Bravo.

À minha família, Waldemar Lubini (*in memoriam*), Sueli Lubini e Marcelo Lubini, pelo apoio e incentivo nesta longa caminhada.

Ao meu noivo, Pedro Migowski da Silva, por toda a ajuda, ensinamentos, compreensão, incentivo nos momentos difíceis, carinho e paciência. Agradeço também à sua família pelo apoio.

Aos professores componentes da banca examinadora.

Aos professores e funcionários do PPGE3M.

Ao Centro de Microscopia da UFRGS.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro e à CAPES pela bolsa de doutorado-sanduíche no exterior.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
	2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	LIMITAÇÕES DA PESQUISA	5
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
	4.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL	6
	4.1.1 Célula a combustível de óxido sólido - <i>SOFC</i>	10
	4.1.2 Componentes da <i>SOFC</i>	13
	4.2 PEROVSKITA LSCF	21
	4.2.1 Cátodos de LSCF em <i>SOFC</i>	28
	4.3 ELECTROSPINNING	33
	4.3.1 Parâmetros que influenciam no processo de <i>electrospinning</i>	35
	4.3.2 Obtenção de fibras cerâmicas LSCF por <i>electrospinning</i>	39
5	PARTE EXPERIMENTAL	44
	5.1 MATERIAIS	44
	5.2 MÉTODOS	45
	5.2.1 Obtenção de fibras cerâmicas LSCF por <i>electrospinning</i>	45
	5.2.2 Caracterização das fibras	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
	6.1 OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS LSCF POR ELECTROSPINNING	54
	6.1.1 Análise térmica das fibras LSCF	56
	6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	58
	6.2.1 Morfologia	58
	6.2.2 Cristalinidade.....	60
	6.2.3 Área superficial específica.....	62
	6.2.4 Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.....	64
	6.2.5 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas	65
	6.2.6 Medidas de condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio de LSCF ($y = 0,2-1,0$) pelo método de duas pontas	71
	6.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CÉLULAS SIMÉTRICAS CÁTODO/ELETRÓLITO/CÁTODO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	73
7	CONCLUSÕES	86
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Número de publicações entre os anos de 2010 a 2016 utilizando as palavras-chave “ <i>electrospin* AND SOFC</i> ”. Fonte: Artigos pesquisados no <i>Web of Science</i> para o período entre 1945 e 2016. Busca realizada no dia 07/06/2016.....	2
Figura 4.1. Esquema de uma célula a combustível ^[11] . Copyright ©(2006) IEEE.....	7
Figura 4.2. Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.	10
Figura 4.3. Ilustração de uma <i>SOFC</i> tubular ^[16] . Adaptada da referência [16], copyright (2000), com permissão da Elsevier.....	12
Figura 4.4. Ilustração de uma <i>SOFC</i> planar retangular ^[18] . Adaptada da referência [18], copyright (2002), com permissão da Elsevier.	12
Figura 4.5. Ilustração esquemática da região de tripla fase mostrando a fase eletrônica (α), fase do gás (β) e fase iônica (γ) acompanhado da reação de redução do oxigênio. ^[29] Adaptada com permissão da ref. [29]. Copyright (2004) American Chemical Society.	17
Figura 4.6. Ilustração esquemática da região de tripla fase em cátodos compostos de: (a) condutor eletrônico e imagem de MEV de LSM sobre YSZ; (b) condutor misto iônico-eletrônico; (c) Compósito poroso de duas fases (iônica e eletrônica) ^[29] . Adaptada com permissão da ref. [29]. Copyright (2004) American Chemical Society.	19
Figura 4.7. Estrutura típica da perovskita cúbica ABO_3 ^[35] . Adaptada com permissão da Macmillan Publishers Ltd: (Nature Materials) [35], copyright (2003).	22
Figura 4.8. Condutividade elétrica de $La_{1-x}Sr_xCo_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ em função da temperatura em ar ^[43] . Adaptada da referência [43], copyright (1995), com permissão da Elsevier.....	25
Figura 4.9. Condutividade elétrica de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ em função da temperatura em ar ^[42] . Adaptada da referência [42], copyright (1995), com permissão da Elsevier.....	27
Figura 4.10. Circuito equivalente hipotético para interpretação de espectros de impedância obtidos para célula simétrica ^[52] . Adaptada da referência [52], copyright (2014), com permissão da Elsevier.....	30
Figura 4.11. Espectros de impedância a 750 °C para (a) LSCF e (b) cátodo LSCF/CGO ^[55] . Adaptada da referência [55], copyright (2002), com permissão da Elsevier.	32
Figura 4.12. Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> ^[60] . Adaptada da referência [60], copyright (2010), com permissão da Elsevier.....	34
Figura 4.13. Fibras com contas obtida por <i>electrospinning</i> ^[74] . Adaptada da referência [74], copyright (1999), com permissão da Elsevier.....	36
Figura 4.14. Imagens de MEV das (a) nanofibras de LSCF/PVP obtidas por <i>electrospinning</i> , (b) nanofibras de LSCF tratada termicamente a 800 °C e (c) <i>nanorods</i> após tratamento térmico a 900 °C ^[82] . Adaptada da referência [82], copyright (2014), com permissão da Elsevier.	40

Figura 4.15. Imagens de MEV do a) cátodo de nanobastão de LSCF obtidos por <i>electrospinning</i> e b) cátodo de nanopartículas de LSCF ^[83] . Adaptada da referência [83], copyright (2012), com permissão da Elsevier.	42
Figura 4.16. Modelo esquemático da microestrutura da infiltração de CGO nos nanotubos de LSCF e nanobastão do cátodo LSCF ^[85] . Adaptada da referência [85], copyright (2013), com permissão da Elsevier.	43
Figura 5.1. Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.	44
Figura 5.2. Amostra LSCF na forma de barra retangular com os fios de platina ao seu redor.	49
Figura 5.3. Esquema do método de quatro pontas utilizado nas medidas de condutividade elétrica ^[10] . Adaptada da referência [10].	49
Figura 5.4. Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade elétrica em pós. ^[87] Adaptada da referência [87], copyright (2012), com permissão da Elsevier.	51
Figura 5.5. Fotografia da célula simétrica (LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO).	53
Figura 6.1. (a) Fotografia das fibras LSCF obtidas por <i>electrospinning</i> . MEV das fibras LSCF como obtidas sendo (b) LSF (c) LSCF28 (d) LSCF46 (e) LSCF64 e (f) LSCF82.	54
Figura 6.2. Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras (a) LSF (b) LSCF28 (c) LSCF46 (d) LSCF64 e (e) LSCF82.	55
Figura 6.3. Curvas de ATG e ATD das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> (a) LSF (b) LSCF28 (c) LSCF46 (d) LSCF64 e (e) LSCF82.	57
Figura 6.4. Microscopia eletrônica de varredura das fibras após tratamento térmico a 1000 °C e seus respectivos histogramas de distribuição do diâmetro (a) LSF (b) LSCF28 (c) LSCF46 (d) LSCF64 e (e) LSCF82.	59
Figura 6.5. Microscopia eletrônica de transmissão após tratamento térmico da fibra (a) e (b) LSCF28.	60
Figura 6.6. Difratoograma de DRX das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) obtidas por <i>electrospinning</i> e tratadas termicamente a 1000 °C.	61
Figura 6.7. Isoterma de adsorção de N ₂ das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) tratadas termicamente a 1000 °C.	63
Figura 6.8. Condutividade elétrica da perovskita LSCF (y = 0,2-1,0) pelo método de quatro pontas.	64
Figura 6.9. Condutividade elétrica das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) em função da temperatura medidas pelo método de duas pontas.	66
Figura 6.10. Condutividade elétrica das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) compactadas em função da temperatura medidas pelo método de duas pontas.	67
Figura 6.11. Diagramas log da condutividade em função da temperatura das fibras LSCF (y = 0,2-1,0): (a) sem compactação; (b) compactadas e, (c) sinterizadas.	69
Figura 6.12. Espectroscopia de impedância em condições variáveis de pressão parcial de oxigênio da perovskita LSCF (y = 0,2-1,0) pelo método de duas pontas.	72

Figura 6.13. Imagem de MEV do corte transversal da célula simétrica LSCF46+CGO/CGO/LSCF46+CGO.....	74
Figura 6.14. Gráficos de Nyquist obtidos por medidas de impedância elétrica das células simétricas: (a) LSF, (b) LSCF28, (c) LSCF46, (d) LSCF64 e (e) LSCF82, em ar no intervalo de 500 a 900 °C.	75
Figura 6.15. Espectroscopia de impedância do cátodo LSCF64+CGO/CGO/LSCF64+CGO em ar nas temperaturas de (a)500, (b) 600, (c) 700 e (d) 800 °C.....	77
Figura 6.16. Diagrama de Bode dos cátodos LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO na temperatura de (a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C e (d) 800 °C.	81
Figura 6.17. Diagrama de Bode do cátodo LSCF64+CGO/CGO/LSCF64+CGO em ar e em O ₂ a 850 °C.	82
Figura 6.18. Gráfico de Arrhenius para as célula simétricas mostrando Log R _p em função da temperatura do cátodo LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Classificação usual das células a combustível pelo tipo de eletrólito e suas características ^[3]	8
Tabela 5.1. Nomenclatura e proporções de nitrato de cobalto e ferro.	45
Tabela 6.1. Tamanho de cristalito e área superficial específica das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) tratadas termicamente a 1000 °C.....	62
Tabela 6.2. Energia de ativação das fibras sem compactação, compactadas e sinterizadas de LSCF (y = 0,2-1,0).....	70
Tabela 6.3. Frequência observadas nos diagramas de Bode para os cátodos contendo fibras de LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO em função da temperatura medida. Cada temperatura está dividida em 3 regiões de frequência para dar ênfase a cada fenômeno que ocorre durante as medidas e estão marcados em negrito as frequências do ponto máximo dos sinais dominantes no diagrama de Bode.	79
Tabela 6.4. Resistência de polarização (R_p) dos cátodos LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO.	83
Tabela 6.5. Energia de ativação das células simétricas LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO.	85

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- σ – Condutividade elétrica
- λ – Comprimento de onda dos raios X
- β – Largura do pico de difração de maior intensidade, medida à meia altura
- θ – Ângulo correspondente ao pico de maior intensidade
- ρ – Resistividade
- atm – Atmosfera
- ATG – Análise termogravimétrica
- ATD – Análise termodiferencial
- BET – Superfície Específica
- CPE – Elemento de Fase Constante
- CGO – Céria dopada com gadolínio
- CET – Coeficiente de Expansão Térmica
- C_m – Constante do material
- C – Capacitor
- DRX – Difração de Raios X
- D_c – Tamanho de cristalito
- DMF – Dimetilformamida
- E_a – Energia de Ativação
- GPES – General Purpose Electrochemical System*
- K – Constante de Boltzmann
- LSCF – Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
- LSCF+CGO – cátodo de LSCF infiltrado com CGO
- LSC – Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
- LSM – Manganita de lantânio dopado com estrôncio
- L – Indutor
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- PEO – Óxido de polietileno
- PVB – Polivinilbutiral
- PVP – Polivinilpirrolidona
- PAN – Poliacrilonitrila

PDLA – Poli(D,L-ácido láctico)
PMMA – Polimetil metacrilato
 pO_2 – pressão parcial de oxigênio
 R – Resistência elétrica
 R_p – Resistência de polarização
SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* (Célula a Combustível de Óxido Sólido)
SOFC-IT – *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell* (Célula a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária)
SDC – *Samarium Doped Cerium*
 T – Temperatura absoluta
THF – Tetrahidrofurano
TPB – *Triple Phase Boundary* (tripla fase reacional)
YSZ – *Ytria Stabilized Zirconia* (zircônia estabilizada com ítria)

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a obtenção de fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pela técnica de *electrospinning* e sua caracterização visando a sua aplicação como cátodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (*SOFC-IT*). Foram obtidos 5 compostos perovskitas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) variando-se a quantidade de cobalto na composição ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, sendo $y = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$). As fibras LSCF, após tratamento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram diâmetro médio em torno de $1\text{ }\mu\text{m}$ e estrutura perovskita com simetria romboédrica, com exceção do composto $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, que apresentou estrutura ortorrômbica. Foram avaliadas as propriedades elétricas das fibras sem compactação, compactada e sinterizada no intervalo de temperatura de $25\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. A condutividade elétrica das fibras LSCF aumentou com a compactação e sinterização das fibras e com o aumento do conteúdo de cobalto. As fibras sem compactação apresentaram valores de condutividade elétrica entre $0,23\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSF) à $0,43\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (LSCF82) a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Nas fibras compactadas os valores de condutividade elétrica aumentaram de $0,90\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para LSF à $9,06\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para LSCF82 a $600\text{ }^\circ\text{C}$. As fibras sinterizadas apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica, $71\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para LSF e $832\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para LSCF82 em $600\text{ }^\circ\text{C}$. A avaliação do desempenho eletroquímico das fibras LSCF como cátodo foi estudada por espectroscopia de impedância em células simétricas, contendo o eletrólito de céria dopada com gadolínio (CGO) e cátodos LSCF infiltrados com CGO. As medidas de impedância mostraram que os diagramas de Nyquist são compostos de dois a três semicírculos, dependendo da temperatura da medida. Os cátodos LSCF com maior conteúdo de cobalto apresentaram menor resistência de polarização. O cátodo $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ apresentou a menor resistência de polarização entre 500 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, classificando este cátodo composto como um promissor material para *SOFC* de temperatura intermediária baseado em eletrólito CGO.

Palavras-chave: fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$; *electrospinning*; caracterização microestrutural; cátodo; células a combustível.

ABSTRACT

In this work, the preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ fibers by electrospinning and its characterization was investigated aiming the production of cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC-IT). Five compounds of the family $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) were obtained varying the cobalt content ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, where $y = 1.0; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2$). The electrospun $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.2-1.0$) fibers resulted in an average diameter of about $1 \mu\text{m}$ and perovskite crystalline structure with rhombohedral symmetry after heat treatment at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, except for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ that crystallized in an orthorhombic structure. The electrical properties of the fibers in the non-compacted, compacted and sintered forms were investigated in the temperature range of $25-900 \text{ }^\circ\text{C}$. The electrical conductivity of LSCF fibers increases with the compaction and sintering of the fibers and with the increase of cobalt content. The non-compacted fibers showed electrical conductivities ranging from $0.23 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSF) up to $0.43 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF82) at $600 \text{ }^\circ\text{C}$. The electrical conductivity increased in compacted fiber samples to $0.90 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for LSF and to $9.06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for LSCF82 at $600 \text{ }^\circ\text{C}$. The sintered fibers showed the highest electrical conductivity for all samples, $71 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for LSF and $832 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for LSCF82 at $600 \text{ }^\circ\text{C}$. The electrochemical performance of LSCF fibers as cathode was studied by impedance spectroscopy in symmetrical cells containing gadolinium doped ceria (CGO) electrolyte and LSCF cathode infiltrated with CGO. Impedance measurements showed that the Nyquist diagrams have two or three semicircles, depending on the measurement temperature. The LSCF cathodes with higher cobalt content exhibit lower polarization resistance and the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathode had the lowest polarization resistance between 500 and $900 \text{ }^\circ\text{C}$, classifying this composite cathode as a promising material for intermediate temperature SOFC based on CGO electrolyte.

Key-words: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ fibers; electrospinning; microstructure; cathode; fuel cells.

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios para a humanidade no século XXI é a produção de energia limpa para um futuro sustentável. Devido às mudanças climáticas causadas pela emissão de gases geradores do efeito estufa na atmosfera, os sistemas naturais e essenciais para a vida têm sofrido sérias consequências. Além da preocupação ambiental, o aumento da demanda por energia tem incentivado o crescimento da energia renovável no mundo. Portanto, o principal desafio é a geração de energia renovável com baixos índices de geração de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases do efeito estufa. Atingir os objetivos de sustentabilidade exigirá mudanças não apenas no modo pelo qual a energia é fornecida, mas no modo como é usada^[1].

A conscientização da população para proteger o meio ambiente e a natureza dos efeitos negativos gerados pelos combustíveis fósseis, tem motivado as pesquisas em fontes alternativas de energia renovável. Entre as tecnologias geradoras de energias renováveis, as células a combustíveis são consideradas muito promissoras e têm recebido maior atenção devido a sua alta eficiência, menor poluição que as tecnologias baseadas em combustíveis fósseis e o seu custo-benefício para o fornecimento de energia^[2].

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que realiza a conversão direta da energia de uma reação eletroquímica em energia elétrica, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade^[3]. Existem diversos tipos de célula a combustível e o que as difere entre elas é o material utilizado para o eletrólito e também sua temperatura de operação. Por apresentarem características que as tornam mais atrativas em relação a outros tipos de células, as células a combustíveis do tipo óxido sólido (*Solid Oxide Full Cell, SOFC*) se destacam por serem uma tecnologia promissora^[2-4].

Devido a problemas como a limitação na escolha de materiais para confecção da *SOFC* em função da degradação dos componentes nas altas temperaturas de operação, vários estudos estão concentrados na utilização de materiais para aplicação em temperaturas intermediárias afim de reduzir esses problemas. Muitos avanços vêm acontecendo em estudos para o desenvolvimento de células a combustível de óxido

sólido para operarem em temperaturas intermediárias (500-700 °C), pois utilizam materiais de menor custo para fabricação dos componentes e do sistema da célula a combustível^[5]. Por isso, busca-se desenvolver materiais para cátodos com características eletroquímicas adequadas para utilização em temperaturas intermediárias e compatibilidade com os outros componentes. Entre os materiais utilizados para fabricação dos componentes, os materiais cerâmicos estão sendo amplamente estudados como por exemplo, o material $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ que tem se destacado por apresentar propriedades mistas de condutividade iônica e eletrônica^[6].

Entre as técnicas de preparação dos materiais empregados nas células *SOFC*, a técnica de *electrospinning* vêm se destacando, pois sua obtenção na forma de uma membrana composta por fibras permite a permeabilidade de gases pelos poros da estrutura. O processo de *electrospinning* é uma tecnologia que utiliza campos elétricos de alta tensão e baixa corrente para produção de fibras de não-tecido^[7]. Uma busca na base de dados *Web of Science* com as palavras-chave *electrospin** e *SOFC* mostra que poucos trabalhos foram publicados até o momento (Figura 1.1), demonstrando o caráter inovativo de se preparar materiais para *SOFC* por *electrospinning*.

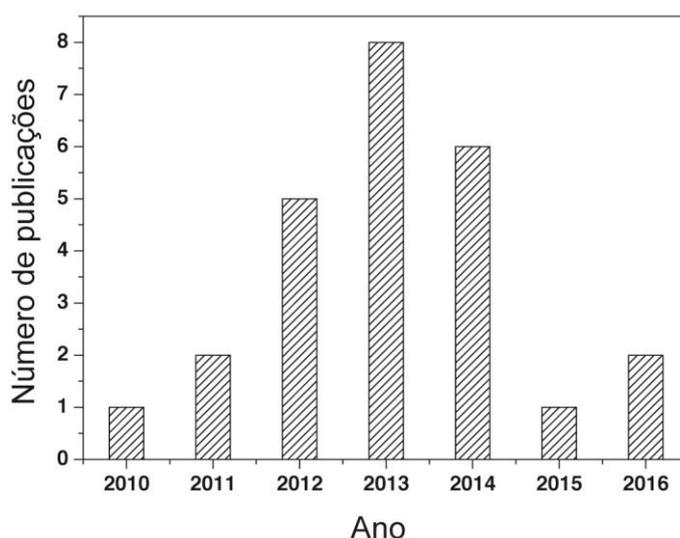


Figura 1.1. Número de publicações entre os anos de 2010 a 2016 utilizando as palavras-chave “*electrospin* AND SOFC*”. Fonte: Artigos pesquisados no *Web of Science* para o período entre 1945 e 2016. Busca realizada no dia 07/06/2016.

A presente tese descreve a obtenção de fibras por *electrospinning* de perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, variando-se as proporções de x e y e a sua influência nas propriedades estruturais e elétricas de cada material. No desenvolvimento de propriedades em materiais nanoestruturados para aplicações em célula a combustível, é de fundamental importância obter informações consistentes da relação entre o processo de obtenção, a microestrutura resultante e as propriedades de interesse tecnológico. Com o conhecimento e domínio dessa relação, é possível fazer o desenvolvimento de materiais e otimizá-los em função de aplicações de significativa relevância tecnológica como é o caso de geração de energia por fontes renováveis. É nesse contexto que se insere este trabalho investigativo.

2 OBJETIVOS

A presente tese tem como objetivo geral obter fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pelo método de *electrospinning* e sua caracterização para aplicação como cátodo em células a combustível *SOFC-IT*, investigando a microestrutura e as propriedades elétricas para essa aplicação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o alcance do objetivo geral, faz-se necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Obtenção das fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (sendo $y = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$) pelo método de *electrospinning*;
- Caracterização microestrutural das fibras obtidas;
- Caracterização elétrica das fibras pelo método de duas e quatro pontas em um intervalo de temperatura de 25 a 900 °C;
- Medidas de condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) das fibras LSCF;
- Confeção de células simétricas das fibras LSCF obtidas para todas as cinco composições seguindo a configuração LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO;
- Medidas de espectroscopia de impedância dos cátodos LSCF em ar e em gás oxigênio no intervalo de temperatura de 500 a 900 °C;
- Estudo do comportamento eletroquímico para a redução de O_2 pelas fibras LSCF utilizadas como cátodo.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Para a correta avaliação do alcance dos resultados obtidos neste trabalho investigativo, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental realizado:

i) Durante o processo de obtenção, assim como na caracterização das amostras, pode ter ocorrido variações devido a fatores externos como temperatura, pressão e umidade atmosférica;

ii) As temperaturas praticadas nos tratamentos térmicos foram as registradas por controladores de fornos elétricos. A utilização de outros sistemas ou tipos de fornos pode acarretar em variações devido a gradientes térmicos e sistemas de aquecimento diferentes dos deste trabalho.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica a partir de uma reação entre um combustível e um oxidante^[8]. No ano de 1839, Wiliam Grove iniciou os primeiros estudos do que ele chamou de baterias gasosas, nas quais observou que a combinação de hidrogênio e oxigênio resultava em água e corrente elétrica. A bateria de Grove tornou-se conhecida como célula a combustível a partir do trabalho de Ludwig Mond e Charles Langer, que no ano de 1889^[9] realizaram experimentos com a célula a combustível de hidrogênio que produziram uma densidade de corrente de 6 mA/cm² a 0,73 Volts. Friedrich Wilhelm Ostwald, em 1893, estudou a relação entre eletrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores, ânions e cátions^[9].

Os autores também encontraram problemas usando eletrólito líquido. As pilhas a combustível cerâmicas tiveram seu desenvolvimento a partir da descoberta dos eletrólitos sólidos por Walther Hermann Nernst em 1899^[8]. Baur e Preis (1937) realizaram a operação da primeira pilha a combustível cerâmica a 1000 °C^[10]. Francis Thomas Bacon iniciou seus estudos com o desenvolvimento de células a combustível de alta pressão e em 1958 criou a primeira pilha alcalina funcional^[9].

Nas décadas seguintes, com o crescimento da demanda energética a nível mundial, diversas empresas se empenharam no desenvolvimento da tecnologia das células a combustível como fonte de energia. As células a combustível surgiram como uma alternativa de geração de energia elétrica de forma sustentável e vêm se destacando por serem uma tecnologia limpa, silenciosa e eficiente.

Uma célula a combustível (Figura 4.1) consiste basicamente de dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo^[8].

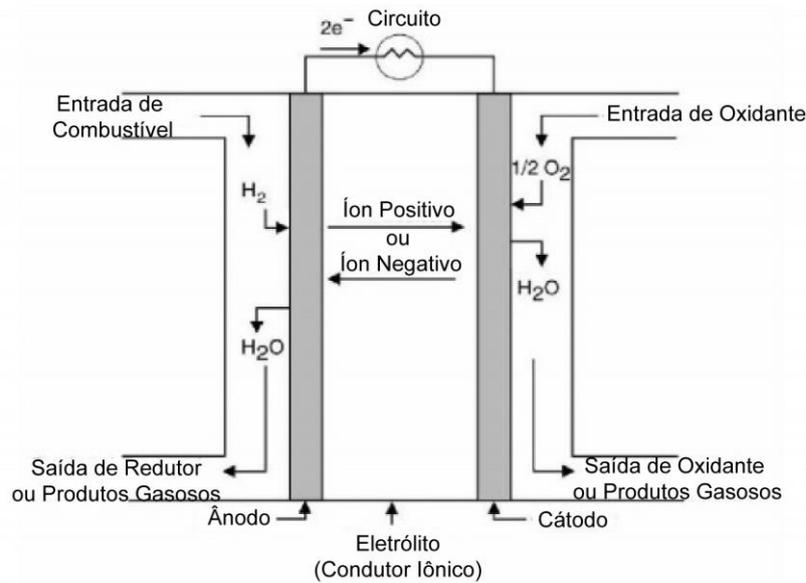


Figura 4.1. Esquema de uma célula a combustível^[11]. Copyright ©(2006) IEEE.

O ânodo é utilizado como polo negativo e é alimentado por um combustível gasoso como o hidrogênio, enquanto o cátodo é utilizado como polo positivo e é alimentado por um oxidante como o oxigênio do ar^[9,12]. No ânodo, se oxida o hidrogênio, dando lugar a prótons e elétrons. O eletrólito permite o fluxo dos prótons desde o ânodo até o cátodo e atua como isolante à passagem de elétrons. O oxigênio se alimenta no cátodo e os elétrons se movem por um circuito externo até o cátodo onde se recombina com os prótons e o oxigênio para formar a água^[13]. Os componentes de uma célula a combustível podem ser fabricados com diversos materiais, tais como cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. A escolha dos materiais adequados é muito importante e depende do tipo e da temperatura na qual a célula vai operar. As células a combustível são geralmente classificadas de acordo com o tipo de eletrólito, o qual determina a temperatura de operação^[3]. Os diferentes tipos de célula a combustível são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Classificação usual das células a combustível pelo tipo de eletrólito e suas características^[3].

Célula a Combustível (Tipo)	Temperatura de operação (°C)	Reação Anódica e Reação Catódica	Aplicações	Utilização	Íon transportado no eletrólito
AFC (Alcalina)	65-220	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia	Plantas pequenas 5-150 kW	OH ⁻
PEMFC (Membrana Polimérica)	60-120	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia	Plantas pequenas 5-250 kW	H ⁺
DMFC (Metanol Direto)	60-120	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia	Plantas pequenas 5 kW	H ⁺
PAFC (Ácido Fosfórico)	160-220	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$	Sistemas de força descentralizados	Plantas pequenas e médias 50 kW – 11 MW	H ⁺
MCFC (Carbonato Fundido)	500-800	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-}$	Transporte e sistemas descentralizados	Plantas pequenas e médias 100 kW – 2 MW	CO ₃ ⁻²
SOFC (Óxido Sólido)	500-1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$	Transporte e sistemas descentralizados	Plantas pequenas 100 – 250 kW	O ⁻²

Para um bom desempenho de uma célula a combustível, é fundamental a formação da interface entre as três fases: reagentes, eletrólito e eletrodo. Esta região é denominada como tripla fase reacional (do inglês *triple phase boundary*, *TPB*)^[5]. Nessas regiões, ocorrem as reações eletroquímicas que dão origem à produção de energia elétrica nas células a combustível. Para que as reações eletroquímicas ocorram de forma efetiva, os componentes da célula a combustível devem possuir características que promovam a formação da *TPB*^[14].

Os eletrodos devem possuir estrutura porosa para permitir a permeação dos gases até a interface com o eletrólito, e devem ser condutores eletrônicos e possuírem boas propriedades eletrocatalíticas. Além disso, necessitam ser pouco permeáveis ao eletrólito, quando este for líquido, para que ele não invada o eletrodo e impeça o acesso dos gases à zona de *TPB*^[3]. Os eletrodos porosos e condutores eletrônicos devem garantir que os reagentes gasosos estejam igualmente distribuídos pela célula a combustível e que os produtos da reação possam ser eficientemente eliminados. O eletrólito, além de transportar o reagente dissolvido para o eletrodo, é responsável por conduzir as cargas iônicas entre eletrodos que irão completar o circuito elétrico. O eletrólito também proporciona uma barreira física para impedir que o gás combustível e oxidante sejam misturados diretamente^[15].

Em células a combustível de eletrólito líquido, os gases reagentes difundem através de um filme fino de eletrólito até a superfície do eletrodo onde as reações eletroquímicas ocorrem. Se o eletrodo poroso contém uma quantidade de eletrólito em excesso, o transporte de espécies gasosas até os sítios eletrocatalíticos é dificultado e reduz o desempenho eletroquímico do eletrodo poroso. Nas células a combustível de eletrólito sólido, o desafio é criar vários sítios catalíticos na interface que sejam eletricamente e ionicamente conectados ao eletrodo e ao eletrólito, respectivamente e que está exposta aos gases reagentes. Uma interface de alto desempenho requer o uso de um eletrodo, na zona próxima ao catalisador, que apresente condutividade mista eletrônica e iônica^[15].

Ao longo dos últimos 20 anos, o desempenho e eficiência das células a combustível foram melhorados. O avanço nesta tecnologia é resultado do aperfeiçoamento na Engenharia da *TPB*, redução da espessura do eletrólito e o desenvolvimento de melhores materiais para eletrodo e eletrólito, podendo dessa forma aumentar o intervalo de temperatura de operação das células a combustível^[15].

4.1.1 Célula a combustível de óxido sólido - *SOFC*

Uma *SOFC* difere das outras células a combustível, pois é composta de materiais totalmente no estado sólido e opera em altas temperaturas ^[2]. A *SOFC* consiste de um cátodo e um ânodo porosos, separados por um denso eletrólito sólido condutor de íons oxigênio (O^{2-})^[16]. O gás combustível é alimentado no ânodo, onde é oxidado, reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água (Equação 4.1). Os elétrons produzidos no ânodo são transportados pelo circuito externo até o cátodo onde o oxigênio (puro ou do ar) é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao ânodo, completando a reação (Equação 4.2)^[5]. A Figura 4.2 exemplifica o funcionamento da célula unitária de uma *SOFC* ^[5].

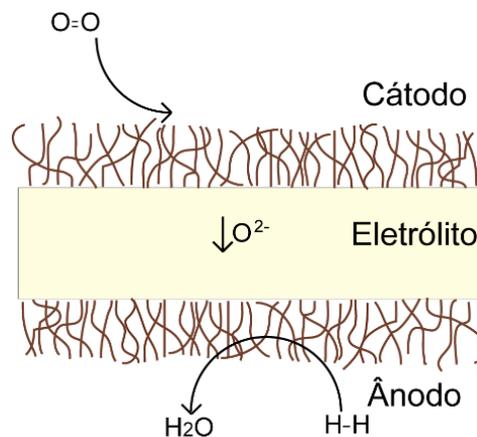
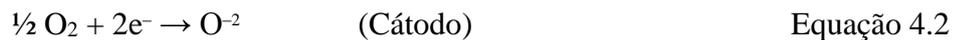


Figura 4.2. Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.

Muitos grupos têm desenvolvido pilhas a combustível do tipo eletrólito sólido, baseadas em cerâmicas condutoras de íons óxido, operando em altas temperaturas^[3,4]. Pilhas a combustível do tipo *SOFC* são os dispositivos que apresentam maiores

eficiências e menores emissões de poluentes comparada às tecnologias baseadas em combustíveis fósseis. A vantagem mais importante é o fato de este dispositivo ser inteiramente no estado sólido. A temperatura de operação de uma *SOFC* varia de 500 a 1000 °C e pode ser alimentada por uma variedade de combustíveis. A elevada temperatura de operação também é um fator importante, pois favorece a cinética das reações químicas e eletroquímicas e permite a reforma interna do combustível^[3,4]. Por operarem em temperaturas relativamente elevadas, as *SOFCs* apresentam alto valor de eficiência teórica de conversão e são flexíveis na escolha do combustível. O melhor combustível empregado é o hidrogênio, mas outros podem ser utilizados, incluindo metano, etanol e hidrocarbonetos pesados^[17]. As altas temperaturas também permitem a co-produção de eletricidade utilizando o calor e a utilização de metais não preciosos como catalisadores^[2,3].

Por serem produzidas somente com componentes sólidos, os problemas com o manuseio do eletrólito são minimizados. Por exemplo, alguns eletrólitos líquidos são corrosivos e dificultam o manuseio das células a combustível. A escolha dos materiais para *SOFC* deve atender alguns critérios: apresentar estabilidade química e estrutural em altas temperaturas, ter mínima reatividade entre os componentes e expansão térmica compatível com os diferentes componentes^[16]. As *SOFCs* têm expectativa de vida longa, variando entre 40000-80000 horas^[2,5].

As células a combustível do tipo *SOFC* podem ser classificadas através do formato de sua construção^[8]. A configuração de uma *SOFC* pode ser do tipo planar (circular ou retangular), tubular, monolítica e segmentada, sendo as mais utilizadas atualmente a tubular e a planar^[8]. O formato tubular foi desenvolvido pela Siemens-Westinghouse e consiste de um tubo cerâmico feito com o material do cátodo utilizado como suporte. O formato tubular possui uma estrutura vedada que aumenta a sua estabilidade e dessa forma elimina a necessidade de um selante para vedá-la^[3]. Os tubos são conformados, prensados e sinterizados. As camadas de eletrólitos e ânodos são depositadas na forma de filmes finos no lado de fora do tubo, geralmente pela técnica de deposição eletroquímica a vapor^[4,15,16]. A Figura 4.3 mostra uma representação ilustrativa da configuração do tipo tubular.

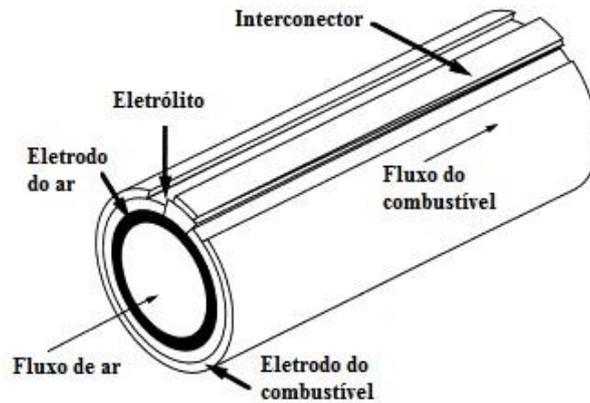


Figura 4.3. Ilustração de uma *SOFC* tubular^[16]. Adaptada da referência [16], copyright (2000), com permissão da Elsevier.

Na configuração de uma *SOFC* do tipo planar, os componentes da célula são configurados como placas planas e finas conectadas em série, Figura 4.4^[18]. A célula do tipo planar pode ser dividida em duas categorias: com suporte interno (suportada pelo eletrólito, suportada pelo ânodo ou pelo cátodo) ou suporte externo (suportada pelo interconector ou suportada por um substrato poroso)^[4]. A vantagem desse formato em relação aos outros é a de possuir alta eficiência, ser mais barato e apresentar alta densidade de potência. A fácil ocorrência de trincas pode ser apontada como uma desvantagem^[3].

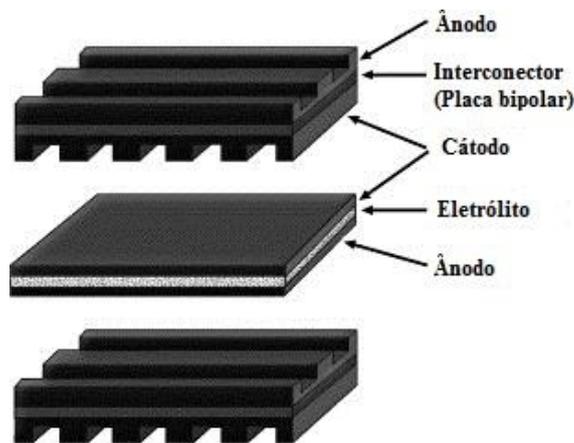


Figura 4.4. Ilustração de uma *SOFC* planar retangular^[18]. Adaptada da referência [18], copyright (2002), com permissão da Elsevier.

As *SOFCs* além de serem classificadas pelo formato da sua construção, podem ser classificadas como de alta temperatura (acima de 800 °C) e temperatura intermediária (abaixo de 800 °C). A *SOFC* de temperatura intermediária é a mais estudada nos últimos anos por apresentar custo menor, maior estabilidade e durabilidade e permite ainda utilizar interconectores com menor resistência elétrica [4,16,18].

4.1.2 Componentes da *SOFC*

Os principais componentes que formam uma *SOFC* são: ânodo, cátodo, eletrólito, interconectores e selantes. Os materiais que constituem esses componentes são cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos, sendo necessário que os mesmos possuam um comportamento de expansão térmica bem ajustado, compatibilidade química e estabilidade em atmosfera redutora e oxidante^[19]. Os eletrodos apresentam estrutura porosa e o eletrólito apresenta estrutura densa, não permitindo a permeação de gases. Em uma *SOFC*, células individuais são conectadas em série elétrica através de um componente chamado interconector^[4].

4.1.2.1 Interconector

Os interconectores têm a função de transferir os elétrons entre as células unitárias, fazer a separação entre comburente e combustível, além de dar estabilidade mecânica a célula^[19]. Para que um interconector tenha um bom funcionamento, ele deve apresentar as seguintes características^[3]:

- Alta condutividade eletrônica;
- Estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras;
- Baixa permeabilidade para hidrogênio e oxigênio para minimizar a combinação direta do oxidante combustível durante o funcionamento da célula;
- Expansão térmica próxima do eletrólito e eletrodos;

- Ser quimicamente inerte com os eletrodos, eletrólito e o material de contato elétrico.

Os materiais para interconectores mais utilizados, em alta temperatura e em temperatura intermediária, é o cromito de lantânio^[20] e as ligas metálicas^[21]. Interconectores de materiais metálicos, como níquel, ligas de cromo e ferro vêm sendo empregados nas *SOFCs* de temperatura intermediária (abaixo de 700 °C), onde os problemas de corrosão são minimizados^[3]. Acima de 800 °C, o cromito de lantânio dopado tem demonstrado aceitável estabilidade química e estrutural a longo prazo em ambiente oxidante e compatibilidade com os outros eletrodos^[21].

4.1.2.2 Ânodo

O ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido é a interface entre o combustível e o eletrólito. A função do ânodo é prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito. Os eletrodos anódicos devem: i) ser estáveis em ambientes redutores, ii) possuir alta atividade eletrocatalítica, iii) ser condutores eletrônicos e iv) ser finos o bastante para evitar perdas por transferência de massa. Ao mesmo tempo devem ter porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletrodo (entre 20 e 40%) e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo. O material do ânodo também deve ter um coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da *SOFC* e ser capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado ^[3,19,22].

A atmosfera redutora presente no ânodo em uma *SOFC* permite a utilização de metais como níquel, cobalto, platina, paládio ou titânio. O níquel é o material do ânodo mais utilizado porque é mais barato entre as opções e cumpre a maioria dos requisitos para um bom material de ânodo. Entretanto, o níquel pode sinterizar na temperatura de operação da célula, diminuindo a porosidade do eletrodo. Esses problemas são evitados através da formação de um esqueleto poroso de YSZ que envolve as partículas de níquel (*cermet* Ni/YSZ) e impede a sinterização das partículas de níquel além de diminuir o coeficiente de expansão térmica do eletrodo e permitir melhor adesão entre eletrodo e

eletrólito. Apesar do ânodo contendo níquel ser muito utilizado, ele apresenta alguns problemas, como a incompatibilidade com eletrólitos que contem lantânio na sua composição [3,4,19,22,23].

4.1.2.3 Eletrólito

O eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico. É responsável pela condução do íon oxigênio (O^{2-}) que migra do cátodo para o ânodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica^[19]. As propriedades que os materiais de eletrólito sólido devem apresentar são: alta condutividade de íons O^{2-} e não permitir a migração dos elétrons do ânodo para o cátodo^[19]; expansão térmica compatível com os demais componentes da célula; impermeabilidade a gases; estabilidade química e resistência mecânica^[24].

A condutividade iônica e a espessura do eletrólito determina o intervalo da temperatura de operação da *SOFC*. Em todos os casos, a condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio^[23]. Os materiais mais utilizados na fabricação do eletrólito são: zircônia estabilizada com ítria (YSZ), CGO e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM)^[23].

A zircônia (ZrO_2) na sua forma pura não é um bom eletrólito, pois apresenta condutividade iônica muito baixa. Por isso, é utilizado a YSZ em altas temperaturas, pois melhora a condutividade, apresenta boa estabilidade em atmosfera redutora e oxidante, apresenta baixo custo e facilidade no processamento^[3]. O eletrólito de YSZ opera satisfatoriamente apenas a temperaturas acima de 850 °C.

Atualmente, muitos pesquisadores vêm estudando o desenvolvimento de células a combustíveis do tipo *SOFC* para operarem em uma temperatura de operação mais baixa (600-800 °C), devido principalmente a problemas com a estabilidade mecânica. No entanto, a diminuição da temperatura faz com que as perdas por polarização ôhmica aumentem, sendo necessário reduzir a espessura do eletrólito YSZ ou utilizar eletrólitos com condutividade iônica mais elevada^[25]. Por apresentarem alta condutividade, uma promessa para substituição do YSZ na temperatura intermediária da *SOFC* são os compostos de óxido de céria (CeO_2) e galato de lantânio ($LaGaO_3$), ambos dopados^[14].

Os esforços mais recentes para o desenvolvimento de eletrólitos condutores de O^{2-} a temperatura mais baixas que a YSZ visam à obtenção de materiais que possuam alta condutividade iônica em temperaturas relativamente baixas. Neste contexto, os eletrólitos baseados em CeO_2 têm se mostrado promissores, pois além de reduzir a temperatura de operação da célula de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, facilitam a escolha dos materiais para eletrodos e interconectores e possibilitam a diminuição no custo da célula^[3,26].

Óxidos de céria dopado apresentam condutividade iônica aproximadamente uma ordem de magnitude maior à da zircônia estabilizada em condições comparáveis de dopantes. Isso é devido ao maior raio iônico de Ce^{4+} ($0,87\text{ \AA}$) em comparação com Zr^{4+} ($0,72\text{ \AA}$) produzindo uma estrutura mais aberta através da qual os íons de óxido podem facilmente conduzir^[27]. Para aumentar a condutividade iônica do dióxido de céria são realizadas dopagens e os materiais mais empregados são Gd^{3+} no CGO e Sm^{3+} (SDC) visando obter um material com maior condutividade iônica em temperaturas mais baixas.

Uma das dificuldades para o emprego da céria dopada em células a combustível está relacionada com a redução do íon cério do seu estado de valência (IV) para o de valência (III), na atmosfera redutora do ânodo, na faixa de temperatura de operação da célula. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo Ce^{4+}/Ce^{3+} , introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo^[3].

4.1.2.4 Cátodo

O cátodo é o eletrodo onde o oxigênio puro ou do ar é reduzido a íons O^{2-} . A função do cátodo é catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. O eletrodo catódico deve possuir características tais como: baixo custo e facilidade de fabricação, alta condutividade eletrônica e iônica, coeficiente de expansão térmica compatível com a dos outros componentes da célula, alta atividade catalítica para reação de redução do oxigênio, estabilidade química e microestrutural em atmosferas oxidantes, compatibilidade e

reatividade mínima com o eletrólito e o interconector e porosidade adequada (30-40%) para permitir a difusão do oxigênio até a *TPB*^[6,16,28].

A Figura 4.5 mostra um desenho esquemático da região de tripla fase reacional de uma *SOFC*. O material do cátodo, um condutor eletrônico (α), entra em contato com uma fase de eletrólito, um condutor de íons de oxigênio (γ), ao longo de uma interface que é exposta ao gás (β) onde o oxigênio (O_2) está disponível^[29].

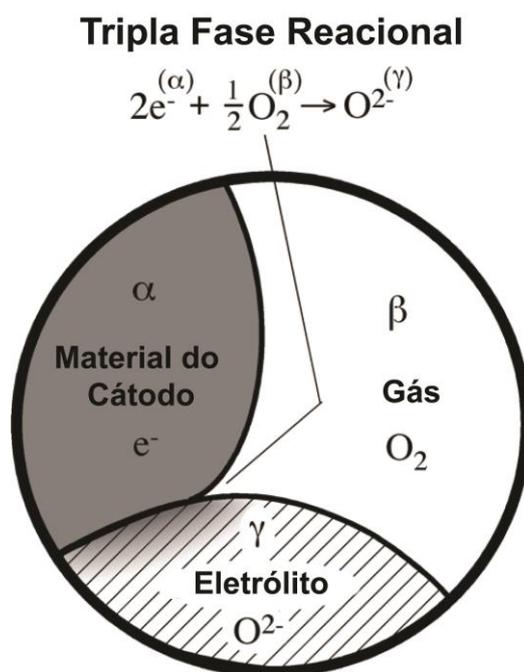


Figura 4.5. Ilustração esquemática da região de tripla fase mostrando a fase eletrônica (α), fase do gás (β) e fase iônica (γ) acompanhado da reação de redução do oxigênio.^[29]
Adaptada com permissão da ref. [29]. Copyright (2004) American Chemical Society.

A fase α é conectada ao interconector promovendo um caminho de condução de elétrons para interface. Da mesma forma, a fase do eletrólito (γ) pode ser conectada ao eletrólito por si só ou a partículas do eletrólito infiltrados no eletrodo que devem estar em contato com o eletrólito. O gás oxigênio (β), que se difunde a partir do exterior do eletrodo através de poros ou canais interligados, é reduzido na vizinhança da interface $\alpha/\beta/\gamma$. Essa reação que envolve íons, elétrons e moléculas de gás em três fases separadas, a extremidade da interface α/γ que faz contato com a fase gás β é muitas

vezes descrita como a região de tripla fase reacional^[29]. A redução de oxigênio pode ser descrita como: $\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- (\text{cátodo}) \rightarrow \text{O}^{2-} (\text{eletrólito})$. Essas reações envolvem uma série de processos na superfície e no volume do cátodo. Alguns destes processos podem ser limitantes nas reações catódicas, como por exemplo: 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 no eletrodo até a *TPB*; transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito; difusão do oxigênio dissolvido no eletrodo ou eletrólito e a difusão de buracos eletrônicos no eletrólito^[8,22].

Até 1965, as *SOFCs* utilizavam principalmente eletrodos de platina como material para o cátodo^[29]. Como alternativa de baixo custo para substituição da platina, óxidos de metais de transição condutores elétricos começaram a ser utilizados como cátodos em *SOFC*. Em 1966, o primeiro material a ser utilizado foi o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), reportado por Button e Archer^[29]. Em seguida, surgiram outros materiais condutores elétricos com estrutura cristalina do tipo perovskita com estrutura ABO_3 , onde os cátions com raio iônico maior (La, Sr, Ca e Pb) substituem preferencialmente os cátions do sítio *A* e cátions com o raio iônico menor (Ti, Cr, Ni Co, Fe e Zr) ocupam os sítios *B*, como por exemplo o material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) que a partir de 1973 tornou-se o material preferido para cátodos de *SOFC*^[28,29].

Para os materiais do eletrodo condutor eletrônico, tais como a Pt ou LSM (Figura 4.6 a) a redução do oxigênio ocorre geralmente na interface eletrodo/eletrólito, onde o gás encontra simultaneamente a fase condutora eletrônica e iônica (conforme a ilustração, a região sombreada na interface é a região ativa)^[29]. Nos materiais a base de manganitas, a redução de oxigênio é mais intensa nas regiões próximas a interface eletrodo/eletrólito devido a sua baixa condutividade iônica. A ausência de vacâncias de oxigênio no material LSM limita a redução de oxigênio na região de tripla fase, sendo uma das razões pela qual o LSM não tem um bom desempenho em temperaturas mais baixas^[28].

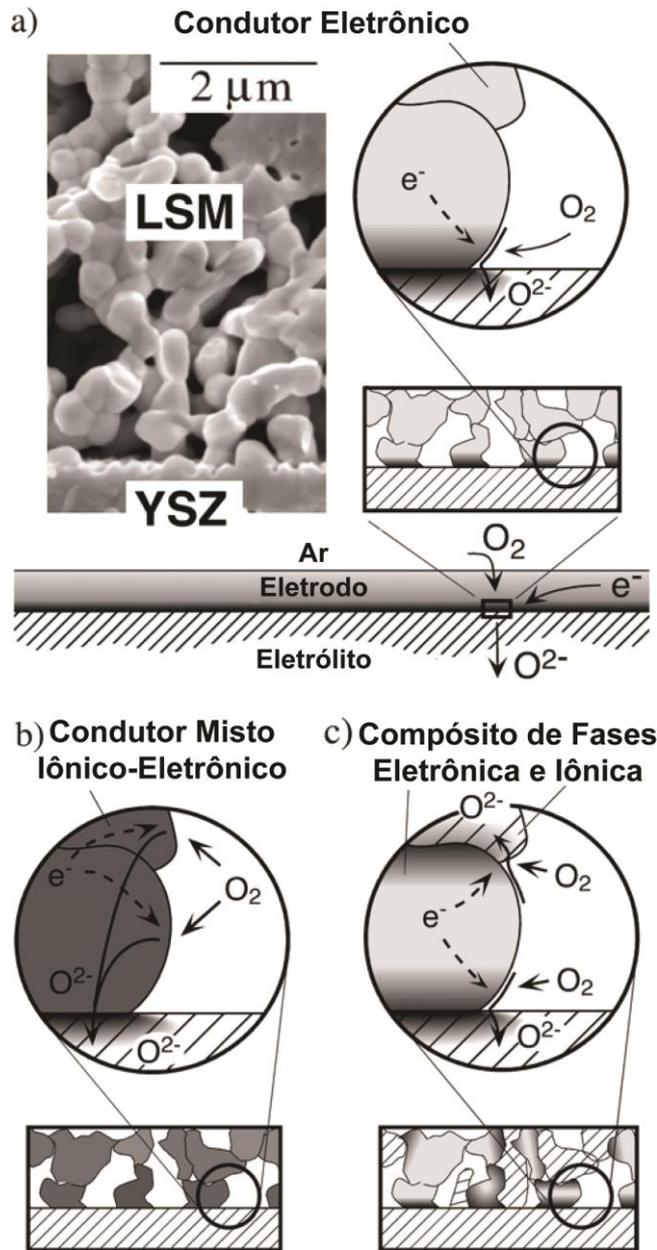


Figura 4.6. Ilustração esquemática da região de tripla fase em cátodos compostos de: (a) condutor eletrônico e imagem de MEV de LSM sobre YSZ; (b) condutor misto iônico-eletrônico; (c) Compósito poroso de duas fases (iônica e eletrônica)^[29]. Adaptada com permissão da ref. [29]. Copyright (2004) American Chemical Society.

Para melhorar o desempenho, é possível aumentar a região de tripla fase e aumentar a área ativa do eletrodo. Uma estratégia tem sido substituir o LSM por um material condutor misto de única fase que conduza íons oxigênio e elétrons como, por exemplo, o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Figura 4.6 b)^[29]. Introduzindo transporte iônico no

eletrodo, o oxigênio pode ser reduzido a O^{2-} sobre uma porção maior na superfície do eletrodo aumentando assim, a região ativa e melhorando a cinética em temperaturas abaixo de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[29]. A redução eletroquímica do oxigênio pode ocorrer na superfície do eletrodo, assim como no volume do eletrodo^[28].

Outra estratégia para aumentar a área de contato entre as fases condutoras iônica e eletrônica (Figura 4.6 c) é combinar o material LSM (condutor eletrônico) com um óxido condutor de íons, podendo este ser do mesmo material do eletrólito, formando uma microestrutura porosa e composta. Um eletrodo compósito pode conter fases condutoras iônica e mista^[29]. A microestrutura e a composição afetam o tamanho e a distribuição da região de *TPB*^[28]. A inserção do material do eletrólito no cátodo também minimiza a incompatibilidade de expansão térmica do eletrodo e eletrólito e melhora a aderência entre esses materiais^[30].

A escolha do material do cátodo depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da célula. O desempenho deste material é muito dependente da temperatura, do tamanho de grão, microestrutura e processo de formação e deposição. Os materiais mais utilizados são as manganitas, ferritas e cobaltitas de lantânio dopadas, as quais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio^[3,22,23].

Os materiais que atendem a maioria dos requisitos para utilização como cátodo em célula a combustível de óxido sólido, operando em temperaturas próximas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, são as cerâmicas a base de manganita de lantânio (LaMnO_3) com substituição dos íons dos sítios La por Sr no sítio A. A substituição do La por Sr melhora as propriedades de condução eletrônica^[23]. A LSM é o material mais empregado como cátodo em *SOFC* de alta temperatura pois apresenta alta condutividade eletrônica, compatibilidade com o eletrólito YSZ, é de fácil fabricação e baixo custo. Acima de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, a LSM reage com a zircônia estabilizada com ítria formando uma camada intermediária da fase pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3)^[31], bloqueando o transporte dos íons oxigênio na interface eletrodo/eletrólito, o que contribui para um aumento na resistividade do sistema^[32].

Para diminuir a tendência de formação da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e aumentar a estabilidade com o eletrólito de zircônia-ítria, é feita a substituição de La por pequenas

quantidades de Sr no sítio A^[14]. Entretanto, a adição de dopantes influencia no coeficiente de expansão térmica e na condutividade eletrônica do material^[14].

A importância de avaliar a compatibilidade química, a estabilidade térmica e a porosidade entre o cátodo e eletrólito é fundamental para que a célula a combustível *SOFC* tenha um bom desempenho.^[4] A porosidade, o coeficiente de expansão térmica e a composição do cátodo são os parâmetros mais relevantes para gerar vários sítios de *TPB* (Figura 4.5)^[29].

Para aplicação em temperaturas intermediárias (600-800 °C), destacam-se a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ^[2].

A perovskita do tipo ABO_3 , especialmente as que contêm lantânio e estrôncio no sítio A e ferro e/ou cobalto no sítio B, confere ao material alta condutividade eletrônica/iônica e alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio. O material LSCF, além de ser um bom condutor misto, vem se destacando para aplicação em *SOFC*-IT, pois a temperatura mais baixa reduz a degradação por oxidação e torna possível a utilização de interconectores metálicos^[14].

4.2 PEROVSKITA LSCF

Perovskitas são materiais cerâmicos de óxidos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 onde o cátion do sítio A apresenta coordenação com 12 íons oxigênio e o cátion do sítio B com 6 íons oxigênio. As perovskitas podem ter ambos os sítios A e B substituídos por outros cátions. Os cátions com raio iônico maior (La, Sr, Ca e Pb) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio iônico menor (Ti, Cr, Ni, Co, Fe e Zr) ocupam os sítios B^[28].

A estrutura cristalina de uma perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico, possuindo uma estequiometria ABO_3 , que consiste em unidades de octaedros (BO_6) compartilhando os vértices, conforme Figura 4.7. Embora a simetria cúbica seja a ideal, muitas perovskitas possuem estruturas distorcidas devido à rotação ou a inclinação do octaedro BO_6 . A distorção mais comum é a inclinação do BO_6 para acomodar a diferença entre os raios dos cátions A e B^[33]. O cátion A corresponde a íons de terras

raras, alcalino ou alcalino-terroso como, por exemplo, La, Na, Ca, Sr ou Ba e o cátion *B* corresponde a um metal de transição, como Fe, Co, Ni ou Cu^[33,34].

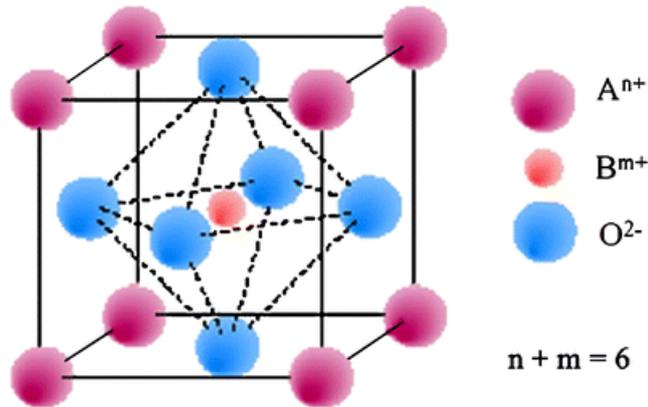


Figura 4.7. Estrutura típica da perovskita cúbica ABO_3 ^[35]. Adaptada com permissão da Macmillan Publishers Ltd: (Nature Materials) [35], copyright (2003).

Modificações na rede cristalina das perovskitas são possíveis através da adição de outros elementos químicos ao composto. Essas modificações são realizadas através de dopagem nos sítios da estrutura, possibilitando o ajuste de suas propriedades de acordo com a finalidade desejada. No caso de células a combustível, é possível controlar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmico com os outros componentes da célula a combustível melhorando assim o desempenho do cátodo^[36].

Quando o sítio *A* é substituído com um íon metálico de menor estado de valência (La^{3+} por Sr^{2+} em $LaCoO_{3-\delta}$, por exemplo) serão formadas vacâncias de oxigênio e o estado de valência dos íons *B* na rede será modificado, a fim de manter a neutralidade eletrônica. Desse modo, os dois mecanismos de compensação de carga são a formação de vacantes de oxigênio e o incremento dos estados de valência dos metais de transição na posição *B*^[33]. A troca de valência dos cátions na posição *A* na dopagem das perovskitas costuma ser de 3+ a 2+. Quando isso acontece, os ânions de oxigênio tendem a compensar o desbalanço de cargas mediante a criação de vacâncias ou os cátions em *B* ajustam seu estado de valência de 3+ a 4+ para compensar a carga local.

A valência dos cátions A não se modifica de forma simples, uma vez que estes possuem fortes ligações iônicas com os ânions adjacentes. Como consequência, a valência dos cátions B geralmente depende do estado de oxidação de A . Por outro lado, como resultado da redução de alguns cátions B diminuindo sua valência de $3+$ a $2+$, se criam vacantes de oxigênio para compensar o excesso de carga negativa^[33]. A introdução de cátions multivalentes na posição B resulta na formação de buracos eletrônicos, enquanto que a diminuição da carga total de A e B é compensada pela formação de vacantes de oxigênio^[33].

Os defeitos no cristal são necessários para que os íons oxigênio possam mover-se na estrutura aumentando a condutividade iônica do material. A criação de vacantes de oxigênio, que fornecem um caminho para o transporte de íons de oxigênio através da rede da perovskita, se representa pela subestequiometria do oxigênio ($3-\delta$) onde δ é dito como a quantidade de vacantes ou defeitos. Esse grau de subestequiometria varia entre 0 e 1. Já a condutividade eletrônica é gerada mediante a formação de buracos eletrônicos permitindo a circulação de elétrons entre os cátions metálicos da estrutura compensando a condução de íons oxigênio.

Materiais do tipo perovskita, com fórmula $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$ (A : La, Ba; A' : Sr, Ca; B : Cr, Co, Mn, Ga e B' : Ni, Fe, Cu) onde A' e B' correspondem aos elementos dopantes, têm sido largamente utilizado como materiais de cátodo em célula *SOFC*. O material $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ apresenta condutividade eletrônica e iônica mista e excelente atividade catalítica em temperaturas intermediárias (600-800 °C). Nesse caso, uma substituição de La por um metal alcalino-terroso é necessária para criar vacâncias de íons na rede, melhorando o transporte de íons oxigênio, enquanto que os íons de metais de transição em B e B' geram condutividade elétrica^[34].

A condução elétrica em perovskitas de óxidos metálicos é, em grande parte dos casos, realizada por portadores de carga chamados pequenos-polarons. Polarons são quasipartículas formadas pela interação de elétrons (ou buracos) responsáveis pela condução em sólidos com os fônons da rede cristalina^[37]. Os polarons têm menor energia que um elétron isolado mas com uma massa efetiva muito maior^[38]. A teoria de polaron utiliza diferentes modelos de acordo com a força de interação elétron-fônon, o raio do polaron e a largura das bandas^[38]. A interação entre o elétron e a rede, quando fortemente localizada, é denominada polarons pequenos^[39]. O movimento de um

polaron preso em uma posição na rede só pode ter lugar por um processo de saltos desde essa posição a uma equivalente. Dessa forma, pode-se considerar que a condução por saltos é um processo de difusão dos portadores através da rede com a ajuda de fônons^[38].

A estrutura de LSCF e as propriedades elétricas da perovskita depende da sua composição. Geralmente, o aumento da condutividade iônica é mais influenciada pela concentração de estrôncio no sítio A, enquanto o aumento da condutividade eletrônica é mais influenciada pela concentração de ferro e cobalto no sítio B. A deficiência no sítio A tem apenas um pequeno efeito sobre o coeficiente de expansão térmico, enquanto o alto conteúdo de substituição de La^{+3} por Sr^{+2} resulta em um alto coeficiente de expansão térmico devido à alta concentração de vacâncias de oxigênio^[28].

Teraoka e colaboradores investigaram perovskitas duplamente dopadas (sítio A e B) e evidenciaram que os compostos da família $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ apresentam atraentes propriedades de permeação de oxigênio associado com uma boa eficiência para redução de oxigênio^[40]. Segundo este estudo, as composições da perovskita tipo ABO_3 contendo mais de dois tipos de íons de metal de transição no sítio B são sempre mais reativos para redução de oxigênio que aqueles com apenas um tipo de íon de metal de transição^[40,41]. Concluíram também que as composições LSCF com alto conteúdo de Sr e Co têm maior permeabilidade ao oxigênio^[41]. Isso ocorre porque o estrôncio no sítio A de LSCF atua como um aceitador aumentando a formação de vacâncias de oxigênio. Além disso, os íons Co no sítio B parecem ter menor energia de ligação com o oxigênio do que os íons do Fe, devido ao maior grau de deficiência de oxigênio nas perovskitas LSCF com alto conteúdo de Co^[42].

Em outro trabalho, Tai e colaboradores^[43] estudaram o efeito da dopagem de Sr nas propriedades físico-químicas dos materiais $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) em função da temperatura. As medidas de DRX revelaram que as composições com $x \geq 0,3$ a fase romboédrica foi estável a temperatura ambiente, enquanto para $x \leq 0,2$ a fase ortorrômbica foi identificada. As composições com $x \geq 0,6$ apresentaram segunda fase contendo óxido de Co/Fe. Eles descobriram que a solubilidade do Sr na perovskita tipo ABO_3 sinterizada é limitada a $x \leq 0,4$. Os valores de coeficiente de expansão térmica (CET) variaram ligeiramente com o conteúdo de Sr em um intervalo de $13,1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ a

$17,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Em temperaturas elevadas, a fase romboédrica sempre tem CET maior que na fase ortorrômbica. A condutividade elétrica aumentou até um ponto máximo e depois diminuiu a medida que a temperatura aumentava, conforme a Figura 4.8.

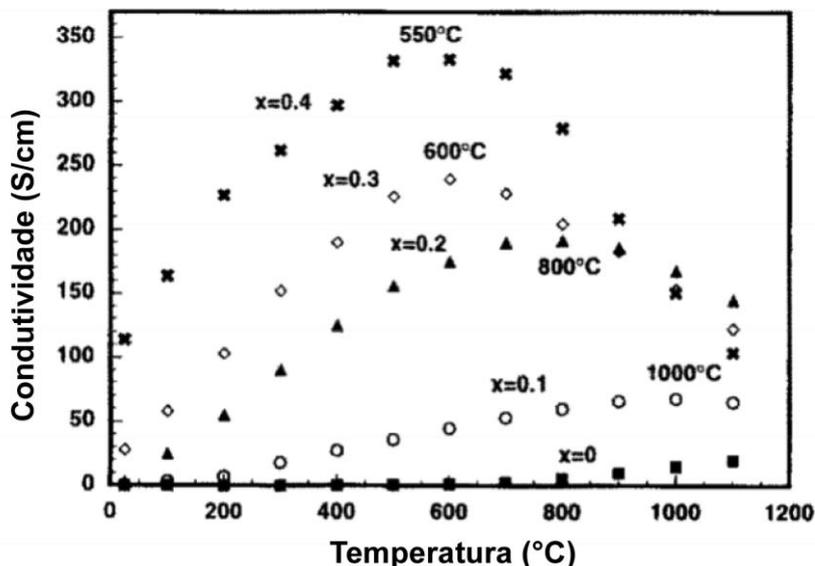


Figura 4.8. Condutividade elétrica de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ em função da temperatura em ar ^[43]. Adaptada da referência [43], copyright (1995), com permissão da Elsevier.

Com o ajuste linear das curvas de condutividade foi possível observar que a energia de ativação (E_a) diminuiu a medida que o conteúdo de Sr aumentava com valores de 0,62 eV para $x = 0$ e 0,10 eV para $x = 0,4$. Atribui-se a alta energia de ativação para a perovskita $\text{LaCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ não dopada devido à baixa concentração de portadores. Os autores acreditam que o aumento na condutividade elétrica com o aumento da temperatura para todas as composições $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ é devido a condução por pequeno polaron. No entanto, o decréscimo da condutividade para as composições $x \geq 0,1$ a temperatura intermediária resulta de outros mecanismos que podem ser devido à perda de oxigênio (formação de vacâncias de oxigênio) desses óxidos iniciado na temperatura intermediária.

A contribuição eletrônica é tipo p e é devido ao salto de pequeno polaron. A concentração de portadores é dependente da temperatura e pode surgir a partir do desproporcionamento de carga e da compensação iônica. Os portadores de carga são criados pelo dopante aceitador Sr^{2+} e pelo desproporcionamento de carga de íons Co^{3+} à

Co^{4+} e Co^{2+} . O conteúdo de Sr é compensado tanto eletronicamente, pela carga de valência dos íons B (formação de Fe^{4+}) e ionicamente (pela formação de vacâncias de oxigênio) sendo a proporção dependente da temperatura. O desproporcionamento de carga de Co^{3+} para Co^{4+} e Co^{2+} aumenta os portadores do tipo p e n . A compensação iônica de vacâncias de oxigênio diminui o portador do tipo p , a qual inicia em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[43].

Tai e seus colaboradores também estudaram o sistema $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$) em função do teor de Co/Fe preparado pelo processo de mistura de líquidos a partir de sais de nitrato e um precursor polimérico. O material foi tratado termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para produzir pós de óxido, cujo tamanho de cristalito encontrado foi de 50-500 nm. Por análises de DRX identificaram a fase romboédrica para as composições LSCF $y = 0-0,7$ e para $y = 0,8; 0,9$ e $1,0$ a fase ortorrômbica. O coeficiente de expansão térmica decresceu conforme o aumento do conteúdo de ferro para as composições com $y > 0,2$ e seus valores estão entre $20,7-12,6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Nas medidas elétricas realizada para cada composição de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, foi possível observar o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura até um máximo, diminuindo em seguida conforme mostra a Figura 4.9. A condutividade elétrica das composições com alto teor de cobalto diminui rapidamente quando o conteúdo de ferro aumenta de $y = 0$ à $y = 0,4$, especialmente em baixas temperaturas. Para as composições de $y \geq 0,8$ a magnitude e a dependência da temperatura da condutividade é similar ao composto $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$. A energia de ativação calculada a partir da condutividade mostrou valores entre $0,04 - 0,14\text{ eV}$, assumindo que o salto de pequeno polaron adiabático é o mecanismo dominante para condução elétrica^[42].

Huang *et al.* estudaram o efeito da dopagem do sítio B sobre as propriedades estruturais e na condutividade iônica e eletrônica na série $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0-1,0$)^[44]. O material foi preparado através do método do citrato e obtido na forma de partículas de 100-200 nm com uma estrutura cristalina romboédrica. Os autores constataram que o aumento da razão Co/Fe promoveu o crescimento do tamanho de grão, a densificação microestrutural e o aumento da condutividade eletrônica em todas as composições medidas. Em $800\text{ }^\circ\text{C}$, a condutividade dos materiais variou na ordem de $2,4 \times 10^2 - 1,4 \times 10^3\text{ S.cm}^{-1}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$. O valor de energia de ativação para a condução elétrica usando o modelo de saltos de pequeno polaron para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ foi $0,02\text{ eV}$ e

com o acréscimo do conteúdo de Fe a energia de ativação aumentou de 0,05 eV ($y = 0,2$) à 0,15 eV para $y = 1,0$ eV^[44].

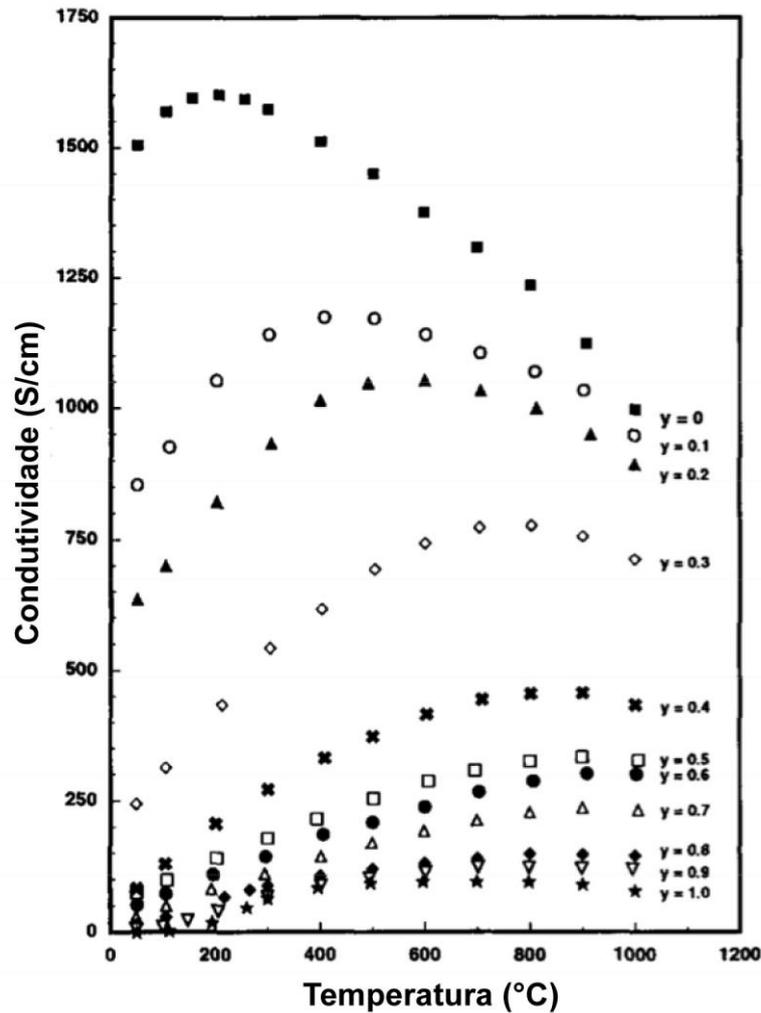


Figura 4.9. Condutividade elétrica de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ em função da temperatura em ar^[42]. Adaptada da referência [42], copyright (1995), com permissão da Elsevier.

Em outro estudo, Stevenson e seus colaboradores obtiveram as perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}; 0,4 \leq x \leq 0,8; 0,2 \leq y \leq 0,8$) pelo método de combustão glicina-nitrato^[45]. As amostras de LSCF sinterizadas a 1200 °C foram submetidas a medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. Foi observado que em baixas temperaturas a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura e em altas temperaturas a condutividade diminui. O aumento de cobalto

nas perovskitas também influenciou na condutividade, aumentando o valores de condutividade elétrica de acordo com o aumento do conteúdo de cobalto. A E_a para a condutividade elétrica para todas as composições, entre elas, as perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ apresentaram E_a de 0,08 eV e 0,05 eV, respectivamente^[45].

Pakzad *et al.* estudaram a obtenção de pós de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ pelo convencional método de reação no estado sólido para aplicação como cátodo de temperatura intermediária em célula *SOFC*. Comprovaram que o salto de pequeno polaron ativado termicamente é responsável pela condução elétrica, estando de acordo com os outros trabalhos já citados. O valor de energia de ativação para este material foi de 0,14 eV^[46].

Kim *et al.* obtiveram o material $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ pelo método Pechini utilizando nitratos dos metais. A fase romboédrica foi encontrada e o tamanho de cristalito de 50 nm em amostras tratadas termicamente a 800 °C. A área superficial dos pós de LSCF foi de 27 m².g⁻¹, com esse valor decrescendo para 3 m².g⁻¹ quando a temperatura de tratamento térmico foi de 1000 °C. Utilizando método de impedância, resultados de condutividade elétrica dos pós de LSCF tratado termicamente a 800 °C foi encontrado em torno de 290 S/cm de 600-800 °C, respectivamente. Após a caracterização dos pós de LSCF, os autores fabricaram uma célula unitária *SOFC* de configuração Ni-YSZ//YSZ//LSCF+CGO e a tensão de funcionamento foi determinada como sendo 1,0 W/cm² a 1,6 A/cm² a 800 °C^[47].

4.2.1 Cátodos de LSCF em *SOFC*

O material LSCF tende a reagir com eletrólitos a base de YSZ em temperaturas acima de 800 °C formando fases secundárias resistivas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 na interface com o eletrólito. Essas fases deixam de ocorrer se outros materiais, como por exemplo soluções sólidas à base de céria, são usados como eletrólito. O material LSCF possui coeficiente de expansão térmica semelhante aos eletrólitos baseados em céria. Além disso, os materiais cerâmicos do cátodo são frequentemente misturados aos pós cerâmicos do eletrólito para aumentar a adesão e o número de sítios reativos, formando os chamados eletrodos infiltrados^[23]. Além do problema da expansão térmica ser

minimizado, a adesão do eletrodo no eletrólito também é melhorada^[28]. Por fim, a utilização da mistura LSCF-CGO porosa deve aumentar a região de tripla fase e aprimorar ainda mais o desempenho das *SOFCS*^[48].

O desempenho dos eletrodos de LSCF é avaliada pela técnica de espectroscopia de impedância, utilizando a configuração de célula simétrica (cátodo/eletrólito/cátodo). Nas medidas de impedância, uma perturbação de tensão alternada é aplicada a um sistema e se mede a defasagem da corrente elétrica. O potencial que se aplica sobre a amostra é da forma:^[10]

$$\tilde{E}(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad \text{Equação 4.4}$$

onde E_0 é a amplitude da voltagem aplicada e ω a frequência angular, que é variável.

A corrente medida através da amostra é também função da frequência:

$$\tilde{I}(t) = I_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad \text{Equação 4.5}$$

onde θ é a defasagem entre o potencial aplicado e a corrente. Esse valor é igual a zero no caso em que o comportamento seja somente resistivo e não capacitivo, como é o caso de um condutor metálico ideal.

Se define a impedância, como o cociente entre $\tilde{E}(t)$ e $\tilde{I}(t)$:

$$Z(\omega) = \tilde{E}(t) / \tilde{I}(t) = |Z| e^{-i\theta} = |Z| \cos \theta - i |Z| \sin \theta = Z' - iZ'' \quad \text{Equação 4.6}$$

As medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância. No espectro de impedância conhecido como diagrama de Nyquist, os eixos das abscissas e das ordenadas correspondem às partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância respectivamente e os valores de frequência aumentam da direita para a esquerda. Estes diagramas podem apresentar vários semicírculos e cada semicírculo está associado a contribuições resistivas (barreiras de potencial) e capacitivas (acumulação de portadores de carga) dos diferentes processos de condução de carga dos materiais. Cada um dos processos de transporte de carga pode ser simulado como um circuito equivalente que permite separar a resposta da impedância com os diferentes processos^[49,50].

A Figura 4.10 mostra um modelo de circuito equivalente para interpretação do espectro de impedância obtida a partir da análise de células simétricas para cátodos de *SOFC*. Um circuito equivalente é construído a partir de elementos como capacitores (C), resistências (R) e indutâncias (L) de modo que se ajuste à resposta de impedância. Na prática, os semicírculos podem aparecer deslocados do comportamento ideal de um capacitor. Por isso, a impedância pode ser descrita pelo elemento de fase constante (CPE) considerado uma pseudocapacitância (Q) e assim podem ser obtidos valores reais de capacitância e resistência de cada processo^[50,51]. Ainda de acordo com a Figura 4.10, o intercepto em baixa frequência representa a resistência total da célula e o intercepto em alta frequência corresponde à resistência em série (R_s) que corresponde a resistência do eletrólito.

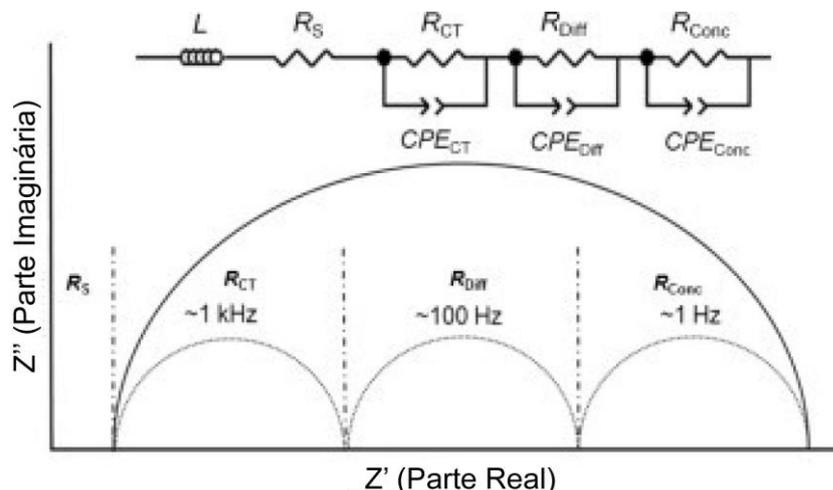


Figura 4.10. Circuito equivalente hipotético para interpretação de espectros de impedância obtidos para célula simétrica^[52]. Adaptada da referência [52], copyright (2014), com permissão da Elsevier.

Para este circuito, cada elemento pode ser associado a uma característica eletroquímica do sistema. O elemento L está relacionado à indutância e pode ocorrer devido à conexão de cabos do equipamento. A resistência R_s representa a resistência ôhmica do eletrólito, o primeiro semicírculo em alta frequência (R_{ct}) é devido à transferência de carga da *TPB* para o eletrólito e ao transporte iônico, o segundo semicírculo (R_{diff}) na região intermediária do espectro é associado à difusão de íons de

oxigênio na superfície e no volume do cátodo. O terceiro semicírculo (R_{conc}) em baixa frequência é atribuído a difusão do gás através da estrutura do cátodo^[52,53]. Outro parâmetro importante na caracterização das células simétricas é a resistência de polarização (R_p), definida como a diferença entre os valores de resistência obtidos no intercepto do eixo real Z' em baixa e alta frequência. Se as medidas são realizadas em células simétricas, o valor da resistência de polarização deve-se dividir por 2^[10]. O valor de R_p nas células simétricas também pode ser calculado pela soma das três contribuições de $R_{ct} + R_{diff} + R_{conc}$ e, portanto, reflete a resistência global do cátodo oriunda destas três componentes. Para uma eficiente operação da célula a combustível, o valor de $R_p < 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ é desejado^[54].

O grupo de Murray estudou o desempenho eletroquímico de cátodos a base de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ preparados por *spin coating*, variando a composição da infiltração do eletrólito com proporções de 20 a 60% m/m. A dispersão preparada por *spin coating* foi depositada em ambos os lados de um monocristal de zircônia estabilizado com ítria utilizado como substrato e eletrólito. Foram obtidos filmes de $20 \pm 0,25 \mu\text{m}$ de espessura com área de $0,20 \text{ cm}^2$ após sinterização à $900\text{-}1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados de espectroscopia de impedância^[55] medidos a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada composição LSCF-CGOX ($20\% \leq X \leq 60\%$) revelaram um arco em alta frequência. À medida que a concentração de CGO aumentou, um segundo arco tornava-se mais evidente (Figura 4.11). A resistência de polarização diminuiu de acordo com o aumento do conteúdo de CGO, com exceção da mistura contendo 60% de eletrólito infiltrado, a qual apresentou resistência de polarização maior. As medidas de impedância do LSCF/CGO50 em função da temperatura ($550, 600, 650$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$) apresentaram resistência de polarização maior em temperaturas mais baixas. Os autores ainda relataram que aumentando o conteúdo de CGO de 0 a 50% m/m, a resistência de polarização diminuía continuamente, sendo que o eletrodo LSCF/CGO50 apresentou valores de resistência de polarização 10 vezes menor que os do cátodo LSCF puro^[55].

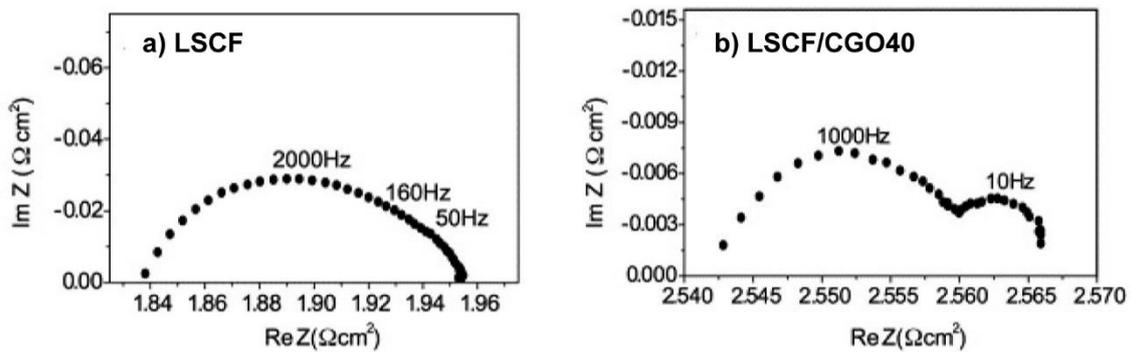


Figura 4.11. Espectros de impedância a 750 °C para (a) LSCF e (b) cátodo LSCF/CGO^[55]. Adaptada da referência [55], copyright (2002), com permissão da Elsevier.

As propriedades eletroquímicas do cátodo compósito de LSCF/CGO utilizando eletrólito de céria dopada com gadolínio ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$) e eletrólito de zircônia estabilizada como ítria (YSZ- 8% mol Y_2O_3 em ZrO_2) revestido com uma camada fina de CGO foi investigada por Wang *et al.* utilizando espectroscopia de impedância^[56].

Os resultados de resistência de polarização encontrados foram de $0,19 \Omega \text{ cm}^2$ a 600 °C e $0,026 \Omega \text{ cm}^2$ a 700 °C para o cátodo compósito LSCF/CGO depositado sobre o eletrólito de CGO. No eletrólito de YSZ com a fina camada de CGO, foram obtidos R_p de $0,6 \Omega \text{ cm}^2$ a 600 °C e $0,12 \Omega \text{ cm}^2$ a 700 °C e diretamente no eletrólito de YSZ, R_p de $1,0 \Omega \text{ cm}^2$ a 600 °C e $0,13 \Omega \text{ cm}^2$ a 700 °C foi obtido. Os resultados demonstraram melhor desempenho para o cátodo LSCF/CGO sobre o eletrólito de CGO^[56].

Dusastre *et al.* investigou as propriedades eletroquímicas dos cátodos compósitos porosos ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) sobre o eletrólito $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ a temperatura intermediária. A adição de 30% em peso de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ exibiu a mais alta atividade catalítica para redução de oxigênio^[57]. Estes estudos mostraram a importância da utilização de CGO infiltrado no eletrodo, um bom condutor iônico, aumentando a região de tripla fase para mais longe da interface eletrodo-eletrólito, melhorando assim o desempenho do eletrodo^[48].

Entre os diferentes métodos de obtenção de LSCF encontrados na literatura, o método de *electrospinning* vêm ganhando destaque por ser uma técnica simples de

produção de fibras de diâmetro reduzido^[58-61]. Diante deste contexto, a obtenção da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ nesse trabalho, foi realizada pelo método de *electrospinning*. Vale salientar que a obtenção por *electrospinning* da perovskita LSCF variando as composições é ainda muito recente. O composto LSCF tem boa estabilidade química na região de tripla fase e é usado na forma porosa para facilitar a difusão do gás oxigênio. Ele também possui boa condutividade eletrônica para a condução dos elétrons que vêm do circuito externo até a região do sítio ativo, satisfazendo os requisitos para material catódico. A obtenção do cátodo LSCF na forma de uma membrana composta por fibras permite a permeabilidade de gases pelos poros da estrutura aumentando a corrente de uma *SOFC*.

4.3 ELECTROSPINNING

Durante a última década, a técnica de *electrospinning* tem sido amplamente estudada^[60,61]. O *electrospinning* é uma técnica simples e versátil que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras muito finas a partir de uma solução polimérica^[62]. Este método utiliza fontes de alta tensão (5-50kV) e baixa corrente (0,5-1 μ A) para produzir fibras de diâmetro reduzido, quando um jato de um material fluido é acelerado e estirado na presença de um campo elétrico externo.

Na década de 1930, visando a grande aplicabilidade de nanofibras na indústria têxtil, Formhals^[63] patenteou seu primeiro invento relacionado com o processo e o aparelho para produção de filamento artificial usando cargas elétricas e em seguida patenteou vários processos de fabricação de fibras sintéticas^[64-67]. Em 1964 e 1969, Taylor estudou o comportamento de uma gota de fluido em resposta a um campo elétrico. A deformação sofrida pela gota pela ação do campo elétrico numa geometria cônica ficou conhecida como o Cone de Taylor. Taylor relatou ainda a formação de um jato emitido a partir da zona mais fina desse cone, motivo pelo qual o *electrospinning* é usado para produzir fibras^[68]. Já na década de 1990, Doshi *et al.* publicaram um dos primeiros estudos sobre *electrospinning*, analisando o funcionamento, os parâmetros de influência no processo, a morfologia das fibras e sua possível aplicação em várias áreas de conhecimento^[69]. Desde então, o número de publicações descrevendo a influência das condições de processamento aumentou paralelamente com os protótipos. Diversos

modelos têm sido desenvolvidos constantemente, com o objetivo de melhorar as condições do processo de *electrospinning*^[70].

Um processo de *electrospinning* típico consiste basicamente de três componentes, Figura 4.12: i) uma fonte de alta tensão ligada eletricamente a um fluido (solução polimérica), ii) um coletor (onde as fibras são depositadas) e iii) um dispositivo de infusão (bomba). Normalmente, os polímeros são dissolvidos em solventes para formar a solução polimérica, a qual é introduzida na seringa. A solução é forçada a escoar por uma agulha, a qual está sob ação de um campo elétrico externo, até um coletor que pode ser plano e estacionário ou cilíndrico e rotativo^[60].

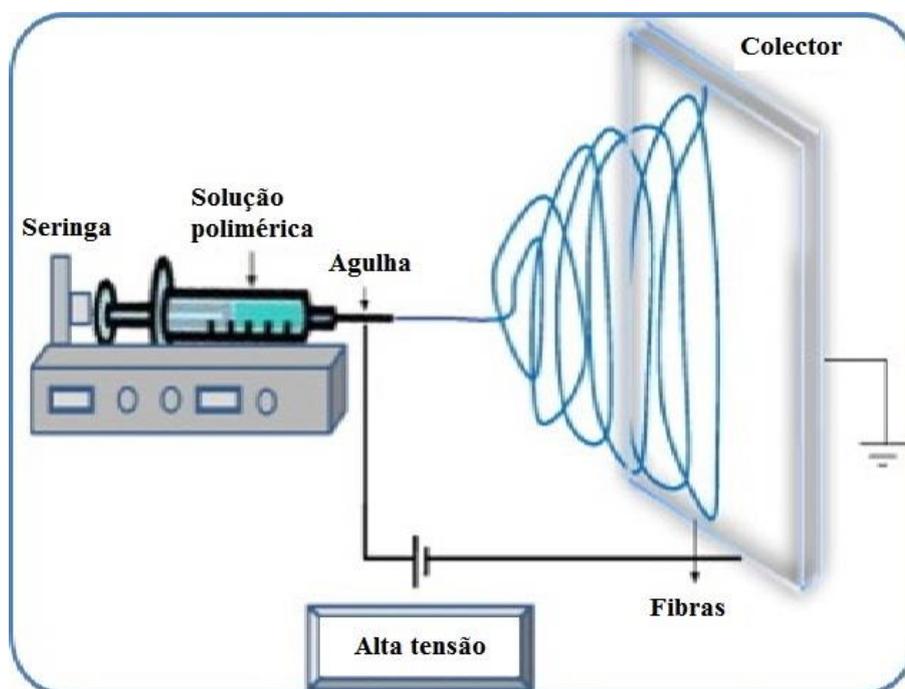


Figura 4.12. Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning*^[60]. Adaptada da referência [60], copyright (2010), com permissão da Elsevier.

O processo de *electrospinning* envolve a aplicação de alta tensão elétrica para criar um campo elétrico entre a agulha da seringa até o coletor. Sob a influência do campo elétrico uma gota pendente da solução de polímero na ponta da agulha é deformada na forma de cone^[71], chamado de Cone de Taylor^[68]. Quando o potencial aplicado atinge um valor necessário para vencer a tensão superficial da solução

polimérica, um jato de solução é ejetado a partir da ponta do cone e acelerado pelo campo elétrico na direção do coletor^[71]. A trajetória do jato pode ser controlada pelo campo elétrico, o qual é responsável por alongar o jato e à medida que o jato se desloca no ar, o solvente evapora tornando o jato cada vez mais fino e dando origem às fibras^[69,72].

4.3.1 Parâmetros que influenciam no processo de *electrospinning*

A morfologia e o diâmetro das fibras obtidas por *electrospinning* são dependentes de alguns parâmetros^[69,72], tais como:

i) propriedades intrínsecas da solução: inclui o tipo de polímero, a viscosidade, a elasticidade, a condutividade elétrica da solução, a polaridade e a tensão superficial do solvente;

ii) condições operacionais: inclui a força do campo elétrico aplicado, a distância entre a agulha e o coletor, o movimento do coletor e a taxa de alimentação para a solução polimérica;

iii) condições ambientais: inclui a temperatura, umidade e velocidade do ar.

Cada uma das variáveis mencionadas acima pode afetar as propriedades das fibras e através da manipulação adequada desses parâmetros pode-se obter nanofibras de morfologia e diâmetro desejado.

4.3.1.1 Parâmetros da solução

Muitos autores investigaram a influência dos parâmetros da solução: viscosidade, condutividade, peso molecular e a tensão superficial.

No processo de *electrospinning*, para ocorrer a formação de fibras, é necessária uma concentração mínima de solução polimérica. Baixa concentração de solução polimérica forma gotículas (contas) devido à influência da tensão superficial e a alta concentração dificulta a formação de fibras devido à maior viscosidade^[73]. Desse modo, a solução polimérica deve possuir tensão superficial suficientemente baixa, elevada

densidade de carga e viscosidade adequada para evitar o colapso do jato em gotículas antes do solvente evaporar^[72].

A Figura 4.13 sugere a presença de contas nas fibras obtidas por *electrospinning*. Fong *et al.* investigaram a influência das propriedades da solução na densidade das contas contidas nas fibras e revelaram que a viscosidade da solução, a tensão superficial e a densidade de carga transportada pelo jato foram os fatores principais que influenciaram na morfologia das fibras formando as contas.

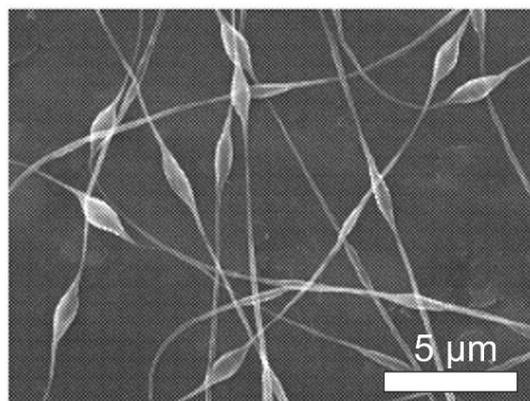


Figura 4.13. Fibras com contas obtida por electrospinning^[74]. Adaptada da referência [74], copyright (1999), com permissão da Elsevier.

Como demonstrado pelos autores, as contas podem diminuir ou desaparecer utilizando soluções mais viscosas. Aumentar a densidade de carga líquida e reduzindo a tensão superficial da solução favorece a formação de fibras mais finas e sem contas. A adição de sal na solução do polímero para aumentar a densidade da carga elétrica na superfície do jato da solução ou o uso de solventes com tensão superficial mais baixa também poderia levar a eliminação das contas^[74].

Deitzel *et al.* estudaram sistematicamente o efeito dos dois parâmetros mais importantes no processo de *electrospinning* na morfologia das fibras formadas: a tensão aplicada e a concentração da solução. Eles verificaram que a morfologia das nanofibras é fortemente influenciada pela taxa de alimentação da solução, pela tensão elétrica utilizada, pela concentração da solução, viscosidade e tensão superficial da solução. A forma do jato originado na ponta da agulha se altera a medida que a tensão aumenta. Essa alteração corresponde a uma diminuição na estabilidade do jato e foi

correlacionada com o aumento no número de contas ao longo das fibras. Os autores identificaram ainda que a concentração da solução também afetou o tamanho das fibras, aumentando o tamanho do diâmetro à medida que a concentração da solução era aumentada^[75].

Alguns autores verificaram que aumentar a condutividade da solução ou da densidade de carga pode favorecer a formação de fibras mais finas e com menor número de contas^[76]. Um estudo demonstrando o efeito dos íons na morfologia e no diâmetro das fibras adicionando sais iônicos na solução foi realizado por Zong *et al.*^[77]. Foram observados diferentes efeitos no diâmetro final das fibras utilizando três diferentes sais juntamente com o polímero poli(D,L-ácido láctico) (PDLA) dissolvido em dimetilformamida. As fibras obtidas por *electrospinning* com soluções de 30% m/m de PDLA e 1% m/m de NaCl exibiram diâmetro médio em torno de 210 nm, enquanto as fibras obtidas a partir da solução com 1% m/m de KH_2PO_4 tiveram diâmetro médio de cerca de 1000 nm. Para as fibras produzidas a partir da solução com 1% m/m de NaH_2PO_4 apresentaram diâmetro médio de 330 nm.

A adição de sais resulta em uma maior densidade de carga na superfície do jato ejetado durante o processo de *electrospinning*, portanto mais carga elétrica é transportada pelo jato. A densidade de carga transportada pelo jato e o tamanho dos íons tem um impacto importante no resultado final do diâmetro da fibra. Íons com raio atômico menor têm maior densidade de carga e, portanto, maior mobilidade ao abrigo de um campo elétrico externo. Nesse estudo, os íons de cloreto e sódio têm raio menor que os íons de potássio e fosfato. Desse modo, as forças eletrostáticas de alongamento imposta ao jato com cloreto de sódio devem ser maiores do que com fosfato de potássio, explicando o fato relatado acima (de que as fibras obtidas a partir da solução PDLA com 1% m/m de NaCl possuíram o menor diâmetro médio, enquanto que com a solução com 1% m/m de KH_2PO_4 apresentaram o maior tamanho de diâmetro médio)^[77].

A viscosidade da solução polimérica também é um fator importante para obtenção das fibras. Quando a viscosidade da solução é muito baixa, não há formação contínua da fibra e quando a viscosidade é muito alta, há dificuldade na ejeção do jato da solução polimérica. Por isso se requer uma viscosidade ótima para o processo de *electrospinning* ^[60].

Fong *et al.* usaram óxido de polietileno (PEO) para estudar a formação de nanofibras em diferentes viscosidades e descobriram que o intervalo entre 1 e 20 Poise é adequado para produção das nanofibras^[74]. A viscosidade, concentração do polímero e o peso molecular do polímero estão correlacionados uns com os outros. Desse modo, a viscosidade desempenha um papel importante para determinar o intervalo de concentração a partir do qual fibras contínuas e sem contas podem ser obtidas. Em soluções de baixa viscosidade a tensão superficial é dominante, ocasionando a formação de contas ou fibras com contas. A utilização de soluções com concentração muito elevada dificulta o alongamento do jato da solução e sua morfologia é afetada^[69].

Estudos também foram realizados para avaliar a influência do peso molecular do polímero utilizado no processo de *electrospinning*. Em um trabalho, Gupta *et al.* utilizaram o polimetil metacrilato (PMMA) variando o peso molecular de 12,47 a 365,7 kDa. Os autores observaram a morfologia das fibras e relataram que um baixo peso molecular do PMMA origina a formação de contas em vez de fibras e a solução com alto peso molecular reduz o número de contas e origina fibras com maior diâmetro^[78].

Megelski *et al.* avaliaram algumas variedades de solventes com diferentes pontos de ebulição e pressão de vapor na preparação da solução com polímero poliestireno. Após a obtenção das fibras por *electrospinning*, observaram que utilizando tetrahydrofurano (THF) como solvente (mais volátil), as fibras adquiriam a forma de fita, diâmetro de aproximadamente 10 µm e densidade elevada de poros. Utilizando dimetilformamida (DMF), um solvente menos volátil, ocorreu a formação das fibras com superfície lisa^[79]. A escolha do solvente apropriado é muito importante no processo de *electrospinning*. Para que a evaporação do solvente ocorra entre a ponta da agulha e o coletor, deve ser usado um solvente volátil que mantenha a integridade da solução do polímero^[70].

4.3.1.2 Parâmetros do processo

No processo de *electrospinning*, um dos parâmetros que influenciam na formação final da fibra é a tensão aplicada entre a agulha e o coletor. Durante a

formação da fibra, ocorrem vários modos de instabilidade que podem ocorrer pelo efeito combinado do campo eletrostático e das propriedades do material polimérico^[73]. Tem sido visto que o início de diferentes modos de instabilidade depende da forma do jato iniciado na ponta da agulha^[75]. Na maioria dos casos, a aplicação de uma tensão mais elevada causa um alongamento maior da solução ejetada, devido à existência de um forte campo elétrico, o que leva à redução do diâmetro da fibra e rápida evaporação do solvente^[60].

O fluxo da solução polimérica a partir da seringa é outro fator importante, pois influencia na velocidade do jato e na taxa de transferência do material. As fibras de poliestireno analisadas por Megelski *et al.*^[79] apresentaram diâmetro da fibra e do poro maior com aumento da taxa de fluxo da solução. Fluxos elevados também podem originar fibras com contas devido a elevada taxa de evaporação do solvente antes de atingir o coletor^[79]. A distância entre a agulha e o coletor interfere na estrutura e na morfologia das fibras devido sua dependência em relação ao tempo de deposição, taxa de evaporação e aos intervalos de instabilidade^[73].

4.3.2 Obtenção de fibras cerâmicas LSCF por *electrospinning*

A obtenção de nanofibras formadas a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos) combinando a técnica de *electrospinning* e o método sol-gel foi primeiramente realizado por Larsen *et al.*^[80]. As fibras de óxidos cerâmicos são obtidas através do tratamento térmico a alta temperatura de um composto híbrido (material inorgânico e polimérico) obtido por *electrospinning*.

O grupo de pesquisadores de Zhi estudou a obtenção de nanofibras de LSCF $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ pelo método de *electrospinning* e testaram seu desempenho como cátodo para célula a combustível SOFC-IT utilizando YSZ como eletrólito^[81]. A solução foi preparada utilizando poliacrilonitrila (PAN) a 6% m/m, dissolvido em dimetilformamida e adicionado à solução contendo $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. No processo de *electrospinning* foi utilizado uma tensão de $1,2 \text{ kV cm}^{-1}$ e uma taxa de fluxo de $0,25 \text{ ml/h}$. As nanofibras resultantes foram tratadas termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentando diâmetro médio de 230 nm . A fase romboédrica foi encontrada com tamanho de

crystalito em torno de 45 nm para o material LSCF. A célula a combustível obtida exibiu uma potência de $0,90 \text{ W.cm}^{-2}$ a $1,9 \text{ A.cm}^{-2}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que as IT-SOFC podem se beneficiar usando a técnica de *electrospinning* para preparar eletrodos. O desempenho da célula a combustível foi ainda melhorado a partir da infiltração de 20% m/m de CGO nas nanofibras LSCF apresentando densidade de potência de $1,07 \text{ W.cm}^{-2}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[81].

Segundo Zhao *et al.*, nanofibras de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ obtidas a partir da solução de nitratos dos metais, dimetilformamida e polivinilpirrolidona (PVP) apresentaram diâmetro médio de 260 nm (Figura 4.14 a)^[82]. Após tratamento térmico a 800 e 900 $^\circ\text{C}$, o diâmetro foi reduzido a 110 nm (Figura 4.14 b) devido à decomposição do polímero, sendo que, a 900 $^\circ\text{C}$, as nanofibras LSCF se transformaram na forma de nanobastões (Figura 4.14 c). Os autores avaliaram, por espectroscopia de impedância, o desempenho do cátodo de fibras LSCF puro (nanofibras depositada como pasta sobre o eletrólito CGO). A R_p para o cátodo LSCF puro foi de 2,26; 0,78 e 0,29 $\Omega.\text{cm}^2$ a 650, 700 e 750 $^\circ\text{C}$, respectivamente. Essa redução da R_p em 700 e 750 $^\circ\text{C}$ foi atribuída ao aumento da atividade eletrocatalítica do cátodo LSCF para as reações de redução de O_2 .

A fim de melhorar ainda mais a atividade catalítica do cátodo de nanofibras de LSCF, um condutor de íons oxigênio (CGO) foi introduzido nas nanofibras de LSCF para formar o cátodo compósito LSCF/CGO. A R_p para o cátodo LSCF/CGO com razão molar de 1:0,25 foi reduzida para 0,65; 0,37 e 0,16 $\Omega.\text{cm}^2$ a 650, 700 e 750 $^\circ\text{C}$, respectivamente.

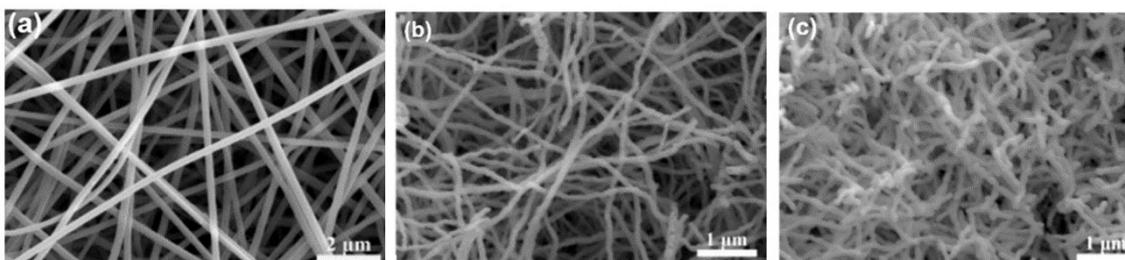


Figura 4.14. Imagens de MEV das (a) nanofibras de LSCF/PVP obtidas por *electrospinning*, (b) nanofibras de LSCF tratada termicamente a 800 $^\circ\text{C}$ e (c) *nanorods* após tratamento térmico a 900 $^\circ\text{C}$ ^[82]. Adaptada da referência [82], copyright (2014), com permissão da Elsevier.

Aumentando a razão molar de LSCF/CGO para 1/0,56, a R_p foi reduzida ainda mais para 0,27; 0,14 e 0,07 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto que para massa molar 1:0,63 a R_p aumentou para 0,29; 0,24 e 0,16 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. A redução da resistência de polarização para o cátodo LSCF infiltrado com CGO foi atribuído ao aumento da região de tripla fase LSCF/CGO onde acontece a reação de redução do oxigênio. No entanto, com uma infiltração elevada de CGO, a porosidade do cátodo compósito diminuiu, limitando o transporte de gás a partir da superfície do cátodo para as zonas de reação, as quais resultou no aumento da R_p do cátodo. A energia de ativação de 1,194 eV para o cátodo LSCF com infiltração de CGO foi menor que para o cátodo LSCF puro (1,684 eV)^[82].

Em outro trabalho recente, o grupo de Lee comparou o comportamento eletroquímico da célula simétrica do cátodo $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ (LSCF-CGO) obtido por *electrospinning* e com um cátodo LSCF-CGO convencional, utilizando o eletrólito de CGO. Pós de LSCF-CGO (50:50) foram misturados e usados para fabricar o cátodo convencional LSCF-CGO e como precursor para obtenção das nanofibras LSCF-CGO-PVP por *electrospinning*. A resistência de polarização total de cátodos LSCF-CGO obtido por *electrospinning* foi aproximadamente duas vezes menor que o cátodo convencional LSCF-CGO a 650 °C, o qual foi atribuído à microestrutura fibrosa e à grande quantidade de poros de 100 a 200 nm. Os autores concluíram que a microestrutura do cátodo é um importante fator para redução da temperatura de operação de uma *SOFC*, o que pode ser conseguido pela emprego da técnica de *electrospinning* utilizando uma dispersão de partículas^[52].

Zhao e seus colaboradores também estudaram o comportamento de cátodos a base de LSCF obtidos por *electrospinning*, variando a proporção de CGO no cátodo^[83]. Para fins de comparação, os nanobastões LSCF obtidos por *electrospinning* foram moídos em nanopartículas de LSCF e depositados sobre o eletrólito de CGO, conforme a Figura 4.15. Os eletrodos constituídos de nanobastões de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ obtidos após tratamento térmico a 900 °C com CGO infiltrado tiveram um desempenho muito melhor comparando com os cátodos de CGO infiltrado na estrutura das nanopartículas de LSCF. A resistência de polarização, obtida por espectroscopia de impedância, do cátodo com estrutura de nanobastão LSCF/CGO foi 5 vezes menor que a do cátodo de nanopartícula LSCF/CGO. O resultado foi atribuído a sua excelente estrutura com maior região de tripla fase LSCF/CGO e porosidade^[83].

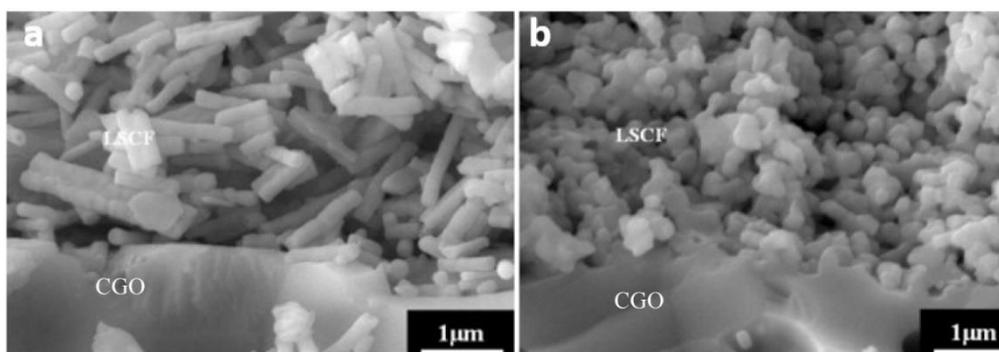


Figura 4.15. Imagens de MEV do a) cátodo de nanobastão de LSCF obtidos por *electrospinning* e b) cátodo de nanopartículas de LSCF^[83]. Adaptada da referência [83], copyright (2012), com permissão da Elsevier.

Em outro trabalho do mesmo grupo de Zhao, foi avaliada a estabilidade a longo prazo do cátodo composto com estrutura de nanobastão LSCF/CGO utilizando espectroscopia de impedância^[84]. As medidas eletroquímicas foram feitas com a configuração de célula simétrica LSCF-CGO/CGO/LSCF-CGO e mostraram que a resistência de polarização varia de 0,097 a 0,077 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ sob uma densidade de corrente elevada de 300 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ por 144 horas a 650 °C, mostrando dessa forma, excelente estabilidade a longo prazo^[84].

Zhao *et al.* também sintetizaram nanofibras usando uma solução aquosa de nitratos de precursor LSCF e PVP na tentativa de reduzir a resistência de polarização do cátodo. As nanofibras $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{PVP}$ resultantes foram tratadas termicamente a 800 °C por 2 horas para formar nanotubos de LSCF. As medidas de impedância revelaram que os nanotubos de LSCF apresentaram melhor desempenho eletroquímico que os cátodos contendo nanobastões (LSCF *Rod*) de LSCF, conforme Figura 4.16. Isso ocorre porque a geometria nanotubular da LSCF apresenta uma estrutura oca que permite a infiltração da CGO no exterior e interior dos tubos, resultando no aumento da região de tripla fase em relação aos nanobastões e reduzindo a resistência de polarização do cátodo^[85].

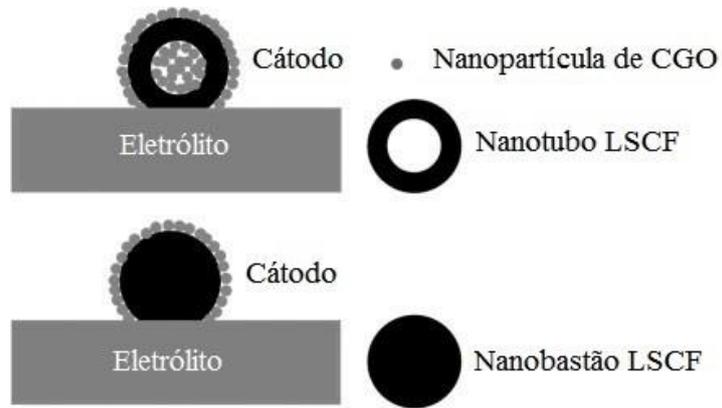


Figura 4.16. Modelo esquemático da microestrutura da infiltração de CGO nos nanotubos de LSCF e nanobastão do cátodo LSCF^[85]. Adaptada da referência [85], copyright (2013), com permissão da Elsevier.

5 PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.

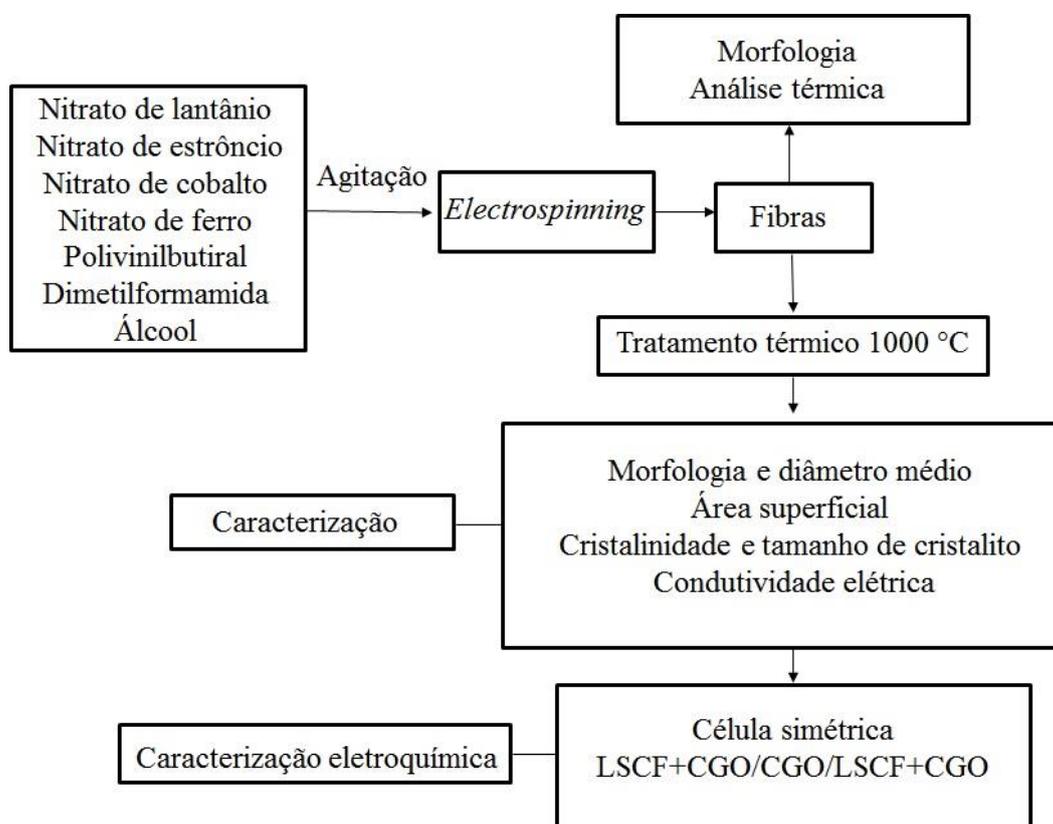


Figura 5.1. Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.

5.1 MATERIAIS

Como reagentes foram utilizados nitrato de lantânio (III) hexahidratado ($\geq 99,0\%$), nitrato de estrôncio (II) ($\geq 98,0\%$), nitrato de cobalto (II) hexahidratado (98%), nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\geq 98,0\%$), dimetilformamida (DMF, $\geq 99,0\%$) e polivinilbutiral (PVB, PM=70,000 - 100,000). Todos reagentes utilizados foram da marca Sigma-Aldrich.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Obtenção de fibras cerâmicas LSCF por *electrospinning*

Os nitratos foram pesados de acordo com a composição nominal $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$). As proporções em massa de nitrato de lantânio e nitrato de estrôncio foram sempre as mesmas em todos os compostos, sendo 0,937g e 0,305g, respectivamente. As proporções de nitrato de ferro e cobalto estão descritas na Tabela 5.1, indicando a nomenclatura criada para denominar cada uma das amostras.

Tabela 5.1. Nomenclatura e proporções de nitrato de cobalto e ferro.

Composição	Nomenclatura	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	LSF	-	1,457g
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	LSCF28	0,271g	1,165g
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$	LSCF46	0,422g	0,874g
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	LSCF64	0,633g	0,582g
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	LSCF82	0,844 g	0,291 g

Cada reagente foi dissolvido separadamente em 2 mL de álcool etílico, com exceção do nitrato de estrôncio que foi dissolvido em 2 mL de dimetilformamida + 0,7 mL de água. Na dissolução do nitrato de ferro além dos 2 mL de álcool etílico foi adicionado 1 mL de dimetilformamida para melhorar a dissolução deste sal.

Para a preparação da solução polimérica, foram dissolvidos 2 g de PVB em 12 mL de álcool etílico, seguido de agitação por 30 minutos. A quantidade de polímero foi estabelecida após vários testes de preparação da solução e tentativas de obtenção das fibras até o ajuste final de polímero e álcool etílico. Por fim, todos os reagentes dissolvidos em separado foram adicionados na solução de PVB e agitados por mais 30 minutos.

O sistema de *electrospinning* foi composto de:

i) Bomba de infusão: para controlar e manter constante o fluxo de material ejetado pelo capilar. O fluxo utilizado foi 2,0 mL/h;

ii) Conjunto de seringa plástica e capilar: foi utilizado seringas plásticas de 50 mL e agulhas hipodérmicas de aço inox com diâmetro interno de 1,0 mm. A agulha serviu como capilar, a partir do qual o fluido foi submetido ao campo elétrico. A agulha foi conectada diretamente à fonte de alta tensão;

iii) Fonte de tensão: permite o ajuste da tensão aplicada entre dois pólos elétricos opostos. A tensão aplicada foi mantida constante e igual a 16 kV;

iv) Coletor: o coletor constituído por um cilindro foi revestido com papel alumínio para facilitar a remoção das fibras. A ponta do capilar foi posicionada a uma distância de 120 mm do coletor conectado ao sistema de aterramento da fonte de tensão.

Para iniciar o processo de *electrospinning*, uma seringa conectada a uma agulha foi carregada com a solução polimérica inicialmente preparada e colocada na bomba de infusão onde o fluxo foi ajustado. Um eletrodo foi conectado à solução polimérica e outro ao coletor. Em seguida, o coletor foi acionado e uma voltagem foi aplicada para criar um jato eletricamente carregado de solução para fora da agulha. Antes de atingir o coletor, o jato de solução evapora e as fibras vão sendo depositadas no coletor.

As fibras obtidas, constituídas de um polímero e o precursor do óxido de interesse, foram submetidas a um tratamento térmico apropriado a fim de remover resíduos de solvente e o conteúdo orgânico. As fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$) sofreram tratamento térmico em forno elétrico utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1,4 °C/min e um patamar de 60 minutos na temperatura de 1000 °C. Essa lenta taxa de aquecimento teve por objetivo tentar preservar a morfologia das fibras frente à intensa decomposição dos nitratos presentes na amostra.

5.2.2 Caracterização das fibras

5.2.2.1 Análise térmica

A análise térmica, termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), das fibras obtidas foram realizadas em um equipamento NETZSCH modelo STA-409. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 50 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar seco.

5.2.2.2 Morfologia

A morfologia das fibras foi investigada antes e após tratamento térmico com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

A microscopia eletrônica de varredura utilizou um microscópio eletrônico de mesa (HITACHI TM-1000) que permitiu a observação direta de amostras sem metalização, no Instituto de Cerámica y Vidrio da Universidade Autónoma de Madrid e também, um microscópio eletrônico (JEOL, JSM-6060) do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão utilizou um equipamento JEOL JEM 1200EXII. Para tanto, as amostras foram dispersas em álcool etílico e depositadas em um *grid* de cobre recoberto com filme de carbono vazado.

5.2.2.3 Cristalinidade

A cristalinidade das fibras foi analisada pela técnica de difração de Raios X, sendo determinadas as fases cristalinas presentes, a identificação estrutural e a determinação do tamanho de cristal. As medidas foram realizadas por um difratograma Bruker D8 Advance, com radiação Cu K α ($\lambda=1,5418\text{nm}$), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura na faixa de 10 a 70° de 2 θ . O tempo de medida de cada passo foi de 1 segundo com um intervalo de passo de 0,03°.

Para determinação das fases foi utilizado o programa EVA Application V6.0, comparando o difratograma obtido com os padrões armazenados na base de dados PDF-2 Data base.

Determinação do tamanho de cristalito: foi realizado medindo a largura e meia altura do pico intenso e aplicando a equação de Debye-Scherrer (Equação 5.1):^[86]

$$D_C = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde D_C é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura do pico de difração de maior intensidade, medida à meia altura, θ é o ângulo correspondente ao pico de maior intensidade e o coeficiente 0,89 é um fator de correção que varia dependendo do tipo de estrutura.

5.2.2.4 Área superficial específica

A área superficial específica das fibras tratadas termicamente foi medida em um equipamento *Monosorb Surface Area Analyzer* (Quantachrome Corporation) modelo MS-13. O seu funcionamento se baseia na determinação da quantidade adsorvida/dessorvida de nitrogênio na superfície do sólido em questão à temperatura de 77,2 K. A área superficial específica das fibras foi determinada utilizando-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

5.2.2.5 Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

O método de quatro pontas é uma técnica utilizada para medir a condutividade elétrica devido sua precisão, sendo muito útil especialmente quando a amostra apresenta pequena resistência elétrica nas condições de análise. Além disso, possui a vantagem de eliminar a interferência das resistências de contato. Esse método é bastante utilizado para caracterização dos materiais do tipo perovskita e por isso foi utilizada neste trabalho, permitindo a comparação com outros trabalhos da literatura.

As fibras de LSCF ($y = 0,2-1,0$) após tratamento térmico a 1000 °C, foram prensadas a 110 MPa em formas de barras retangulares (2,3 mm de largura, 7,65 mm de comprimento e ~1,5 mm de espessura) e sinterizadas a 1200/4h. Após a sinterização, foram feitos os contatos elétricos com fios de platina ao redor da amostra (Figura 5.2) com distância controlada de um fio ao outro. O contato elétrico foi reforçado com tinta de platina e seguido de tratamento térmico a 950 °C por 1 hora.



Figura 5.2. Amostra LSCF na forma de barra retangular com os fios de platina ao seu redor.

A amostra foi colocada em um porta amostra constituído de peças cerâmicas de alumina (Figura 5.3), a qual é introduzida em um forno de medida. Para diminuir ao máximo as perdas ôhmicas, as conexões elétricas da célula foram realizadas com fios de platina. O porta-amostras também apresenta um termopar que controla o aquecimento do forno e que se encontra situado a alguns milímetros da amostra.

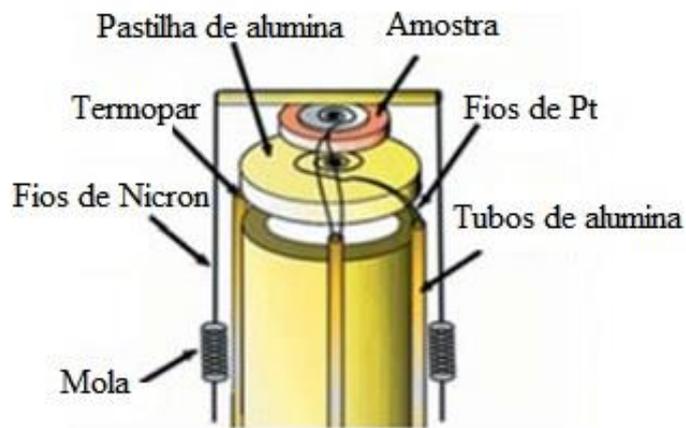


Figura 5.3. Esquema do método de quatro pontas utilizado nas medidas de condutividade elétrica^[10]. Adaptada da referência [10].

As medidas de todas as composições de LSCF foram realizadas utilizando o potenciostato Autolab por meio do programa GPES. A resistência elétrica (Ω) das amostras foi determinada pelas retas $i \times V$. Foram aplicadas correntes entre 50-500 mA em intervalos de 50 mA. Foram realizadas medidas na faixa de temperatura entre 25 a 900 °C, com um intervalo de medida de 50 °C e um tempo de estabilização de 15 minutos em cada medida. A partir da resistência elétrica, a condutividade elétrica foi

obtida através de equações, considerando a área e a espessura de cada barra retangular preparada para todas as composições LSCF. A área (A) do material foi determinada a partir da largura vezes a altura das barras retangulares e a espessura (L) foi determinada a partir da média da soma das distâncias dos fios de platina ao redor da amostra (Figura 5.2).

A resistividade designada pela letra grega (ρ) foi calculada pela Equação 5.2:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde R é a resistência (Ω), A é a área do material (cm^2) e L é a espessura do material (cm).

Através dos valores de resistividade obtidos para cada material, foi calculada a condutividade elétrica, de acordo com a Equação 5.3

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{Equação 5.3}$$

A energia de ativação da condução por pequeno polaron foi calculada de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 5.4):

$$\sigma = \frac{C_m}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Equação 5.4}$$

onde C_m é a constante do material, E_a é a energia de ativação do salto do pequeno polaron, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

5.2.2.6 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas

A condutividade elétrica do LSCF foi também determinada pelo método de duas pontas, utilizando espectroscopia de impedância. As fibras de LSCF foram analisadas de duas formas: (i) sem compactação e (ii) compactadas na forma de pastilhas.

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada na caracterização de materiais com aplicações eletroquímicas. Nas medidas de impedância, o material a ser analisado é submetido a um campo elétrico alternado com uma frequência variável onde o material responde a este estímulo com uma corrente elétrica. A resistência elétrica foi determinada a partir do intercepto de alta frequência do espectro de impedância.

a) Medida com as fibras sem compactação:

As medidas elétricas das fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_y\text{Fe}_{y-1}\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$) tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ foram realizadas por espectroscopia de impedância pelo método de duas pontas conforme a Figura 5.4. As fibras foram colocadas em um anel de alumina com espessura de 3,25 mm e diâmetro interno de 5,10 mm usado como porta amostras. O contato elétrico na amostra foi feito com folhas de platina, pressionadas contra a amostra com o auxílio de uma mola de platina para garantir o contato e fixar o porta-amostras (Figura 5.4).

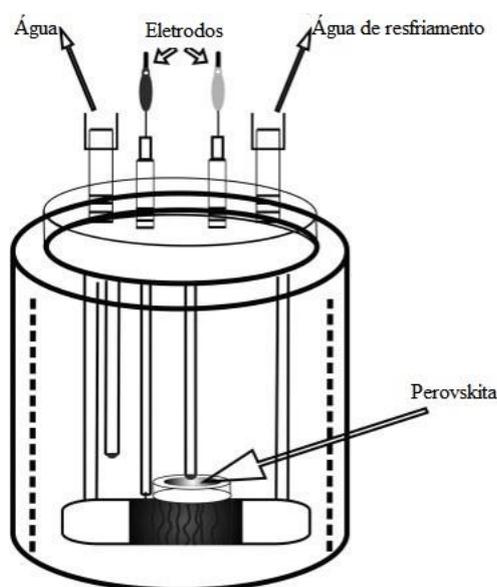


Figura 5.4. Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade elétrica em pós.^[87] Adaptada da referência [87], copyright (2012), com permissão da Elsevier.

As medidas foram realizadas com a ajuda de um analisador de impedância da marca Agilent modelo 4294 A e o intervalo de frequência utilizado foi de $40 - 10^7$ Hz, com amplitude de 50 mV na faixa de temperatura de 25 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, medidas de 50 em $50\text{ }^\circ\text{C}$ com tempo de estabilização de 15 minutos entre as medidas.

b) Medida com as fibras compactadas:

As fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) foram prensadas em prensa uniaxial a 300 MPa na forma de pastilhas com diâmetro de 2,89 mm e espessura de 1,42 mm e em seguida

analisadas por espectroscopia de impedância utilizando um forno ligado a um potenciostato Autolab PGSTAT 302N. A coleta, armazenamento e processamento dos dados foram realizados pelo programa FRA. As medidas foram realizadas em ar no mesmo sistema apresentado na Figura 5.3. O potencial aplicado foi de 50 mV, em um intervalo de frequência de 20-10⁶ Hz na temperatura de 150 a 900 °C. Todas as medidas foram realizadas de 50 em 50 °C com tempo de estabilização de 15 minutos entre as medidas. O contato elétrico foi realizado através de folha de platina em ambas as faces da amostra.

A condutividade elétrica de cada composto La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO₃ foi calculada a partir dos valores de resistência determinadas por espectroscopia de impedância pelo método de duas pontas.

5.2.2.7 Medidas de condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio de LSCF (y = 0,2-1,0) pelo método de duas pontas

Após a realização das medidas elétricas nas fibras LSCF prensadas, conforme descrito na seção 5.2.2.6b, as mesmas amostras foram sinterizadas a 1200 °C/4h e analisadas por Espectroscopia de Impedância em função da pressão parcial de oxigênio.

Para a realização das medidas, foi necessário um forno que permitisse realizar medidas de condutividade total frente às condições de pressão parcial de oxigênio ligeiramente redutoras obtidas mediante ao fornecimento de um fluxo de H₂ diluído em N₂ (N₂ (90%), H₂ (10%)). O porta-amostras (Figura 5.3) foi colocado dentro de um forno e conectado a um analisador de impedância Agilent 4294 A e a um medidor de pO₂. Quando a pO₂ atingiu entre 10⁻²⁵-10⁻³⁰ atm e a temperatura estava equilibrada em 600 °C, o fluxo do gás foi cortado, fechando a entrada e saída do forno e deixando que o sistema se reoxidasse lentamente. Essa reoxidação permitiu realizar medidas de condutividade a diferentes pressões parciais de oxigênio. As medidas de impedância pelo método de duas pontas, foram realizadas de forma programada realizando as medidas de 20 em 20 minutos, utilizando uma frequência de 40 – 10⁶ Hz com amplitude de 50 mV e temperatura de 600 °C.

5.2.2.8 Caracterização eletroquímica de células simétricas cátodo/eletrólito/cátodo por Espectroscopia de Impedância

As células simétricas de LSCF foram preparadas utilizando a configuração cátodo/eletrólito/cátodo, conforme ilustra a Figura 5.5. Primeiramente, foi preparado o eletrólito de céria dopada com gadolínio ((CeO₂)_{0,9}(Gd₂O₃)_{0,1} - CGO). O pó de CGO foi prensado na forma de pastilhas com diâmetro de 6,37 mm a 970 MPa e sinterizados a 1500 °C por 7 horas. O cátodo foi preparado através da mistura de 0,02 g de LSCF e 0,02 g de CGO (50% LSCF / 50% CGO). A fim de se obter uma pasta a mistura de LSCF+CGO foi macerada em uma mistura de 16 µL terpineol e 16 µL isopropanol (1:1). Esta pasta foi depositada em ambas as faces do eletrólito com a ajuda de uma espátula e colocadas na estufa a 80 °C para secagem. As células simétricas foram então sinterizadas a 1000 °C por 2 h, utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min em um forno da marca AGNI.

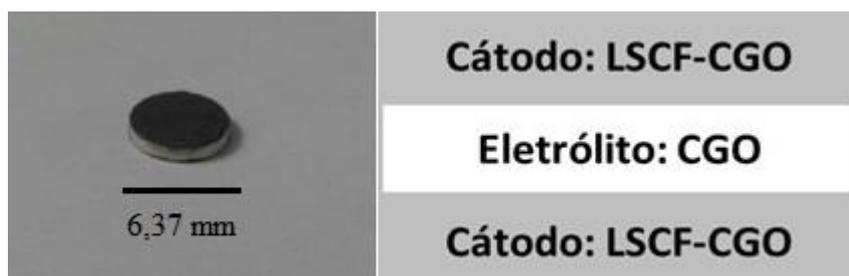


Figura 5.5. Fotografia da célula simétrica (LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO).

Foram preparadas células simétricas para cada uma das 5 composições de fibras LSCF e no texto serão representadas da seguinte forma: eletrodo/eletrólito/eletrodo.

As células simétricas foram medidas por espectroscopia de impedância em ar e em gás oxigênio utilizando um potenciostato Autolab com o programa FRA, na faixa de temperatura de 500 a 900 °C, com uma faixa de frequência de 0,007-10⁶ Hz e amplitude de 50 mV. O tratamento dos dados de impedância foi realizado com a ajuda do programa NOVA.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS LSCF POR *ELECTROSPINNING*

A Figura 6.1 mostra uma fotografia e imagens de MEV das fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF, $y = 0,2-1,0$) obtidas por *electrospinning*.

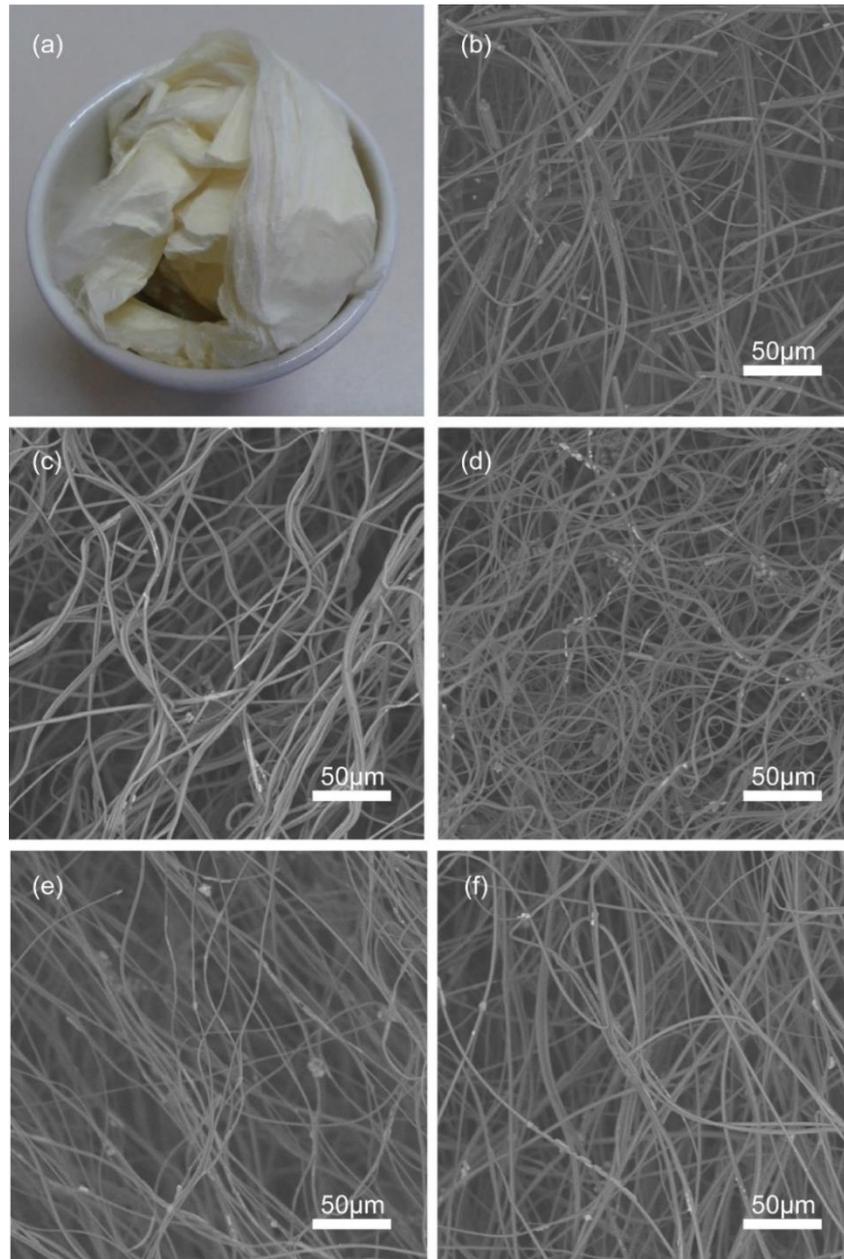


Figura 6.1. (a) Fotografia das fibras LSCF obtidas por *electrospinning*. MEV das fibras LSCF como obtidas sendo (b) LSF (c) LSCF28 (d) LSCF46 (e) LSCF64 e (f) LSCF82.

Foi possível observar que as fibras precursoras de LSCF para todas as composições são longas e contínuas, apresentando distribuição uniforme e possuindo diâmetro médio em torno de 2 μm (Figura 6.2), variando aleatoriamente em função da composição de cobalto e ferro. De forma geral, as fibras apresentaram aspecto homogêneo, no entanto, em algumas composições foi possível observar pequenas aglomerações como sugerido pelas imagens das Figuras 6.1 d, e, f. Os aglomerados podem ter surgido devido a fatores externos no processo de obtenção das fibras como, por exemplo, a umidade relativa do ar alterando a evaporação do solvente e, conseqüentemente, influenciando na deposição das fibras no coletor.

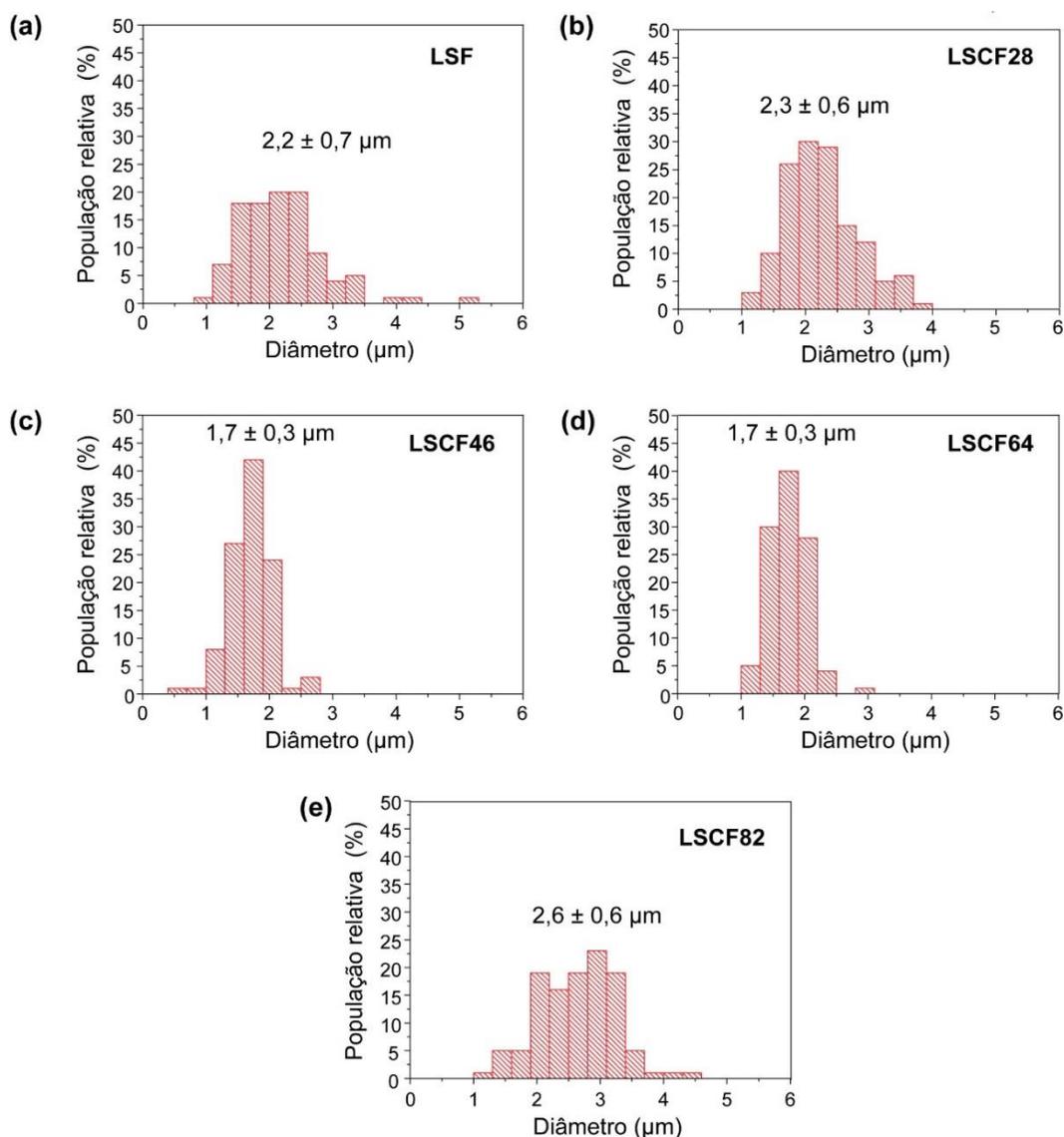


Figura 6.2. Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras (a) LSF (b) LSCF28 (c) LSCF46 (d) LSCF64 e (e) LSCF82.

Sabe-se que vários fatores podem influenciar a morfologia das fibras obtidas por *electrospinning*, desde a preparação da solução polimérica até o processo de obtenção das fibras. Foram encontradas algumas dificuldades, principalmente de dissolução de todos os componentes até o ajuste final na preparação da solução do LSCF. Além disso, a necessidade de se obter grandes quantidades das fibras para realizar todas análises demandou a preparação dos materiais em diferentes dias e meses e a estocagem das fibras precursoras por longos períodos pode também ter modificado a morfologia da LSCF. Sendo assim, esses fatores aliados às condições ambientais e de processo de obtenção podem ter influenciado diretamente no processo de *electrospinning*.

6.1.1 Análise térmica das fibras LSCF

As fibras precursoras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$) apresentaram curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATD) semelhantes entre si e o comportamento térmico destas amostras é apresentado na Figura 6.3.

Através da análise dos dados coletados nas análises térmicas, foi possível observar que até 180 °C houve perda de massa entre 16 a 26% para todas as composições LSCF, que pode estar associada à eliminação de umidade e a evaporação de solventes residuais. Uma grande perda de massa, entre 24 a 55%, ocorreu na faixa de temperatura de 180 a 240 °C e pode ser associada à queima parcial do polímero polivinilbutiral. Entre 240 a 360 °C, houve perdas de massa entre 3 e 27%, e possivelmente associada à decomposição dos nitratos e a combustão total do polímero^[88-90].

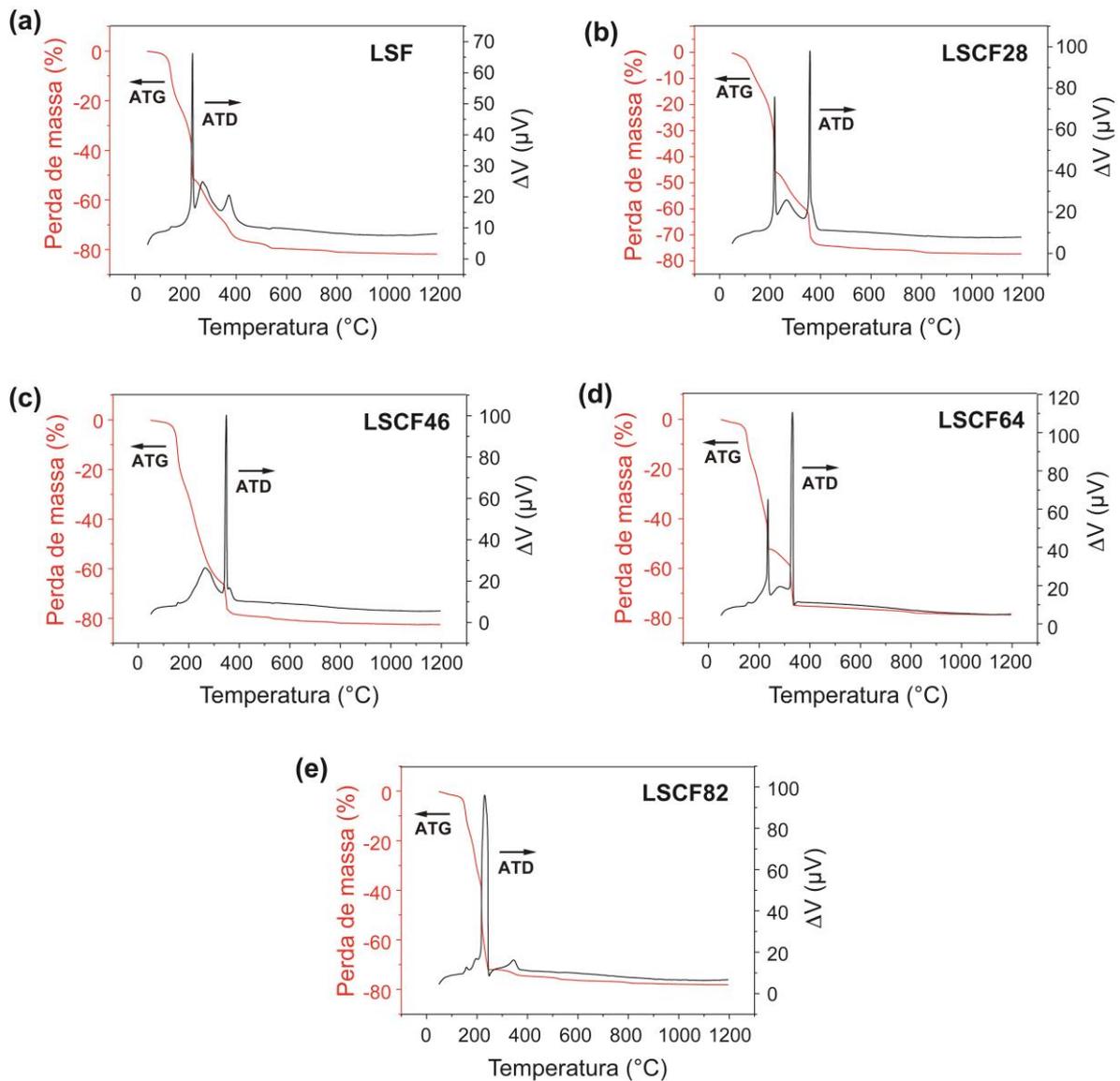


Figura 6.3. Curvas de ATG e ATD das fibras obtidas por *electrospinning* (a) LSF (b) LSCF28 (c) LSCF46 (d) LSCF64 e (e) LSCF82.

As curvas de ATD mostraram que nesta região de 200 a 400 °C ocorrem de 2 a 3 processos exotérmicos, sugerindo que a perda de massa relativa entre 55 a 60% nesta faixa de temperatura pode corresponder à queima do polímero adicionado. Também foi possível observar que acima de 360 °C o material LSCF continuou a perder massa, totalizando aproximadamente 5% até 1200 °C, envolvendo pouca troca de calor.

Esses resultados permitiram determinar a temperatura em que as fibras deveriam ser tratadas termicamente de modo a obter um material livre de polímero e a completa

decomposição dos nitratos precursores aos óxidos desejados. Pela análise dos dados de ATG supõe-se que as fibras poderiam ser tratadas termicamente a partir de 700 °C, entretanto, a análise de difração de Raios X mostrou quantidades consideráveis de impurezas em todas as composições até 800 °C. Assim, para evitar impurezas nas perovskitas LSCF, a temperatura utilizada para o tratamento térmico para todas as composições foi de 1000 °C.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

6.2.1 Morfologia

Depois do tratamento térmico a 1000 °C, as fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0,2-1,0$) foram analisadas por MEV e a partir das imagens o diâmetro médio das fibras foi determinado (Figura 6.4). As imagens das fibras de LSCF, para todas as composições, revelam que após tratamento térmico a 1000 °C as fibras se quebram, apresentando tamanho menor em relação ao comprimento antes do tratamento térmico. O diâmetro médio das fibras LSCF reduziu consideravelmente de ~2 μm a 1 μm após o tratamento térmico.

A diminuição no diâmetro das fibras tratadas termicamente se deve muito provavelmente à remoção do veículo polimérico e decomposição dos sais precursores. O diâmetro final das fibras obtidas neste trabalho foi maior que o reportado por Zhi *et al.* para a composição $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ obtida por *electrospinning*, que apresentou diâmetro na faixa de 230 nm^[81]. Isso pode estar relacionado às diferentes condições de síntese, entre as quais, a utilização de acetatos e poliácridonitrila (PAN) como precursores e a temperatura de tratamento térmico de 800 °C.

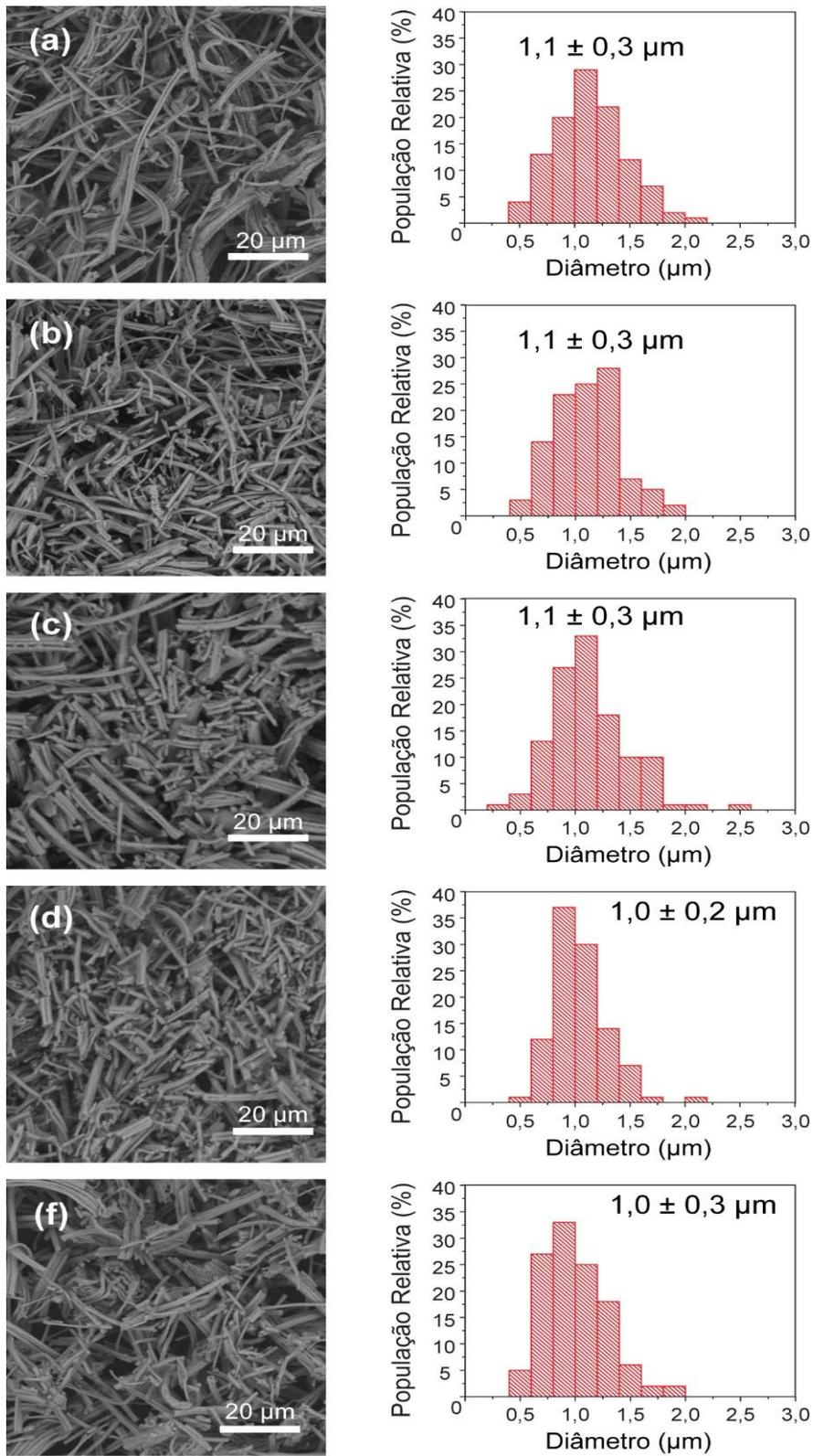


Figura 6.4. Microscopia eletrônica de varredura das fibras após tratamento térmico a 1000 °C e seus respectivos histogramas de distribuição do diâmetro (a) LSF (b) LSCF28 (c) LSCF46 (d) LSCF64 e (e) LSCF82.

As fibras obtidas também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 6.5, que representa a morfologia da amostra LSCF28, exemplifica as características comuns às diferentes composições, isto é, após o tratamento térmico as fibras são compostas por nanopartículas aglomeradas e interligadas.

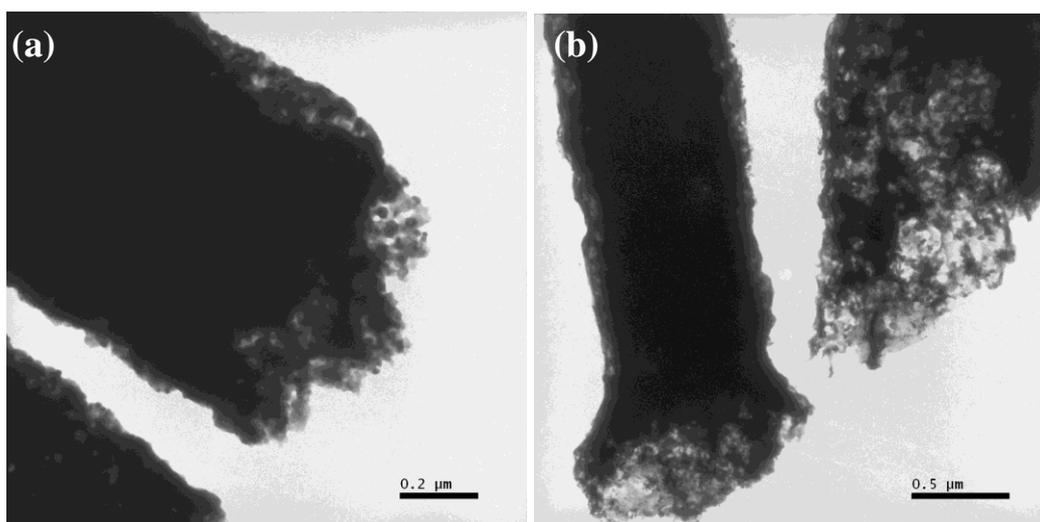


Figura 6.5. Microscopia eletrônica de transmissão após tratamento térmico da fibra (a) e (b) LSCF28.

6.2.2 Cristalinidade

As medidas de DRX das fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0,2-1,0$) tratadas termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentadas na Figura 6.6. As fibras exibiram estrutura cristalina romboédrica de perovskitas conforme a ficha JCPDS 48-0124, com exceção da perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ que cristalizou com estrutura ortorrômbica de acordo com a ficha JCPDS 35-1480.

Essa mudança da fase cristalina de romboédrica para ortorrômbica pode estar associada ao alto conteúdo de Fe^{3+} que possui raio iônico maior que Co^{3+} . Sabe-se que para as perovskitas do tipo ABO_3 a presença de menores íons B^{3+} induz a formação de células unitárias de simetria romboédrica em vez de ortorrômbica^[91]. Além disso, foi

observado a presença de impurezas devido a formação de SrCO_3 nas amostras LSCF82, LSCF64 e LSCF46 conforme a ficha JCPDS 5-418.

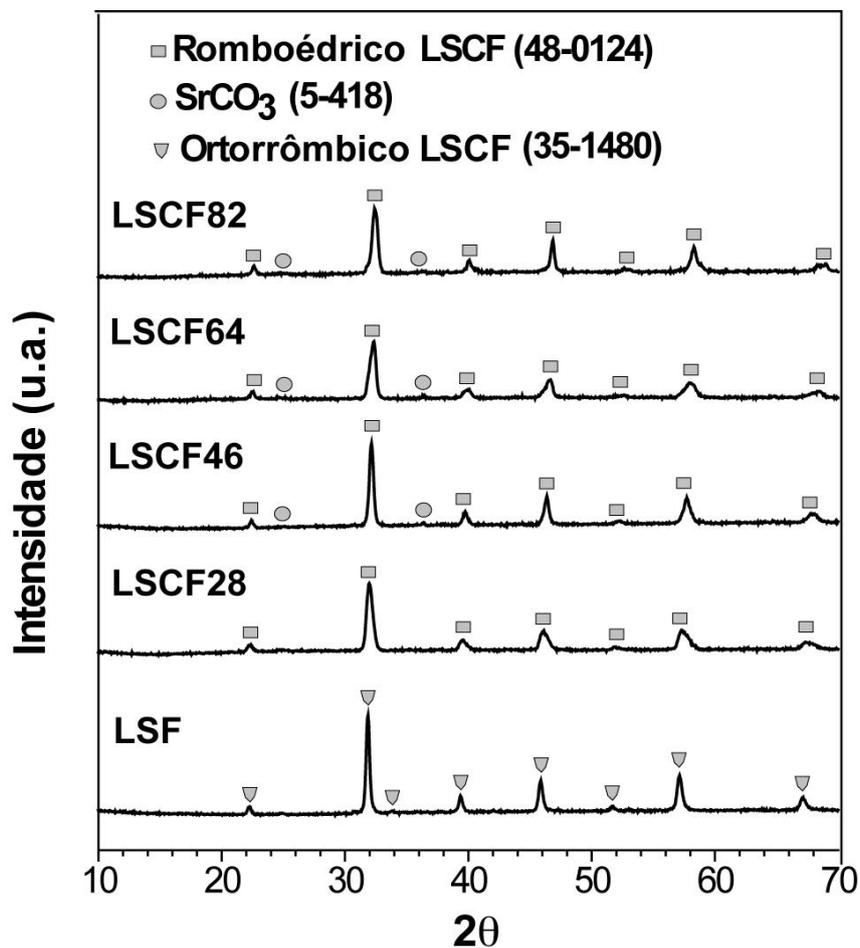


Figura 6.6. Difratoograma de DRX das fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) obtidas por *electrospinning* e tratadas termicamente a 1000 °C.

O tamanho do cristalito das perovskitas que constituem as fibras foi calculado utilizando a equação de Debye-Scherrer^[86] e os resultados para cada composição são mostrados na Tabela 6.1. A fibra LSF livre de cobalto apresentou maior tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito tendeu a diminuir (14-17 nm) à medida que se inseriu cobalto na estrutura perovskita, com exceção do composto LSCF46 que apresentou tamanho de cristalito de 23,2 nm. Em um estudo similar, Zhi *et al.*^[81] obteve fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ com tamanho de cristalito de 45 nm pelo método de *electrospinning* e tratamento térmico de 800 °C.

Tabela 6.1. Tamanho de cristalito e área superficial específica das fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) tratadas termicamente a 1000 °C.

Composição	Tamanho de Cristalito (nm)	Área superficial específica (m².g⁻¹)
LSF	27,5	3,1
LSCF28	15,2	5,8
LSCF46	23,2	3,68
LSCF64	14,0	7,8
LSCF82	17,5	8,1

6.2.3 Área superficial específica

Foram realizadas análises de isotermas de adsorção de N₂ para determinação da área superficial específica utilizando-se o método BET nas fibras de LSCF ($y = 0,2-1,0$), cujos resultados são apresentados na Tabela 6.1. Foi possível correlacionar a área superficial específica com a tendência observada no tamanho de cristalito das fibras. As fibras LSCF com tamanho de cristalito maior que 20 nm (LSCF46 e LSF) apresentaram área superficial específica menor, em torno de 3 m².g⁻¹, enquanto as fibras com tamanho de cristalito menores que 20 nm, apresentaram área superficial específica maior que 5 m².g⁻¹.

Os valores de área superficial encontrados estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos em outros trabalhos onde se obteve fibras de La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ preparadas pelo método Pechini e tratadas termicamente a 1000 °C (3 m².g⁻¹) [47]. Outros autores encontraram valores de 5,2 m².g⁻¹ para LSCF28, obtido pelo método citrato-hidrotermal [92].

Foi possível observar que as isotermas de adsorção de nitrogênio das fibras LSCF para todas as composições são do tipo IV (Figura 6.7), mostrando uma histerese característica de materiais mesoporosos [93].

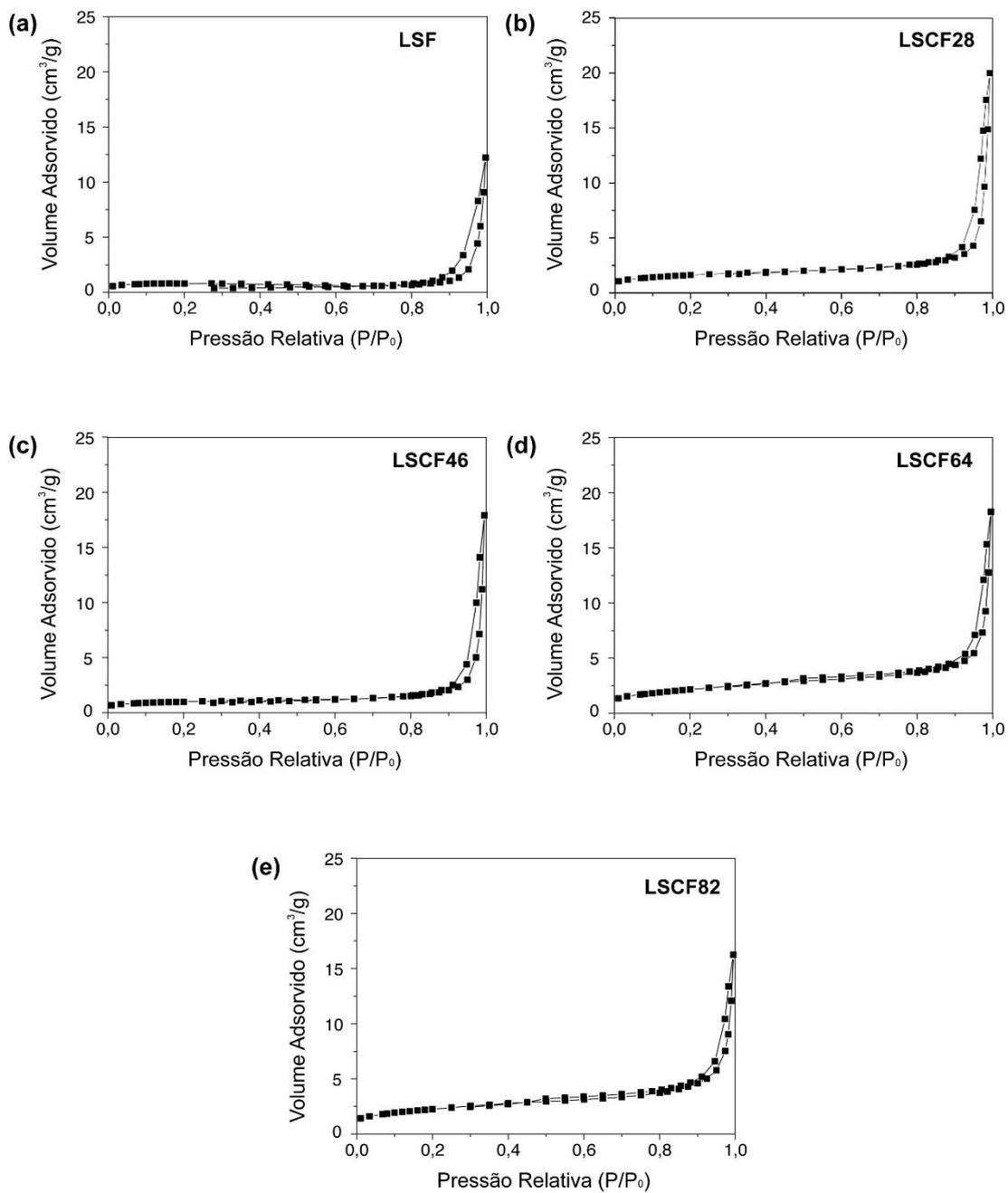


Figura 6.7. Isotherma de adsorção de N₂ das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) tratadas termicamente a 1000 °C.

6.2.4 Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

Para avaliar o comportamento elétrico do material $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, todas as composições foram analisadas pelo método de quatro pontas. As medidas foram realizadas nas fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ garantindo que a condutividade elétrica medida fosse somente do material LSCF. A sinterização das fibras aumenta o tamanho dos grãos e permite medir as propriedades de transporte dos portadores de carga do material LSCF com efeito mínimo do contorno de grão. A Figura 6.8 apresenta o perfil de condutividade elétrica da perovskita LSCF ($y = 0,2-1,0$) em função da temperatura pelo método de quatro pontas.

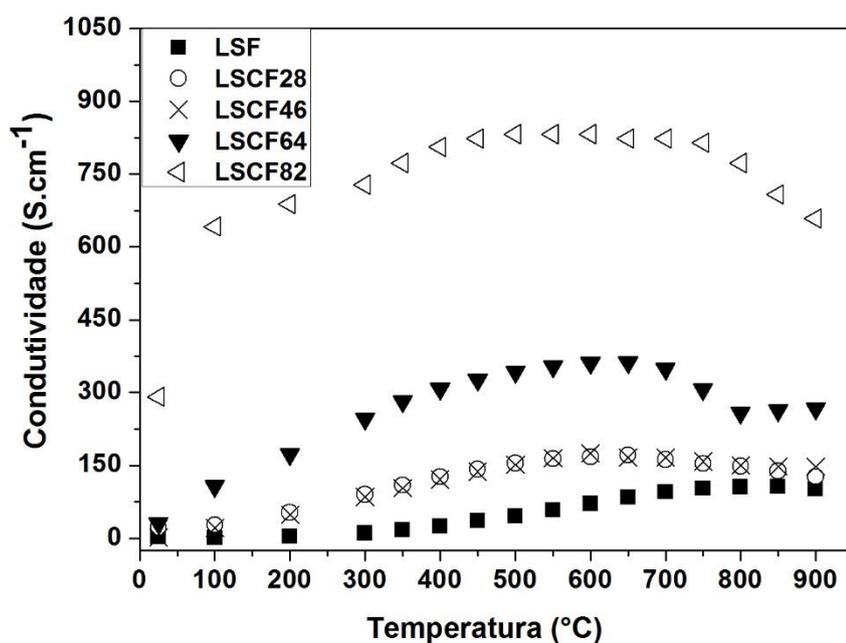


Figura 6.8. Condutividade elétrica da perovskita LSCF ($y = 0,2-1,0$) pelo método de quatro pontas.

No intervalo medido, todos os materiais LSCF ($y = 0,2-1,0$) mostraram um comportamento de condutividade elétrica similar, chegando a um valor máximo de condutividade elétrica, seguido de um decréscimo da condutividade. Além disso, a temperatura na qual a condutividade máxima é atingida decresce com o aumento do conteúdo de cobalto no composto LSCF. A condutividade elétrica máxima das

perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$) encontrada foi 106 S.cm^{-1} para LSF a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, 171 S.cm^{-1} para LSCF28 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 175 S.cm^{-1} para LSCF46 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 362 S.cm^{-1} para LSCF64 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e 832 S.cm^{-1} para a LSCF82 em $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Como pode-se observar, a condutividade elétrica da perovskita LSCF aumenta quando o conteúdo de Fe diminui. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores de síntese de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, obtidos por diferentes métodos^[42,44,45].

As análises de condutividade elétrica das fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) sem compactação, compactadas e sinterizadas foram fundamentais para obter um melhor entendimento do material LSCF, visto que não foi encontrado na literatura medidas elétricas deste material obtido pelo método de *electrospinning* e variando-se sua composição. A influência da compactação das fibras prensadas e o processo de sinterização também foram importantes nas medidas de condutividade elétrica do material LSCF ($y = 0,2-1,0$).

6.2.5 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas

Para estudar o comportamento elétrico das fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) tratadas termicamente a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem sinterização, foram realizadas medidas elétricas de impedância pelo método de duas pontas. Os resultados destas medidas de condutividade elétrica das fibras em função da temperatura é apresentada na Figura 6.9. Estas medidas, realizadas nas fibras apenas tratadas termicamente, tiveram por objetivo avaliar a condutividade elétrica das fibras sem compactação, simulando uma configuração de cátodo poroso de células a combustível. Pode-se dizer que essas medidas estão mais perto da realidade na aplicação em que se vai utilizar os materiais sintetizados.

Foi possível observar que a condutividade elétrica máxima das fibras aumenta a medida que diminui o conteúdo de ferro. Com exceção da fibra LSCF82, todas as composições apresentaram variação semelhante na condutividade elétrica, aumentando com a elevação da temperatura até um valor máximo próximo de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e depois diminuindo até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se afirmar que as fibras de composição LSCF82 apresentaram, em todo o intervalo de temperatura analisado, condutividade elétrica mais alta que as outras composições devido ao alto conteúdo de cobalto no sítio B. Comparando a condutividade elétrica de todas as composições de LSCF medidas na

mesma temperatura, verificou-se que a condutividade elétrica aumenta com maiores razões Co/Fe. Por exemplo, a 600 °C, os valores de condutividade elétrica encontradas foram 0,23; 0,28; 0,31; 0,37 e 0,43 S.cm⁻¹ para LSF, LSCF28, LSCF46, LSCF64 e LSCF82, respectivamente.

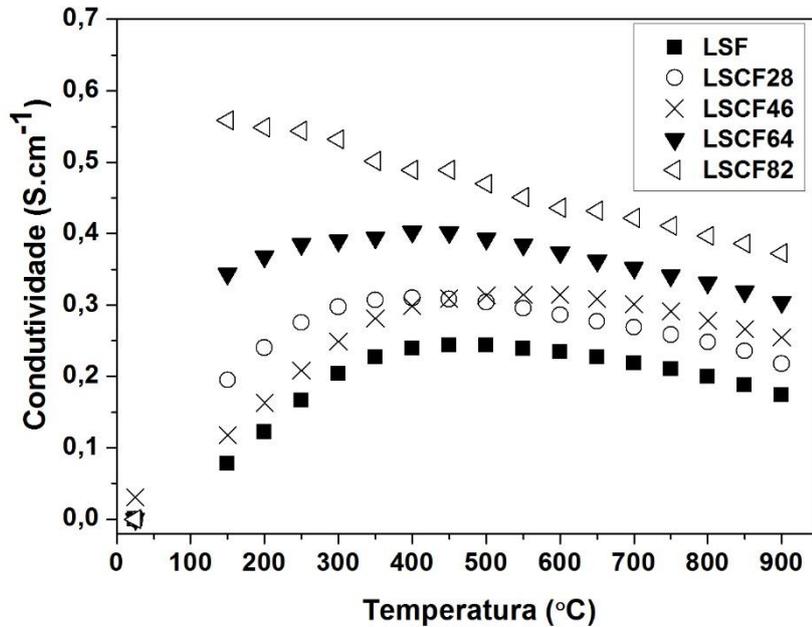


Figura 6.9. Condutividade elétrica das fibras LSCF (y = 0,2-1,0) em função da temperatura medidas pelo método de duas pontas.

Pelo fato das medidas elétricas serem realizadas nas fibras sem compactação, deve-se considerar a existência de descontinuidades devido à presença de ar (porosidade elevada) entre as partículas, implicando em uma maior resistência (maior contorno de grão). Para tentar eliminar estas descontinuidades, mas mantendo as fibras originais, as fibras LSCF (y = 0,2-1,0) foram compactadas na forma de pastilhas. A condutividade destas amostras foi avaliada novamente por medidas de impedância elétrica utilizando o método de duas pontas. A Figura 6.10 apresenta os resultados das medidas de condutividade elétrica em função da temperatura para todas composições das fibras LSCF compactadas.

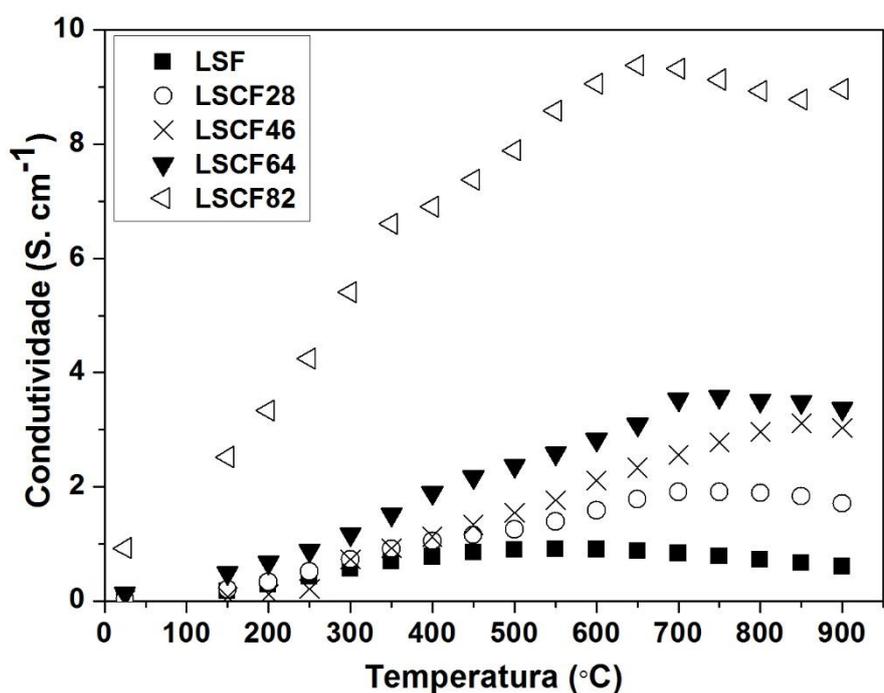


Figura 6.10. Condutividade elétrica das fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$) compactadas em função da temperatura medidas pelo método de duas pontas.

Nesse caso, a condutividade elétrica aumentou até um valor máximo entre 600-750 °C para todas composições medidas, com exceção da fibra LSCF46 que teve um aumento de condutividade até aproximadamente 850 °C. Os valores de condutividade elétrica para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$) estão em um intervalo de 0,90 S.cm^{-1} para LSF e de 9,06 S.cm^{-1} para LSCF82 a 600 °C; de 0,72 S.cm^{-1} para LSF e de 8,93 S.cm^{-1} para LSCF82 a 800 °C.

De maneira geral, todas as composições LSCF apresentaram a mesma tendência em relação ao seu comportamento elétrico, tanto quando foram medidas pelo método de quatro pontas (amostras sinterizadas) ou quando medidas pelo método de duas pontas (fibras sem compactação e compactadas). Os valores de condutividade elétrica das fibras sem compactação foram menores em relação às fibras compactadas e fibras sinterizadas, o que pode ser atribuído ao pequeno tamanho de cristalito das fibras e a presença de contorno de grão e de ar entre as fibras. Todas medidas das fibras LSCF compactadas apresentaram uma elevação nos valores de condutividade quando

comparadas com as fibras sem compactação, independentemente da composição medida, provavelmente devido à união das partículas obtidas pela compactação das fibras.

A fibra LSCF82 apresentou valores muito mais altos de condutividade elétrica em comparação às demais composições devido seu alto conteúdo de cobalto. Isso é esperado, uma vez que íons de cobalto no sítio *B* da perovskita tipo ABO_3 produzem materiais mais condutores que os contendo ferro^[42]. Além disso, nas medidas realizadas utilizando as fibras sinterizadas, a condutividade aumentou quase 100 vezes em comparação as fibras compactadas (fibras não sinterizadas) e as tendências observadas em relação ao conteúdo de ferro foram mantidas.

Para melhor compreender os mecanismos de condução elétrica, foi calculado a energia de ativação das fibras sem compactação, compactadas e sinterizadas do material $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO_3$ ($y = 0,2-1,0$). A Figura 6.11 mostra a representação do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para todas as composições LSCF. De acordo com estes resultados, foi possível observar que a condutividade elétrica pode ser bem descrita pela equação de Arrhenius^[94] no intervalo de temperatura medido tanto nas fibras sem compactação, quanto nas fibras compactadas ou sinterizadas.

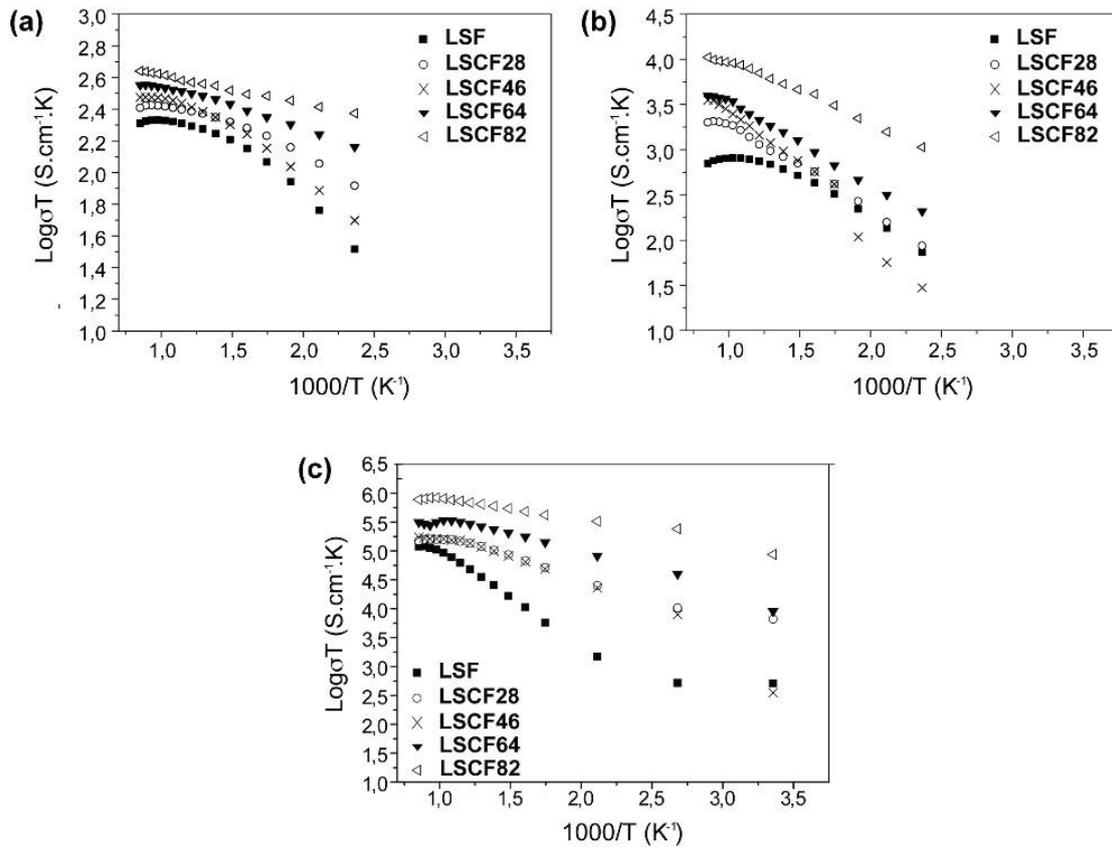


Figura 6.11. Diagramas log da condutividade em função da temperatura das fibras LSCF ($y = 0,2-1,0$): (a) sem compactação; (b) compactadas e, (c) sinterizadas.

O ajuste linear das curvas, nos intervalos de baixa temperatura, indica que a condutividade eletrônica é devido ao mecanismo de salto do pequeno polaron^[37]. Em temperaturas acima de 700 °C, as curvas mostram um desvio negativo de linearidade devido uma queda substancial de condutividade. A diminuição da condutividade de todas as composições $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, nas temperaturas elevadas, está relacionada com a transição semicondutor-metal que é característica destes materiais^[42,44,45].

A Tabela 6.2 apresenta os resultados do cálculo da energia de ativação para cada composição das fibras sem compactação, compactadas e sinterizadas das perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

Tabela 6.2. Energia de ativação das fibras sem compactação, compactadas e sinterizadas de LSCF ($y = 0,2-1,0$).

LSCF	E_a (eV) Sem compactação	E_a (eV) Compactadas	E_a (eV) Sinterizadas
LSF	0,15 (150-350°C)	0,18 (150-450°C)	0,31 (300-750°C)
LSCF28	0,09 (150-350°C)	0,19 (150-450°C)	0,15 (100-600°C)
LSCF46	0,13 (150-350°C)	0,19 (350-500°C)	0,16 (100-600°C)
LSCF64	0,05 (150-350°C)	0,17 (150-450°C)	0,11 (100-600°C)
LSCF82	0,03 (150-350°C)	0,13 (150-450°C)	0,07 (300-750°C)

As fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0,2-1,0$) com baixo conteúdo de ferro apresentaram valores de energia de ativação menores, principalmente nas amostras LSCF64 e LSCF82 que apresentaram E_a de 0,05 e 0,03 eV, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado nas fibras LSCF compactadas, apresentando valores de E_a em um intervalo de 0,18 eV para LSF à 0,13 eV para LSCF82. Sinterizando as fibras, os valores de E_a variaram em um intervalo de 0,07 eV para LSCF82 a 0,31 eV para LSF. Portanto, fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0,2-1,0$) com baixo conteúdo de ferro apresentaram alta condutividade elétrica e baixos valores de E_a .

A comparação direta das propriedades dos portadores de carga de perovskitas LSCF da literatura com as fibras LSCF produzidas durante a tese é complexa, especialmente considerando-se todas as composições preparadas. Todos os trabalhos que produziram fibras LSCF investigaram o desempenho deste material em células eletroquímicas (célula a combustível) por espectroscopia de impedância^[52,81,95]. Por exemplo, Zhao *et al.*^[85] estudaram as propriedades eletroquímicas das fibras $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ obtidas por *electrospinning*. O estudo de caracterização elétrica das fibras LSCF sem compactação e compactadas, realizado neste trabalho, também foi de difícil comparação com outros trabalhos. A comparação a seguir foi realizada com materiais sinterizados e obtidos por outros métodos.

A caracterização elétrica do material $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ é a mais comumente descrita na literatura e os valores de condutividade e energia de ativação obtidos no presente estudo estão na mesma ordem de grandeza que os da literatura. O LSCF28 produzido nesta tese tem mostrado uma condutividade elétrica de 148 S.cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$,

enquanto outros relatos têm mostrado valores entre 280 S.cm^{-1} ^[43] e 50 S.cm^{-1} ^[96] na mesma temperatura. Os valores de energia de ativação obtidos nesta tese para fibras sinterizadas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ foi de 0,15 eV, enquanto 0,10 eV^[43] e 0,14 eV^[46] foram medidos em outros trabalhos para este material preparado por outros métodos.

Outro estudo mostrou dados de caracterização elétrica de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$) obtidos pelo método citrato por Huang *et al.*^[44]. Os valores de energia de ativação obtidos variando as composições de LSCF foram menores que os encontrados nesta tese: 0,02 eV para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, enquanto que aumentando o conteúdo de ferro, a E_a aumentou de 0,05 eV para LSCF82 até 0,15 eV para LSF. A condutividade elétrica ficou no intervalo de 240 a 1400 S.cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

É importante destacar que o método de síntese da perovskita altera as propriedades microestruturais do material obtido e provavelmente influencia as medidas de condutividade elétrica do material cerâmico, o que pode explicar as diferenças observadas neste trabalho em relação aos valores encontrados na literatura.

6.2.6 Medidas de condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio de LSCF ($y = 0,2-1,0$) pelo método de duas pontas

A condutividade das LSCF ($y = 0,2-1,0$) também foi avaliada variando a pressão parcial de oxigênio, Figura 6.12. O estudo da dependência da condutividade total com a pressão parcial de oxigênio permite determinar o tipo de portadores que contribuem para a condutividade em cada região de pressão parcial de oxigênio, fornecendo informações que levam a um maior conhecimento sobre a química de defeitos do material. A informação geral extraída sobre o caráter iônico, eletrônico ou misto da condutividade do composto é de utilidade para avaliar suas possíveis aplicações tecnológicas. Assim, caso a condutividade aumente ou diminua com a $p\text{O}_2$, é possível associá-la à contribuição eletrônica tipo- p ou tipo- n , respectivamente. Em geral, um mesmo material poderia apresentar ambas contribuições, dependendo do intervalo de $p\text{O}_2$ ^[97].

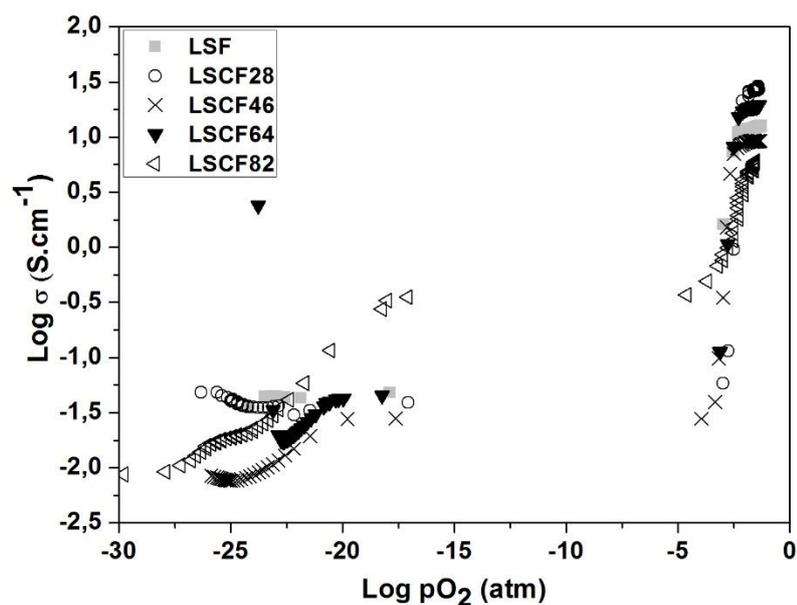


Figura 6.12. Espectroscopia de impedância em condições variáveis de pressão parcial de oxigênio da perovskita LSCF ($y = 0,2-1,0$) pelo método de duas pontas.

De acordo com o gráfico da Figura 6.12, observou-se que a concentração de defeitos é significativamente afetada pela pressão parcial de oxigênio, dando origem a três zonas distintas de comportamento. Na região de baixas pressões de oxigênio (em ambiente redutor), espera-se que a condutividade elétrica seja do tipo- n . Entretanto, as medidas realizadas mostram uma baixa condutividade (ou até inexistente) de portadores de carga do tipo- n . Observa-se no gráfico que, na região 10^{-29} à 10^{-21} atm, a condutividade da amostra aumenta com o aumento da pO_2 . Na pO_2 em torno de 10^{-21} à 10^{-14} atm, a condutividade aumenta, provavelmente porque começa aparecer alta concentração de vacantes de oxigênio (condutividade iônica) e eventualmente desaparecendo a condutividade eletrônica.

Na região intermediária de pO_2 , no intervalo de 10^{-14} à 10^{-4} atm, a condutividade é principalmente iônica. Nesta região ocorre uma diminuição da concentração de defeitos eletrônicos e o sistema passa a ser controlado pelas concentrações de defeitos iônicos. Conforme o gráfico, ainda é possível observar que a condutividade iônica é maior na LSCF82 em comparação às outras fibras LSCF. As fibras LSCF apresentaram

condutividade iônica maior de acordo com o aumento do conteúdo de cobalto com exceção da fibra LSCF46.

Na região de altas pressões parciais de oxigênio entre 10^{-4} à 10^{-1} atm (ar), a condutividade aumenta acentuadamente devido à presença maior de buracos eletrônicos. Nesta região, o material é um semicondutor tipo-*p*.

6.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CÉLULAS SIMÉTRICAS CÁTODO/ELETRÓLITO/CÁTODO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

As propriedades eletroquímicas dos cátodos a base de fibras tratadas termicamente a 1000 °C de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,2-1,0$) foram analisadas por espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas em células simétrica constituída pela configuração cátodo/eletrólito/cátodo. Para a confecção da célula simétrica, foram utilizados CGO como eletrólito devido a sua boa condutividade à temperatura intermediária e a sua compatibilidade com o material LSCF na faixa de temperatura intermediária (500-700 °C).

Foram preparados cinco cátodos de LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO, variando a composição de LSCF ($y = 0,2-1,0$). A CGO foi infiltrada no cátodo para melhorar a aderência da LSCF ao eletrólito e aumentar a região de tripla fase para melhorar o desempenho do cátodo baseado em fibras LSCF.

A proporção de 50% de LSCF e 50% de CGO (50LSCF/50CGO), utilizada nesta tese, foi baseada no trabalho de Murray *et al.* Nesse trabalho, os autores estudaram diferentes quantidades de infiltração de CGO e encontraram os melhores resultados de resistência de polarização para o cátodo 50LSCF/50CGO. O resultado foi 10 vezes menor que aqueles obtidos para o cátodo puro de LSCF^[55]. Quando as fibras LSCF são ligadas com as nanopartículas de CGO aumenta-se os sítios de tripla fase (*TPB*) e os tamanhos de poros homogêneos também facilitam a transferência de massa do gás oxigênio^[55,98].

Imagens de MEV dos cátodos contendo fibras de LSCF (Figura 6.13) revelaram uma microestrutura de poros uniformemente distribuídos favorável para difusão de gases no cátodo. É também possível observar uma alta compactação do eletrólito de CGO. A espessura do cátodo composto está na ordem de 200 μm .

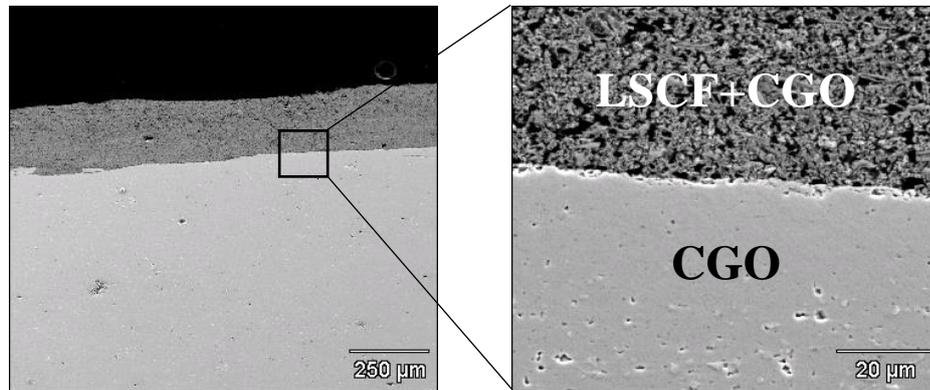


Figura 6.13. Imagem de MEV do corte transversal da célula simétrica LSCF46+CGO/CGO/LSCF46+CGO.

As células simétricas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância no intervalo de temperatura de 500 a 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de ar. A Figura 6.14 mostra os diagramas de Nyquist, onde Z' e Z'' representam a parte real e imaginária da impedância elétrica, respectivamente, obtidos para os cátodos LSCF infiltrados com CGO.

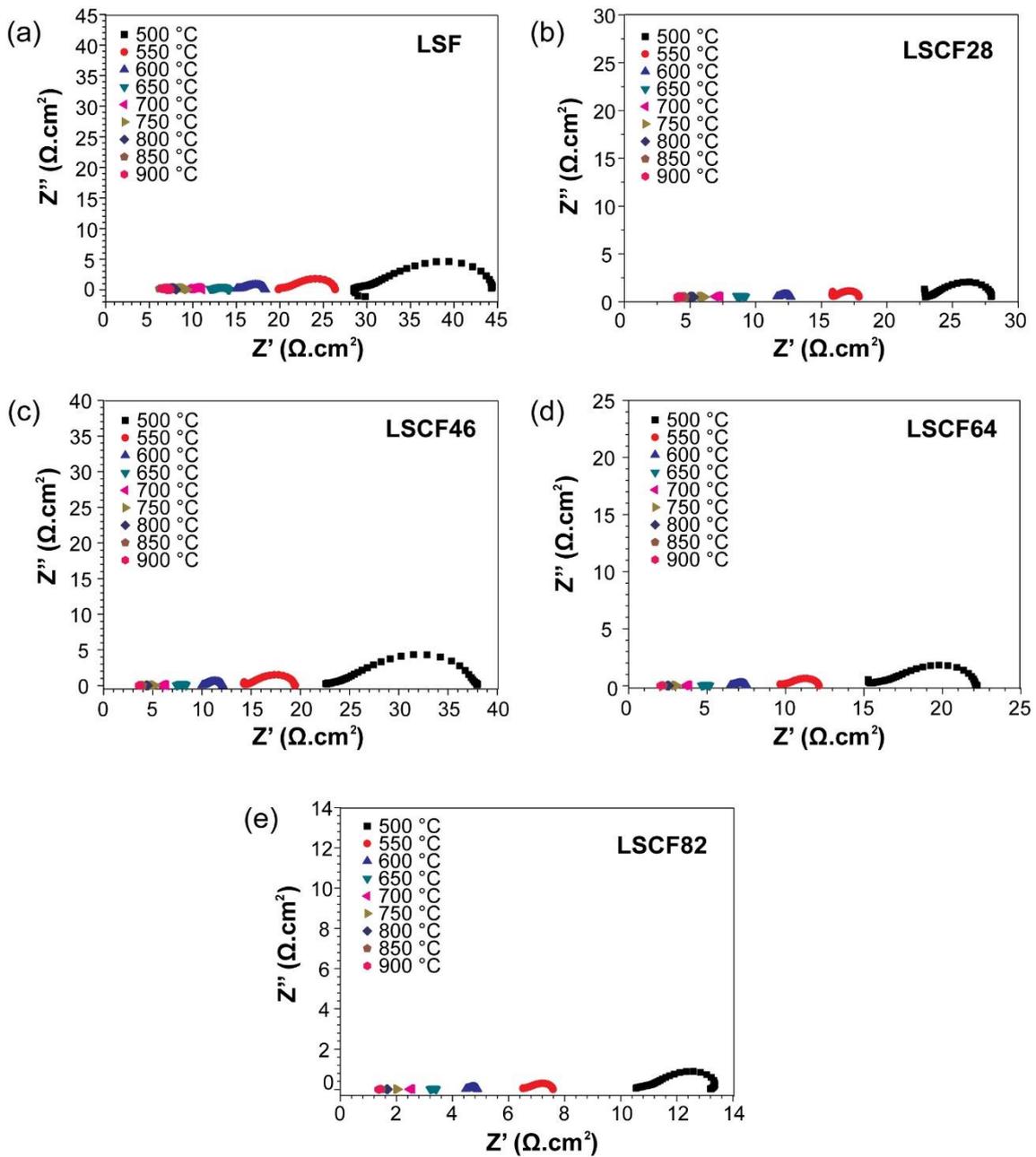


Figura 6.14. Gráficos de Nyquist obtidos por medidas de impedância elétrica das células simétricas: (a) LSF, (b) LSCF28, (c) LSCF46, (d) LSCF64 e (e) LSCF82, em ar no intervalo de 500 a 900 °C.

Pode-se observar que o aumento da temperatura faz com que os semicírculos fossem deslocados mais para a esquerda no eixo real Z' , para todas as composições de LSCF medidas. A largura dos semicírculos também diminuiu com o aumento da temperatura, como pode ser observado mais claramente nos semicírculos em 500 e

550 °C. A diferença da largura dos semicírculos corresponde à resistência de polarização ou a resistência específica por área da célula simétrica.

A capacitância, determinada a partir da frequência do ponto máximo do espectro de impedância, mostrou que os valores de capacitância encontrados para os diferentes processos de transporte de carga foram na ordem de 10^{-4} - 10^{-2} F, sendo atribuída às reações eletroquímicas^[99].

A principal dificuldade associada às medidas por espectroscopia de impedância é a interpretação dos dados obtidos. Os espectros de impedância refletem o comportamento global do material e às vezes é difícil separar os diferentes processos presentes. As medidas de impedância podem ser ajustadas através de circuitos elétricos equivalentes que representam os elementos e os processos envolvidos no funcionamento da célula simétrica. Na prática, muitas vezes, os semicírculos encontrados não são perfeitos e podem ser substancialmente distorcidos pela sobreposição de alguns semicírculos. Em todos os diagramas da Figura 6.14, pode-se observar que os circuitos equivalentes para as impedâncias não podem ser ajustados com capacitores, pois os semicírculos apresentam forma achatada e dessa forma, as impedâncias foram mais bem descritas pelo elemento de fase constante (CPE)^[100].

A Figura 6.15 apresenta os diagramas de Nyquist ampliados para o cátodo LSCF64+CGO/CGO/LSCF64+CGO nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C. Estas ampliações foram escolhidas, pois são representativas do comportamento apresentado por todas as composições de LSCF. Os demais gráficos de impedância, em todas as temperaturas para cada célula simétrica preparada, estão disponíveis no Anexo I.

Os espectros de impedância dos cátodos LSCF (Figura 6.15) possuem três componentes (ou semicírculos) que podem ser mais ou menos definidos dependendo da temperatura medida: alta frequência (~1000 Hz), frequência intermediária (~100 Hz) e baixa frequência (~1 Hz).

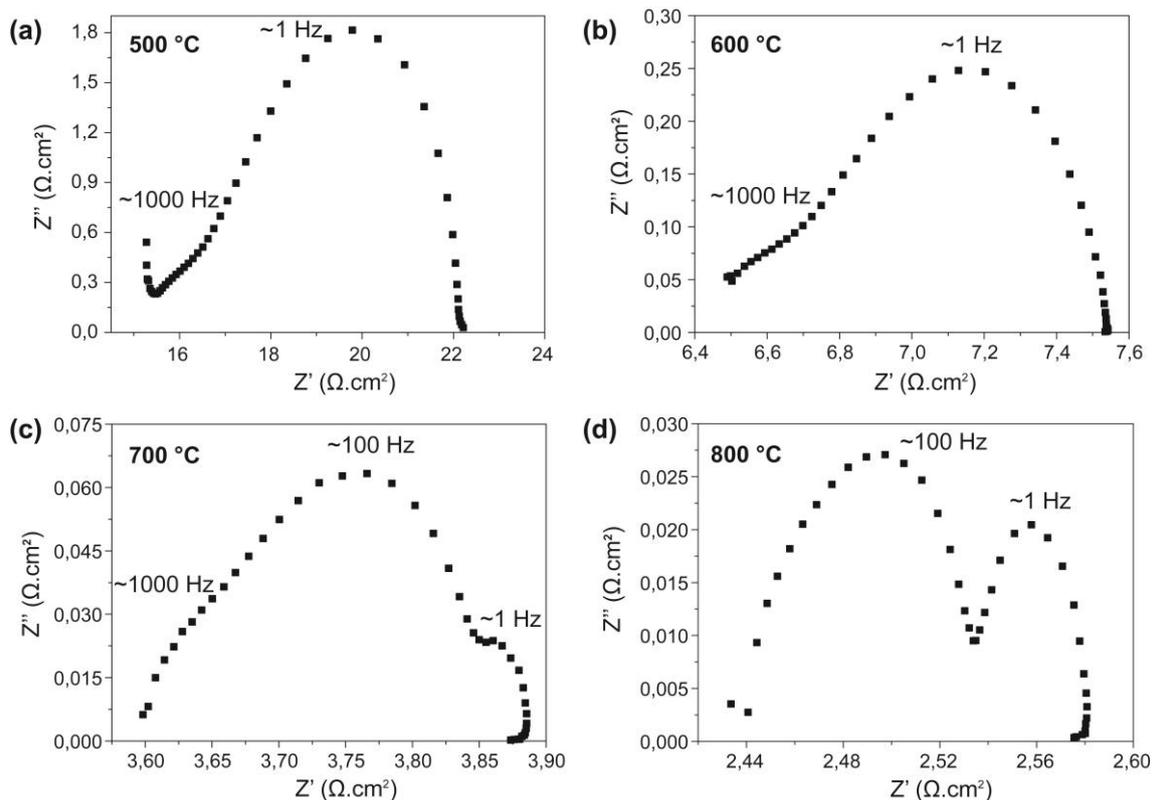


Figura 6.15. Espectroscopia de impedância do cátodo

LSCF64+CGO/CGO/LSCF64+CGO em ar nas temperaturas de (a)500, (b) 600, (c) 700 e (d) 800 °C.

Dependendo de quais processos predominam, as impedâncias podem ser descritas pelos circuitos $LRs(R1CPE1)(R2CPE2)$ e $LRs(R1CPE1)(R2CPE2)(R3CPE3)$. A Tabela 6.3 resume as frequências máximas para cada semicírculo encontradas analisando os diagramas de Bode para cada célula simétrica medida. O deslocamento dos semicírculos para valores menores de Z' à medida que a temperatura aumenta, Figura 6.14, está relacionado à diminuição de R_s , o qual é devido à resistência elétrica do eletrólito. Portanto, como esperado, a condutividade do eletrólito CGO diminui à medida que a temperatura da célula simétrica aumenta^[10].

Todos os cátodos apresentaram indutância (L) em alta frequência (dados omitidos nos diagramas de Nyquist para evidenciar os semicírculos). Em altas temperaturas, é possível observar indutância em baixa frequência (Anexo 1). Nas Figuras 6.15 a e b (500 °C e 600 °C), foi possível observar que um semicírculo predominou na região de baixa frequência (~1 Hz), indicando que a difusão das

moléculas de oxigênio nos poros do eletrodo limita o processo^[53,101]. Em baixa temperatura a difusão de oxigênio no eletrodo é lenta e, portanto, evidencia o processo em baixa frequência. Um pequeno semicírculo pode ser observado na região de alta frequência (~1000 Hz) e foi relacionado ao transporte de O^{2-} do *TPB* para o eletrólito^[53,101].

No diagrama de Nyquist a 700 °C (Figura 6.15 c), o semicírculo em baixa frequência (~1 Hz) tornou-se menos evidente e um semicírculo maior predominou com um máximo na frequência de 101 Hz e foi associado a difusão das espécies O^- na superfície ou no volume do LSCF até a *TPB*^[53,101]. Nessa faixa de temperatura intermediária a difusão de O^- passa a ser limitante na região intermediária. O pequeno semicírculo em alta frequência manteve-se na faixa de ~1000 Hz. A partir de 800 °C dois semicírculos aparecem bem definidos.

Em 800 °C (Figura 6.15 d), dois semicírculos, um na frequência intermediária (~100 Hz) e o outro na região de baixa frequência (1 Hz), predominam. Entre 850 e 900 °C, o semicírculo predominante foi evidenciado na região de alta frequência (~1000 Hz) onde acontece o transporte de O^{2-} do *TPB* para o eletrólito. O outro semicírculo continuou aparecendo bem definido na região de baixa frequência devido a difusão de O_2 na estrutura porosa do eletrodo. Em altas temperaturas a transferência de O^{2-} do *TPB* para o eletrólito limitou o processo na região de alta frequência^[52,101,102].

Todos os cátodos LSCF, com exceção do cátodo LSF, apresentaram o mesmo comportamento em todos os intervalos de temperatura analisados. A Tabela 6.3 mostra as frequências no ponto máximo de cada semicírculo nas regiões de baixa, intermediária e alta frequência no intervalo de temperatura de 500 a 900 °C. De 500 °C a 600 °C, o fenômeno de baixa frequência predomina e foi atribuído à difusão de O_2 nos poros do eletrodo^[53,101]. O intervalo de temperatura de 650 a 750 °C caracterizou-se por apresentar três semicírculos, sendo predominante a região de 100 Hz onde o processo foi limitado pela difusão de O^- na superfície ou no volume do LSCF até a *TPB*^[53,101]. Em 650 °C, somente os cátodos LSCF64 e LSCF82 apresentaram os três semicírculos.

Tabela 6.3. Frequência observadas nos diagramas de Bode para os cátodos contendo fibras de LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO em função da temperatura medida. Cada temperatura está dividida em 3 regiões de frequência para dar ênfase a cada fenômeno que ocorre durante as medidas e estão marcados em negrito as frequências do ponto máximo dos sinais dominantes no diagrama de Bode.

T (°C)	500			550			600			650		
F (Hz)	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000
LSF	0,32		1480	1,5		2170	6,9		6860	10	-	6860
LSCF28	1,0		1480	4,7		3188	14,9		6862	32	-	6862
LSCF46	1,4		1480	4,7		3188	14,9		6862	32	-	6862
LSCF64	1,5		1480	6,9		3188	21,8		6862	1,0	69	6862
LSCF82	1,5		1480	10		3188	21,8		6862	1,49	100	6862

T (°C)	700			750			800			850			900		
F (Hz)	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000	~1	~100	~1000
LSF	32	-	6862	1,5	101	6862	1,4	218	31780	1,5	469	46621	1,5	688	46621
LSCF28	2,1	101	6882	2,1	218	6862	2,1	469	-	4,7		2173	6,9		4677
LSCF46	1,0	101	6862	1,4	148	6862	1,4	218	-	1,0		1010	1,02		2173
LSCF64	1,0	101	6862	1,4	218	6862	1,4	469	-	1,4		1010	1,4		2173
LSCF82	1,4	148	6862	1,4	319	6862	1,4	469	-	1,4		1010	1,4		1010

Em altas temperaturas, de 800 a 900 °C, os cátodos LSCF apresentaram dois semicírculos bem definidos e predominantes. Em 800 °C, o semicírculo associado à difusão das espécies O^- na superfície ou no volume do LSCF até a *TPB*^[53,101] predomina na frequência intermediária. Entre 850 e 900 °C, o semicírculo atribuído ao transporte de O^{2-} do *TPB* para o eletrólito predomina na região de alta frequência^[53,101].

O cátodo LSF mostrou um comportamento distinto dos demais cátodos, sendo observado a mudança de 2 para 3 semicírculos em temperaturas mais altas. Foram observados semicírculos de alta e baixa frequência até 700 °C, sendo o fenômeno em ~1Hz predominante. A partir de 750 °C, o cátodo LSF apresentou três semicírculos predominando na frequência intermediária (~100 Hz). Foi possível observar também através dos gráficos de Bode (Figura 6.16) que no cátodo LSF, em todas as temperaturas, os semicírculos predominantes apresentam um pequeno deslocamento em direção a frequências menores comparado com os outros cátodos LSCF. De 600 a 750 °C, os cátodos LSCF64 e LSCF82 apresentaram um pequeno deslocamento em sentido a região de frequência intermediária. Em altas temperaturas, o semicírculo da alta frequência e baixa frequência também apresentaram um leve deslocamento entre eles. Além disso, a componente imaginária do cátodo LSF é sempre maior que a dos outros cátodos. Para os cátodos LSCF28, LSCF46, LSCF64 e LSCF82, a componente imaginária diminuiu à medida que o conteúdo de ferro diminuía no material.

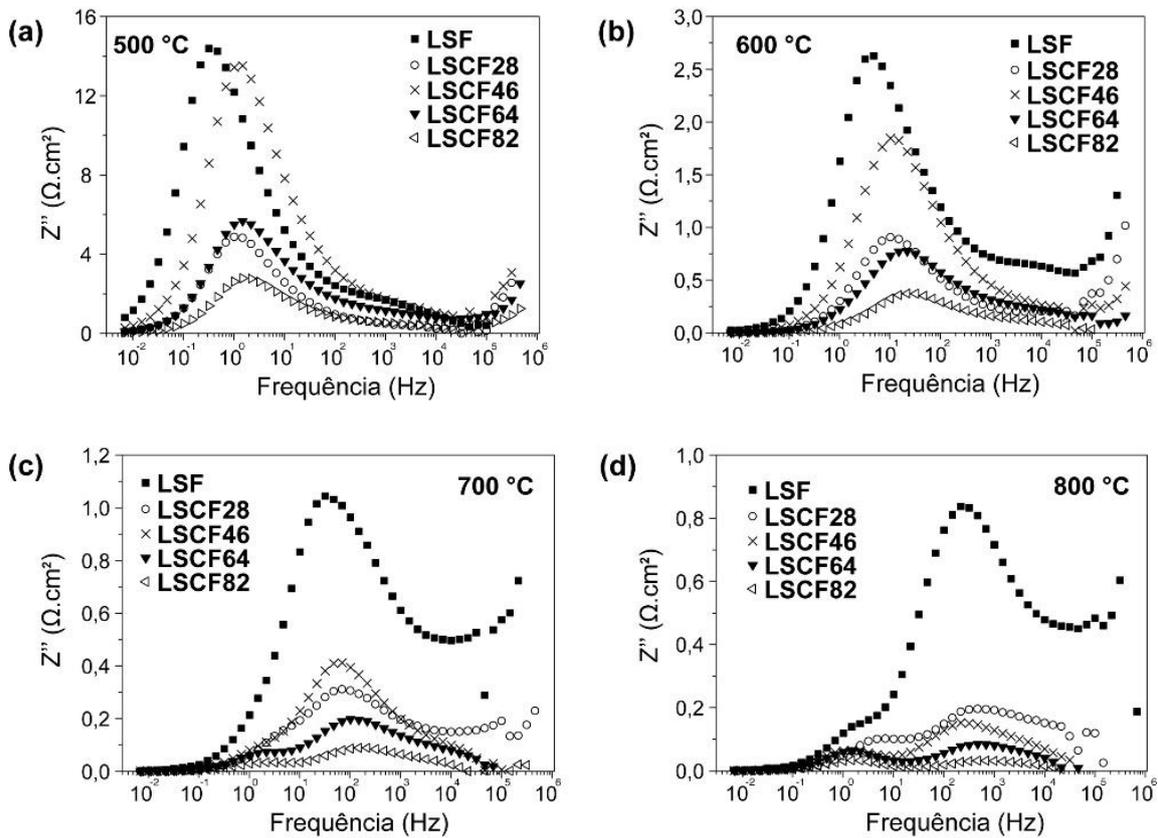


Figura 6.16. Diagrama de Bode dos cátodos LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO na temperatura de (a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C e (d) 800 °C.

Os mesmos cátodos foram analisados em atmosfera de oxigênio puro ($p_{O_2} = 1$ atm) a fim de observar os efeitos dos processos envolvidos no sistema. Em baixas temperaturas a componente imaginária em baixa frequência foi menor em relação a impedância medida em ar para todos os cátodos. Através dos diagramas de Bode, foi possível observar que em baixas temperaturas a difusão de oxigênio nos poros do eletrodo em baixa frequência continuou limitando o processo.

Acima de 700 °C a contribuição da impedância do semicírculo em baixa frequência (~ 1 Hz) desapareceu para todos os cátodos LSCF pois o sistema não ficou limitado pela difusão de O_2 no eletrodo poroso. Em ar ($p_{O_2} = 0,21$ atm) foi possível observar a componente de impedância de baixa frequência em todas as temperaturas medidas. A Figura 6.17 mostra o diagrama de Bode em ar e em O_2 do cátodo LSCF64+CGO/CGO/LSCF64+CGO na temperatura de 850 °C. Nesta temperatura, a

difusão do oxigênio em baixa frequência não limita o processo em altas temperaturas e o processo que limita é o transporte de O^{2-} do *TPB* para o eletrólito em altas frequências.

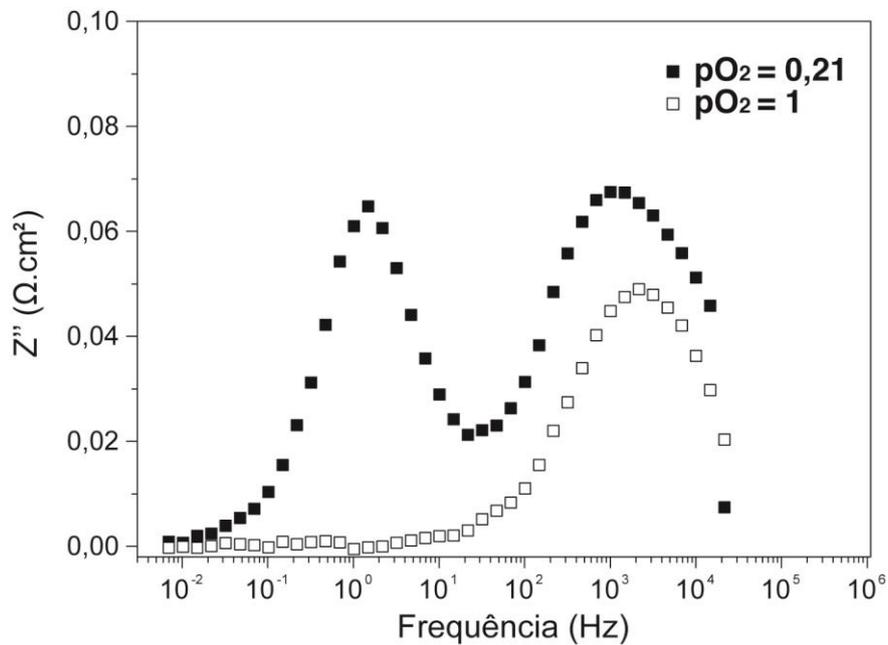


Figura 6.17. Diagrama de Bode do cátodo LSCF64+CGO/CGO/LSCF64+CGO em ar e em O_2 a $850\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir das medidas de impedâncias realizadas em ar, foi obtido a resistência de polarização a partir da diferença do intercepto de alta frequência menos o intercepto de baixa frequência no eixo real do gráfico de impedância dividido por $2^{[10]}$. A Tabela 6.4 mostra os valores da R_p para cada cátodo LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO em função da temperatura.

Tabela 6.4. Resistência de polarização (R_p) dos cátodos LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO.

T (°C)	LSF R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	LSCF28 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	LSCF46 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	LSCF64 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	LSCF82 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
500	7,952	2,4448	7,52	3,3136	1,3264
550	3,2352	0,9856	2,5392	1,2528	0,5328
600	1,672	0,5376	1,0672	0,5264	0,216
650	1,12	0,3248	0,488	0,264	0,1136
700	0,7952	0,2384	0,2704	0,1392	0,048
750	0,6832	0,2048	0,176	0,096	0,0272
800	0,5792	0,1824	0,1056	0,0688	0,024
850	0,5824	0,1632	0,0912	0,0592	0,0208
900	0,4624	0,0896	0,072	0,032	0,0064

Observa-se que há uma tendência de diminuição na resistência de polarização dos cátodos LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO com a diminuição do conteúdo de ferro e aumento da temperatura. Uma exceção à esse comportamento foi observada para a amostra LSCF28, a qual apresentou valores de R_p menores que as células simétricas contendo LSCF46 no intervalo de 500-700 °C e menores que a célula produzida com LSCF64 em temperaturas menores que 550 °C.

Em 550 °C, o menor valor de R_p encontrado foi de 0,53 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para o cátodo LSCF82 e o maior valor de R_p foi de 3,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para o cátodo LSF. O cátodo LSCF82 apresentou menor resistência de polarização de 500 a 900 °C ou a mais alta atividade catalítica para reação de redução do oxigênio, classificando este cátodo composto como um promissor material para *SOFC* de temperatura intermediária baseado em eletrólito CGO. Os valores de R_p diminuíram conforme o aumento de cobalto nas fibras LSCF, estando de acordo com a relação Co/Fe analisada nas medidas das propriedades elétricas discutidas nas seções 6.2.4 e 6.2.5 desta tese.

Não foi possível comparar os valores de R_p obtidos para todas as composições de LSCF na literatura. Entretanto, foram encontrados exemplos de cátodos construídos, utilizando a composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$. Os valores de R_p do cátodo de fibras LSCF28 estão na mesma ordem de grandeza que os valores encontrados por Lee *et al.*, que obtiveram R_p de 0,033 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800 °C e 0,38 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 550 °C para a célula

simétrica $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 + \text{CGO}/\text{CGO}/\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 + \text{CGO}$. Uma mistura contendo 50LSCF e 50CGO, combinada com o método sol-gel, foi preparada por uma simples dispersão dos pós LSCF/CGO e de polímero em etanol para posterior utilização na obtenção das fibras LSCF/CGO por *electrospinning* [52].

Os valores de R_p para o cátodo LSCF28 encontrado na presente tese nas temperaturas de 600 e 700 °C foi de 0,53 e 0,23 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente, enquanto Wang *et al.* encontraram valores menores de R_p de 0,19 e 0,026 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ nas mesmas temperaturas para o material LSCF28 obtido por *dip pyrolysis*[56]. A 800 °C o cátodo LSCF28 a base de fibras apresentou R_p de 0,18 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ enquanto o valor de 0,39 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ foi obtido por outros autores utilizando cátodos comerciais [103].

Os resultados de espectroscopia de impedância indicam que o desempenho eletroquímico do cátodo pode ser favorecido variando o conteúdo de Co/Fe no material LSCF. A energia de ativação dos cátodos LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO foi obtida a partir de um gráfico regido pela equação de Arrhenius. O gráfico construído a partir do logaritmo da resistência de polarização em função do inverso da temperatura absoluta (K^{-1}) é apresentado na Figura 6.18.

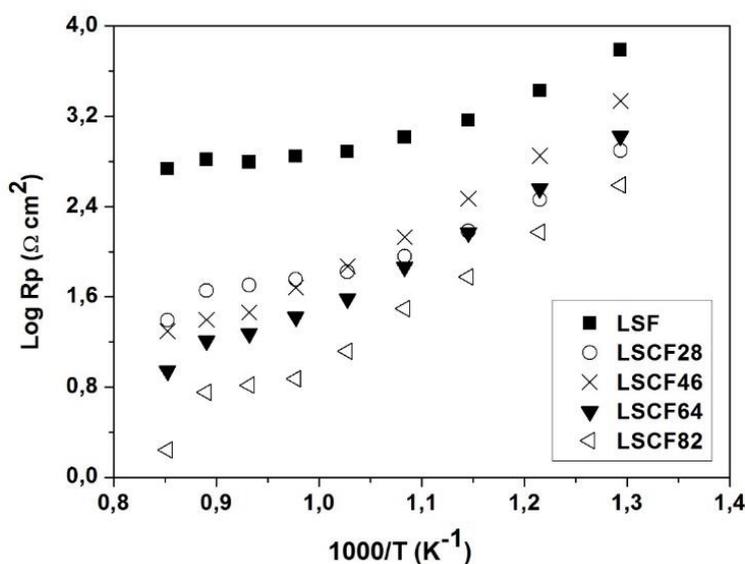


Figura 6.18. Gráfico de Arrhenius para as células simétricas mostrando Log Rp em função da temperatura do cátodo LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO.

A partir desses resultados, a energia de ativação foi calculada a partir do coeficiente angular dos ajustes lineares para cada cátodo. A Tabela 6.5 mostra os valores de energia de ativação obtidos.

Tabela 6.5. Energia de ativação das células simétricas LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO.

LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO	Intervalo de temperatura (°C)	E_a (eV)
LSF	500-600	0,86
LSCF28	500-600	0,84
LSCF46	500-600	1,08
LSCF64	500-600	1,02
LSCF82	500-600	1,0

Foram determinados valores de E_a no intervalo de 0,84 eV para o cátodo LSCF28 e 1,0 eV para o cátodo LSCF82. Diferentes valores de E_a foram encontrados na literatura dependendo do método de obtenção do material e da quantidade de infiltração da CGO. Wang *et al.* reportaram energia de ativação para a composição $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (50LSCF/50CGO) de 1,2 eV^[56] enquanto nesta tese foi de 0,84 eV para o cátodo LSCF28.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

-Quanto à obtenção das fibras pelo processo de *electrospinning*:

- Foram obtidas fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0,2-1,0$) pelo método de *electrospinning*. As fibras obtidas apresentaram distribuição homogênea e diâmetro médio em torno de 2 μm . Após tratamento térmico a 1000 °C o diâmetro médio reduziu a 1 μm e a morfologia revelou que as fibras se quebram apresentando tamanho menor em relação ao comprimento.

-Quanto à caracterização das fibras LSCF:

- As fibras $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0,2-1,0$) apresentaram estrutura perovskita com simetria romboédrica, com exceção do composto $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ que apresentou estrutura ortorrômbica. As fibras com maiores tamanhos de cristalito (entre 23 e 27 nm) apresentaram a menor área superficial específica ($\sim 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

- As medidas de condutividade elétrica revelaram o mesmo comportamento nas medidas realizadas nas fibras sem compactação, compactadas e sinterizadas, onde a condutividade elétrica aumentou até um valor máximo de temperatura e decresceu em seguida. As propriedades elétricas das fibras LSCF ($y=0,2-1,0$) mostraram também que a condutividade elétrica aumenta quando o conteúdo de Fe diminui.

- O ajuste linear das curvas nos intervalos de baixa temperatura mostrou que a condutividade elétrica é devido ao mecanismo de salto do pequeno polaron. Em altas temperaturas, a diminuição da condutividade de todas as composições $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ está relacionada com a transição semicondutor-metal característica destes materiais.

-Quanto à caracterização eletroquímica das fibras LSCF:

- De 500 °C à 600 °C o fenômeno de baixa frequência predominou e foi atribuído à difusão de O_2 nos poros do eletrodo. De 650 a 750 °C caracterizou-se por apresentar três semicírculos, sendo predominante a região de 100 Hz onde o processo foi limitado pela difusão de O^- na superfície ou no volume do LSCF até a TPB. Em

800 °C o fenômeno de temperatura intermediária predominou e foi associado a difusão das espécies O^- na superfície ou no volume do LSCF até a TPB. Acima de 800 °C a região de alta frequência predominou e foi atribuído ao transporte de O^{2-} do TPB para o eletrólito.

- Os cátodos LSCF com maior conteúdo de cobalto apresentaram menor resistência de polarização.

Dentre todos os materiais preparados nesta tese, as fibras de LSCF82 obtidas por *electrospinning* apresentaram as propriedades elétricas e eletroquímicas mais promissoras para reação de redução de oxigênio. Portanto, este material pode ser utilizado em cátodos para célula a combustível de óxido sólido à temperatura intermediária. A potencialidade de aplicação das fibras LSCF82 como cátodos indica que o desenvolvimento de uma *SOFC* com este material pode gerar um produto com boa eficiência.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste estudo, algumas sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- Montagem e avaliação da eficiência de uma célula a combustível de óxido sólido na temperatura intermediária (cátodo/eletrólito/ânodo) utilizando as fibras LSCF82 como cátodo.

- Estudo da estabilidade e degradação da célula a combustível de óxido sólido na temperatura intermediária a longo prazo dos cátodos LSCF produzidos por *electrospinning*, especialmente as fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Borba, M. C. V.; Gaspar, N. F.: *Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho*: São Paulo, **2007**.

[2] Stambouli, A. B.; Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2002**, *6*, 433-455.

[3] Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 189-197.

[4] Minh, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 271-277.

[5] Florio, D. Z. d.; Varela, J. A.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1339-1346.

[6] Richter, J.; Holtappels, P.; Graule, T.; Nakamura, T.; Gauckler, L. Materials Design for Perovskite SOFC Cathodes. *Monatsh Chem* **2009**, *140*, 985-999.

[7] Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y.; Marquez, M. Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1861-1869.

[8] Minh, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 563-588.

[9] Rayment, C.; Sherwin, S. Introduction to fuel cell technology. *Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN* **2003**, 46556, 11-12.

[10] Morales, J. C. R.; Vásquez, J. C.; López, D. M.; Martínez, J. P.; Coll, D. P.; Núñez, P.; Savaniu, C.; Placeres, C. R.; Martín, V. I. D.; Ballesteros, B.: *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*; 2° ed.: Tenerife, España, **2008**.

[11] Huang, X.; Zhang, Z.; Jiang, J.: Fuel Cell Technology for Distributed Generation: An Overview. In *2006 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, **2006**; Vol. 2; pp 1613-1618.

[12] Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 2430-2440.

[13] Villaseca, L. Síntesis de Perovskitas basadas en $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Sr}_y\text{Mn}_{3+\sigma}$ Y Nitruros del sistema W_2N para su aplicación como Electrodo en Pilas de Combustible de Intercambio Protónico de alta temperatura. Universidad Autónoma de Madrid, **2012**.

[14] Taroco, H. A.; Santos, J. A. F.; Domingues, R. Z.; Matencio, T.: Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells - Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications.; InTech: Rijeka, Croatia, **2011**; Vol. Chapter 19.

[15] *Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)*; DIANE Publishing.

- [16] Singhal, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 305-313.
- [17] Harris, J. P. Development of Plasma Sprayed Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. University of Toronto, **2013**.
- [18] Singhal, S. C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics* **2002**, *152–153*, 405-410.
- [19] Nascimento, A.; Mohallem, N. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido (Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells). *Cerâmica* **2009**, *55*, 46-52.
- [20] Setz, L. F. G.; Mello-Castanho, S. R. H.; Morelli, M. R. Cromito de lantânio: material para interconectores de células a combustível de óxido sólido - uma revisão. *Cerâmica* **2015**, *61*, 60-70.
- [21] Singh, P.; Minh, N. Q. Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2004**, *1*, 5-15.
- [22] Wincewicz, K. C.; Cooper, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J. Power Sources* **2005**, *140*, 280-296.
- [23] Florio, D. Z. d.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R. Materiais Cerâmicos para Células a Combustível. *Cerâmica* **2004**, *50*, 275-290.
- [24] Goodenough, J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research* **2003**, *33*, 91-128.
- [25] Trindade, G. S. Fabricação e Caracterização de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Eletrólito com Anodo de Níquel/Zircônia Estabilizada com Ítria. Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2008**.
- [26] Rocha, R. A.; Muccillo, E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. *Cerâmica* **2001**, *47*, 219-224.
- [27] Faro, M. L.; La Rosa, D.; Antonucci, V.; Arico, A. S. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. *Journal of the Indian Institute of Science* **2012**, *89*, 363-380.
- [28] Sun, C.; Hui, R.; Roller, J. Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *J Solid State Electrochem* **2010**, *14*, 1125-1144.
- [29] Adler, S. B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4791-4844.
- [30] Melo, E. B. Reação de Redução de Oxigênio Sobre Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, para Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC). Universidade Estadual Paulista, **2010**.
- [31] Stochniol, G.; Syskakis, E.; Naoumidis, A. Chemical Compatibility between Strontium-Doped Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 929-932.
- [32] Labrincha, J. A.; Frade, J. R.; Marques, F. M. B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formed at ceramic electrode/YSZ contacts. *Journal of Materials Science* **1993**, *28*, 3809-3815.

- [33] Fayos, J. G. Separación de Oxígeno Mediante Membranas Asimétricas de $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$. Universidad Politécnica de Valencia, **2012**.
- [34] Garcia, G. S.; Rachadel, P. L.; Machado, R. A. F.; Hotza, D.; Costa, J. C. D. d. Membranas de condução mista iônica e eletrônica (miec): composições, preparação e desempenho. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 302-307.
- [35] Boukamp, B. A. Fuel cells: The amazing perovskite anode. *Nat Mater* **2003**, *2*, 294-296.
- [36] da 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. Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2008**.
- [37] Devreese, J. T.: Polarons. In *digital Encyclopedia of Applied Physics*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, **2003**.
- [38] Palma, J.; Jurado, J. R.; Duran, P.; Pascual, C. Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO_3 . *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **1991**, *30*, 472-475.
- [39] Rao, G. S.; Wanklyn, B.; Rao, C. Electrical transport in rare earth ortho-chromites,-manganites and-ferrites. *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32*, 345-358.
- [40] Teraoka, Y.; Nobunaga, T.; Yamazoe, N. Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides. *Chem. Lett.* **1988**, 503-506.
- [41] Teraoka, Y.; Zhang, H.-M.; Furukawa, S.; Yamazoe, N. Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1743-1746.
- [42] Tai, L. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlin, S. R. Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The System $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 259-271.
- [43] Tai, L. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlin, S. R. Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 273-283.
- [44] Huang, D.; Xu, Q.; Zhang, F.; Chen, W.; Liu, H.; Zhou, J. Structure and Mixed Electronic-Ionic Conducting Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0-1.0$) Ceramics Made by a Citrate Method. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* **2008**, *23*, 80-84.
- [45] Stevenson, J. W.; Armstrong, T. R.; Carneim, R. D.; Pederson, L. R.; Weber, W. J. Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sr, Ba, Ca}$). *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2722-2729.
- [46] Pakzad, A.; Salamati, H.; Kameli, P.; Talaei, Z. Preparation and Investigation of Electrical and Electrochemical Properties of Lanthanum-Based Cathode for Solid Oxide Fuel Cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9398-9400.
- [47] Kim, H. S.; Kang, J. H.; Oh, I.-H.; Jeong, C. H.; Boo, S. J.; Jo, J. H.; Kim, H.-S.: A Study of LSCF Cathode Material Prepared by Pechini Process for IT- SOFCs In *International Conference on Power and Energy Systems IERI*: Hong Kong, **2012**; Vol. 13; pp 396-401.
- [48] Giesbers, A. Development of cathodes for low temperature solid oxide fuel cells - Oxygen reduction mechanism. Master, University of Twente, **2004**.

- [49] Macdonald, J. R.; Potter, L. D. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics* **1987**, *24*, 61-79.
- [50] Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering* **1992**, *20*, 289-305.
- [51] González, B. M. Nuevos Conductores iónicos para pilas de combustible de óxido sólido: síntesis, caracterización y propiedades eléctricas de los sistemas $\text{Sr}_2\text{MnNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ y $\text{M}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MgTiO}_{6-x/2}$ (M = La, Nd, Eu, Y, Gd, Yb, Lu). Universidad Carlos III de Madrid, 2013.
- [52] Lee, J. G.; Park, M. G.; Park, J. H.; Shul, Y. G. Electrochemical Characteristics of Electrospun $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ Cathode. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 8053-8060.
- [53] Tarôco, H. A.; ANDRADE, S. d. P.; Brant, M. C.; Domingues, R. Z.; Matencio, T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1297-1305.
- [54] Qiang, F.; Sun, K.; Zhang, N.; Zhu, X.; Le, S.; Zhou, D. Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **2007**, *168*, 338-345.
- [55] Murray, E. P.; Sever, M. J.; Barnett, S. A. Electrochemical performance of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3\text{-(Ce,Gd)}\text{O}_3$ composite cathodes. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 27-34.
- [56] Wang, W. G.; Mogensen, M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 457-462.
- [57] Dusastre, V.; Kilner, J. A. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics* **1999**, *126*, 163-174.
- [58] Greiner, A.; Wendorff, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibres. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670-5703.
- [59] Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89-R106.
- [60] Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325-347.
- [61] Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151-1170.
- [62] Pillay, V.; Dott, C.; Choonara, Y. E.; Tyagi, C.; Tomar, L.; Kumar, P.; du Toit, L. C.; Ndesendo, V. M. K. A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 22.
- [63] Formhals, A. Process and apparatus for preparing artificial threads US 1975504 A.
- [64] Formhals, A. Artificial fiber construction US 2109333 A.
- [65] Formhals, A. Method and apparatus for the production of fibers US2123992 A.
- [66] Formhals, A. Artificial thread and method of producing same US2187306 A.
- [67] Formhals, A. Method and apparatus for spinning US 2349950 A.

- [68] Taylor, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1964**, *280*, 383-397.
- [69] Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics* **1995**, *35*, 151-160.
- [70] Portela, P. M. D. Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning. Master, Universidade do Minho, **2010**.
- [71] Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. Nanostructured fibers via electrospinning. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 70-72.
- [72] Frenot, A.; Chronakis, I. S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 64-75.
- [73] Subbiah, T.; Bhat, G. S.; Tock, R. W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S. S. Electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 557-569.
- [74] Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **1999**, *40*, 4585-4592.
- [75] Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Tan, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **2001**, *42*, 261-272.
- [76] Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197-1211.
- [77] Zong, X.; Kim, K.; Fang, D.; Ran, S.; Hsiao, B. S.; Chu, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **2002**, *43*, 4403-4412.
- [78] Gupta, P.; Elkins, C.; Long, T. E.; Wilkes, G. L. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer* **2005**, *46*, 4799-4810.
- [79] Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456-8466.
- [80] Larsen, G.; Spretz, R.; Velarde-Ortiz, R. Use of Coaxial Gas Jackets to Stabilize Taylor Cones of Volatile Solutions and to Induce Particle-to-Fiber Transitions. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 166-169.
- [81] Zhi, M.; Lee, S.; Miller, N.; Menzler, N. H.; Wu, N. An Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Electrospun Nanofiber Cathode. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7066-7071.
- [82] Zhao, E.; Liu, X.; Liu, L.; Huo, H.; Xiong, Y. Effect of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ morphology on the performance of composite cathodes. *Progress in Natural Science: Materials International* **2014**, *24*, 24-30.

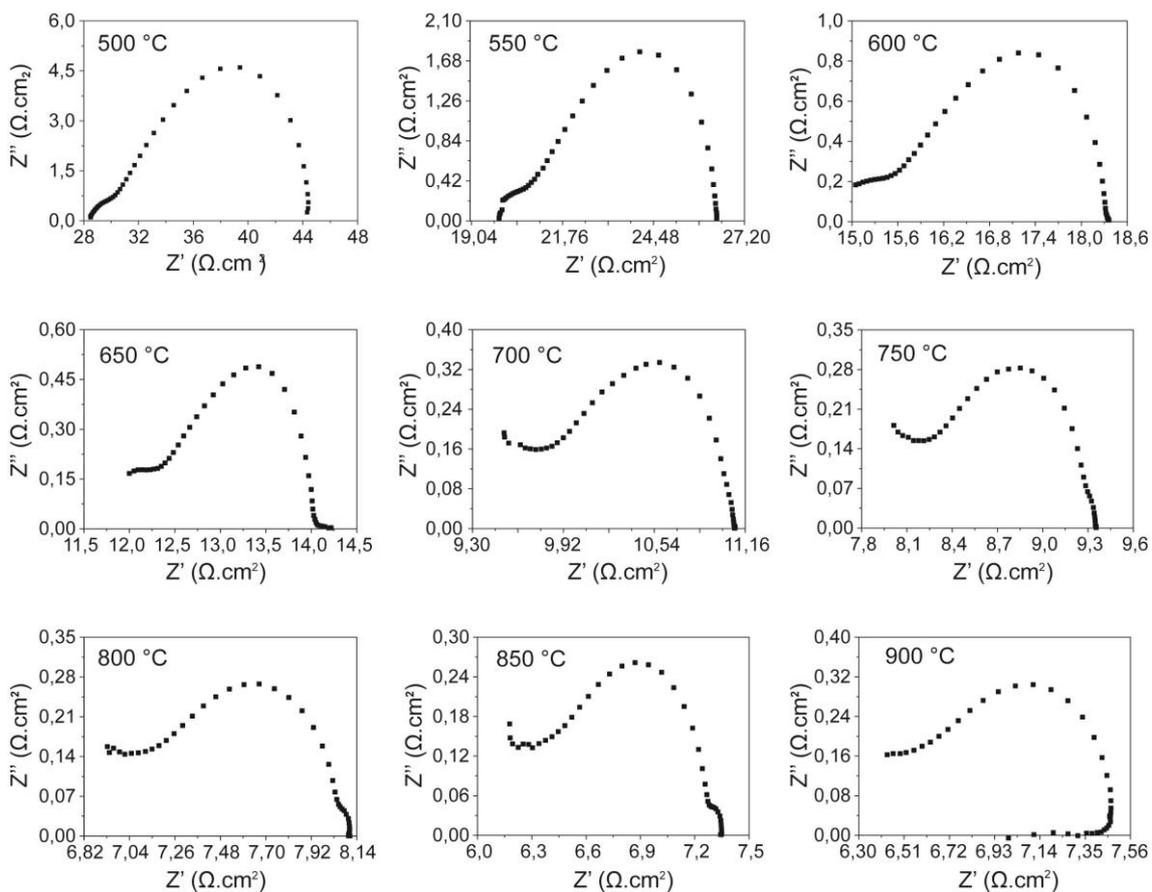
- [83] Zhao, E. Q.; Jia, Z.; Zhao, L.; Xiong, Y. P.; Sun, C. W.; Brito, M. E. One dimensional $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ nanocomposite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2012**, *219*, 133-139.
- [84] Zhao, E.; Jia, Z.; Liu, X.; Gao, K.; Huo, H.; Xiong, Y. Stability of nanorod-structured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 14891-14898.
- [85] Zhao, E. Q.; Ma, C.; Yang, W.; Xiong, Y. P.; Li, J. Q.; Sun, C. W. Electrospinning $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ tubes impregnated with $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ nanoparticles for an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 6821-6829.
- [86] Cullity, B. D.; Stock, S. R.: *Elements of X-Ray Diffraction*; Prentice Hall, **2001**.
- [87] Villaseca, L.; Moreno, B.; Chinarro, E. Perovskites based on La(Sr)-Mn-O system as electrocatalyst in PEM fuel cell of high temperature. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7161-7170.
- [88] Shahgaldi, S.; Yaakob, Z.; Khadem, D. J.; Ahmadrezaei, M.; Daud, W. R. W. Synthesis and Characterization of Cobalt-Free $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Oxide Cathode Nanofibers. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 9005-9009.
- [89] Cui, Q.; Dong, X.; Wang, J.; Li, M. Direct Fabrication of Cerium Oxide Hollow Nanofibers by Electrospinning. *J. Rare Earth* **2008**, *26*, 664-669.
- [90] Dhaliwal, A. K.; Hay, J. N. The Characterization of Polyvinyl Butyral by Thermal Analysis. *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 245-255.
- [91] Roth, R. S. Classification of Perovskite and Other ABO_3 -Type Compounds. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1957**, *58*, 75-88.
- [92] Garcia, L. M. P.; Macedo, D. A.; Souza, G. L.; Motta, F. V.; Paskocimas, C. A.; Nascimento, R. M. Citrate-hydrothermal synthesis, structure and electrochemical performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 8385-8392.
- [93] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [94] Dasgupta, N.; Krishnamoorthy, R.; Jacob, K. T. Crystal Structure, Thermal Expansion and Electrical Conductivity of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *Mater. Sci. Eng., B* **2002**, *90*, 278-286.
- [95] Chou, C.-C.; Huang, C.-F.; Yeh, T.-H. Characterization and Catalytic Activity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -Yttria Stabilized Zirconia Electrospun Nano-Fiber as a Cathode Catalyst. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, Supplement 1, S549-S553.
- [96] Zeng, P.; Ran, R.; Chen, Z.; Gu, H.; Shao, Z.; da Costa, J. C. D.; Liu, S. Significant Effects of Sintering Temperature on the Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Selective Membranes. *J. Membrane Sci.* **2007**, *302*, 171-179.

- [97] Blanco, M. L. Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de materiales tipo columbita y tri-rutilos $\text{ANb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ (A=Ni y Mn) y de algunos derivados sustituidos - Ti. Universidad Carlos III de Madrid, **2011**.
- [98] Lee, J. G.; Lee, C. M.; Park, M.; Shul, Y. G. Direct methane fuel cell with $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ anode and electrospun $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ cathode. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11816-11822.
- [99] Irvine, J. T.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132-138.
- [100] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R.: *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*; 2° edición ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, **2005**.
- [101] Kim, J.-D.; Kim, G.-D.; Moon, J.-W.; Park, Y.-i.; Lee, W.-H.; Kobayashi, K.; Nagai, M.; Kim, C.-E. Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **2001**, *143*, 379-389.
- [102] da Silva, I. M. T.; Nielsen, J.; Hjelm, J.; Mogensen, M. Comparison of the Degradation of the Polarisation Resistance of Symmetrical LSM-YSZ cells, with Anode Supported Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ SOFCs. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 489-498.
- [103] Moreno, B.; Fernández-González, R.; Jurado, J. R.; Makradi, A.; Nuñez, P.; Chinarro, E. Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5433-5439.

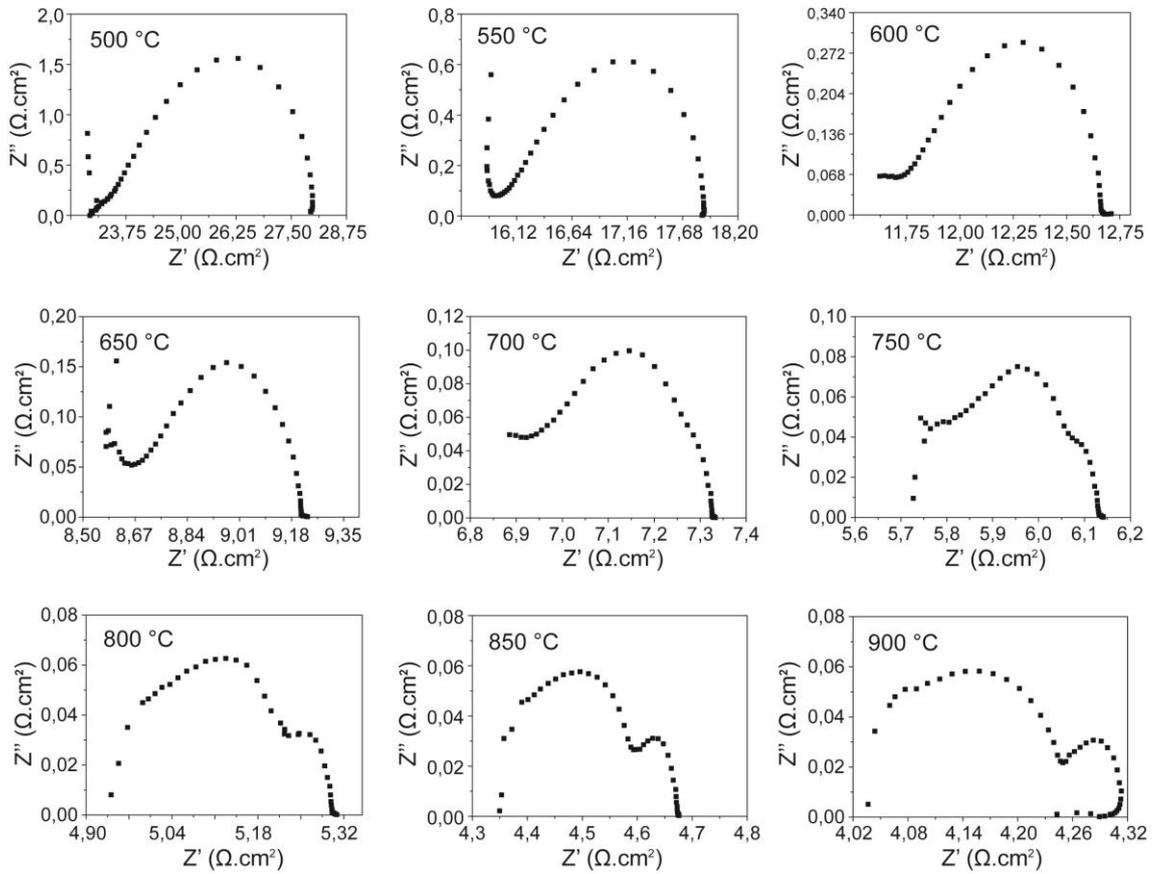
ANEXO I

Espectros de impedância das células simétricas LSCF+CGO/CGO/LSCF+CGO
medidas em ar de 500 a 900 °C para cada cátodo LSCF ($y = 0,2-1,0$).

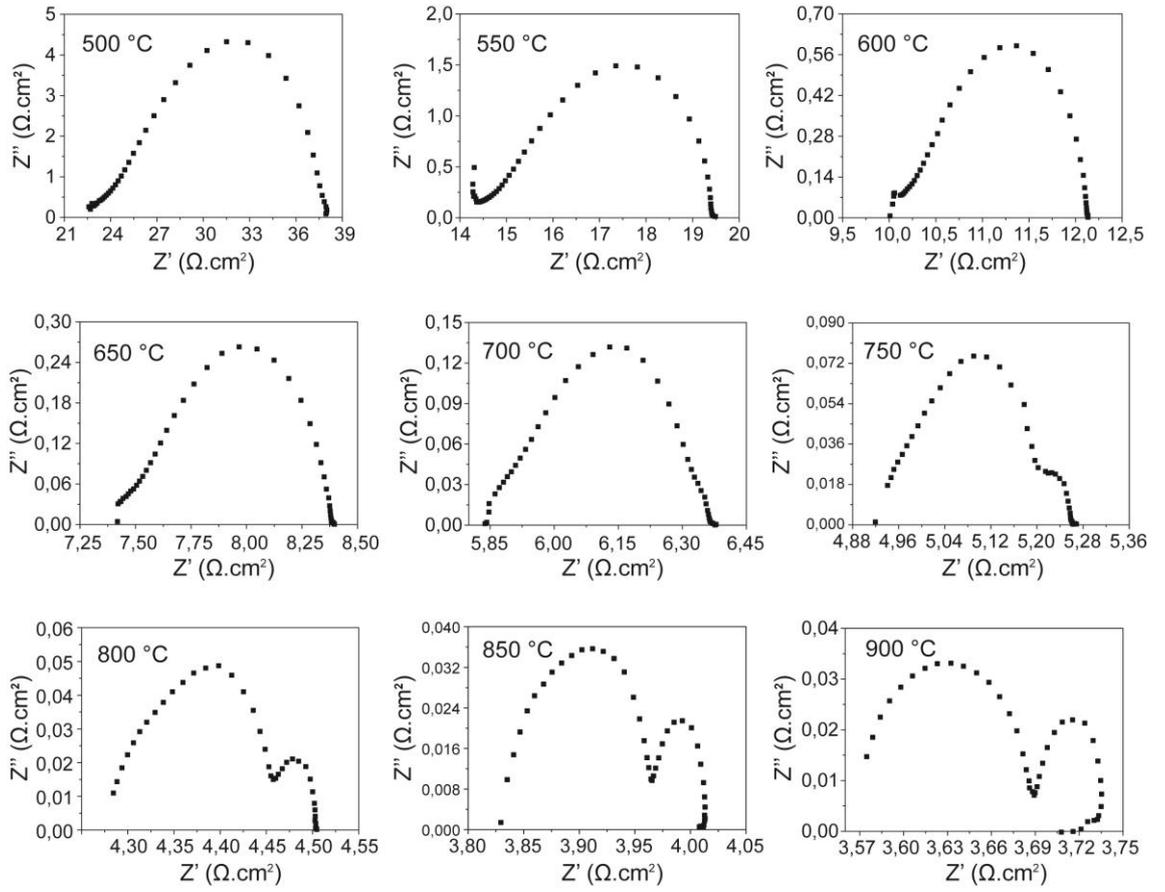
LSF



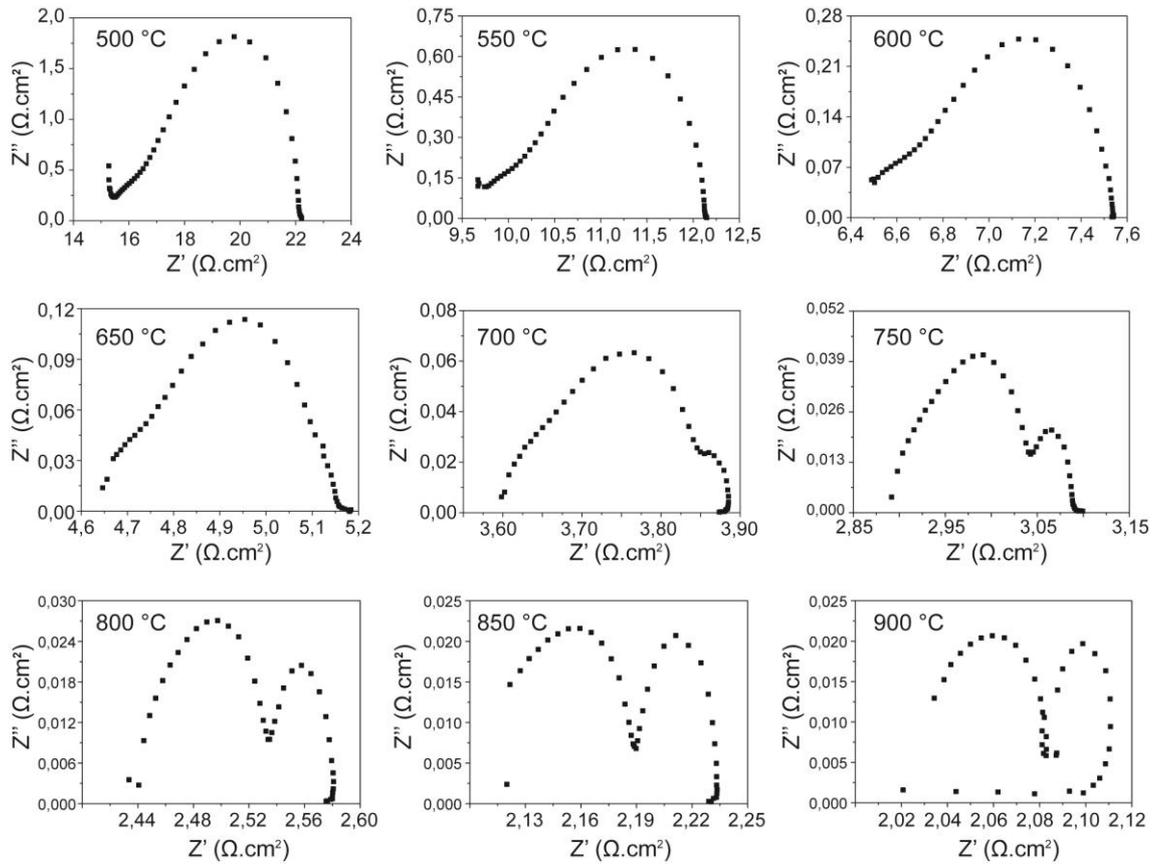
LSCF28



LSCF46



LSCF64



LSCF82

