



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS (PPCEM)

**CHRYSTIAN GREGÓRIO MEDEIROS DE LIMA**

**PROCESSAMENTO CERÂMICO E CARACTERIZAÇÃO  
ELÉTRICA DE CÁTODOS  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )  
OBTIDOS PELO MÉTODO DE PRECURSORES  
POLIMÉRICOS MODIFICADO**

**JOÃO PESSOA - PB**

**2016**

CHRYSYTIAN GREGÓRIO MEDEIROS DE LIMA

**PROCESSAMENTO CERÂMICO E CARACTERIZAÇÃO  
ELÉTRICA DE CÁTODOS  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )  
OBTIDAS PELO MÉTODO DE PRECURSORES  
POLIMÉRICOS MODIFICADO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnologia, área de concentração em Desenvolvimento e Propriedades de Materiais, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Coorientadora

Prof (a). Dra. Flávia de Medeiros Aquino

**JOÃO PESSOA - PB  
2016**

Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFPB

*L732p Lima, Chrystian Gregório Medeiros de.  
Processamento cerâmico e caracterização elétrica de cátodos  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ . ( $0 < x < 0,2$ ) obtidas pelo método de precursores poliméricos modificado / Chrystian Gregório Medeiros de Lima.- João Pessoa, 2016.*

*97f. : il.*

*Orientador: Daniel Araújo de Macedo*

*Coorientadora: Flavia de Medeiros Aquino*

*Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT*

*1. Engenharia de materiais. 2. Materiais - desenvolvimento e propriedades. 3. Células - combustível - óxido sólido. 4. Cátodos. 5. Gelatina. 6. Impedância.*

*UFPB/BC*

*CDU: 620.1(043)*

**CHRYSYTIAN GREGÓRIO MEDEIROS DE LIMA**

**PROCESSAMENTO CERÂMICO E CARACTERIZAÇÃO  
ELÉTRICA DE CÁTODOS  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )  
OBTIDOS PELO MÉTODO DE PRECURSORES  
POLIMÉRICOS MODIFICADO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnologia, área de concentração em Desenvolvimento e Propriedades de Materiais, para a obtenção do título de Mestre.

Data de defesa: 29 de Julho de 2016.

Resultado: \_\_\_\_\_.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo \_\_\_\_\_  
Universidade Federal da Paraíba

Profa. Dra Flávia de Medeiros Aquino \_\_\_\_\_  
Universidade Federal da Paraíba

Profa. Dra Lizabeth Fernanda Araújo Campos \_\_\_\_\_  
Universidade Federal da Paraíba

Dra Auristela Carla de Miranda \_\_\_\_\_  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento \_\_\_\_\_  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**JOÃO PESSOA - PB**  
**2016**

## DEDICATÓRIA

*Dedico aos meus pais Dilermando e Silvana, irmãs Stephanie e Maria Clara, e a minha companheira de vida Danielle Moraes, por tudo que fizeram por mim durante esse tempo. Pela memória de honestidade e amor do meu avô José Vieira Maia, essa vitória tem sua assinatura.*

## **AGRADECIMENTOS**

Acima de tudo, agradeço a Deus e à minha família, pelas bênçãos alcançadas e pelo apoio nos momentos difíceis durante todo o processo da minha formação.

Ao Prof. Daniel Araújo de Macedo, pela paciência, dedicação e orientação durante essa caminhada de quase 3 anos, entre a iniciação científica e a realização deste mestrado, tendo sempre uma palavra positiva de conforto nas dificuldades.

À Profa. Flávia de Medeiros Aquino, pelas orientações preciosas que enriqueceram esse trabalho. Por ceder seu aluno de iniciação científica, Rinaldo Mendes, que foi crucial na execução de todo o trabalho, além do empenho em todas as etapas de construção do mesmo.

À minha família, avó Eurídice que tanto me deu força durante essa etapa importante da minha vida. Aos tios Lucas Vieira e Jerônimo Vieira pelos debates e dicas de como melhor conceber esta obra. E a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para esse momento.

Ao meu amor incondicional, Danielle Moraes Bezerra, por tudo que construímos até aqui, pela paciência do dia a dia, e por todo o empenho que me fez hoje ser uma pessoa melhor. Aos seus pais por sempre ter uma palavra de incentivo e motivação, os meus agradecimentos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A busca por alternativas energéticas se faz bastante presente no cenário atual do planeta. Uma solução em ascensão são as células a combustível, que têm como princípio a conversão de energia química, através da reação de oxidação do combustível, em energia elétrica. Entre os componentes principais destas células estão os eletrodos (cátodo e ânodo), o eletrólito, os interconectores e selantes. Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver materiais catódicos à base de cobaltita de cálcio dopada com óxido de cobre (CuO). Para tal, pós de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) foram obtidos utilizando o método dos precursores poliméricos (método Pechini) modificado pelo uso de gelatina comercial. Os pós como obtidos foram calcinados a 900 °C por 1 h e caracterizados por difratometria de raios X (DRX). Os parâmetros de rede foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração. A morfologia dos pós foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Filmes porosos foram depositados em ambas as faces de eletrólitos à base de céria, via serigrafia, e sinterizados a 950 °C por 2 h. A caracterização eletroquímica de células simétricas (cátodo/eletrólito/cátodo) foi realizada por espectroscopia de impedância entre 600 e 800 °C em atmosfera de ar. Os resultados de difração de raios X indicaram a obtenção de soluções sólidas  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  e até 2 % em volume de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como segunda fase. Os valores de parâmetro de rede para a fase  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  foram muito próximos aos reportados no padrão ICSD, confirmando a dopagem com íons Cu. A caracterização morfológica de pós revelou a formação de microplacas com formato irregular e aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A resistência específica de área foi otimizada para a composição  $\text{Ca}_{2,99}\text{Co}_4\text{Cu}_{0,01}\text{O}_9$ , atingindo 0,84  $\text{ohm.cm}^2$  a 800 °C em ar.

**Palavras-Chave:** Células a Combustível de Óxido Sólido; Cátodos; Gelatina; Impedância.

## ABSTRACT

The search for alternative energy sources becomes very present in the current world scenario. A solution on the rise are fuel cells, which have the principle chemical energy conversion through fuel oxidation reaction into electrical energy. Among the major components of these cells are the electrodes (cathode and anode), the electrolyte, the interconnectors and sealants. This work aimed to develop cathode materials based on calcium cobaltite doped with copper oxide (CuO). To this end, powders of composition  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) were obtained using the polymeric precursor method (Pechini method) modified with commercial gelatin. The as-prepared powders were calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h and characterized by X-ray diffractometry (XRD). The lattice parameters were determined by Rietveld refinement of the diffraction data. The powder morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Porous films were deposited on both faces of ceria based electrolytes, via screen printing, and sintered at  $950^\circ\text{C}$  for 2h. The electrochemical characterization of symmetric cell (cathode/electrolyte/cathode) was carried out by impedance spectroscopy between  $600$  and  $800^\circ\text{C}$  in air atmosphere. The results of X-ray diffraction indicated the obtainment of solid solutions  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  and up to 2 vol.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as a secondary phase. The values of lattice parameter were close to that reported in the ICSD standard, confirming the doping with Cu ions. The powders are comprised of microplates with an irregular shape measuring up to approximately  $2\ \mu\text{m}$  in diameter. The area specific resistance was optimized for the composition  $\text{Ca}_{2.99}\text{Co}_4\text{Cu}_{0.01}\text{O}_9$ , achieving  $0.84\ \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  at  $800^\circ\text{C}$  in air.

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

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Setores de consumo de energia global. (SAIDI; HAMMAMI, 2015).....	6
<b>Figura 2</b> - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível.(KAWAMOTO, 2008) ...	9
<b>Figura 3</b> – Dependência da densidade de corrente versus potencial de reação para ânodo e cátodo.(CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).....	12
<b>Figura 4</b> – Alguns tipos de células a combustível e seus processos de reação. (CCOS: célula a combustível de óxido sólido; CCCF: célula a combustível de carbonato fundido; CCAF: célula a combustível de ácido fosfórico; CCEMP: célula a combustível de eletrólito membrana polimérica; CCA: célula a combustível alcalina.). (FLORIO et al., 2004).....	13
<b>Figura 5</b> - Sistema de cogeração residencial baseado em SOFC mostrando a unidade SOFC (esquerda) e do tanque de água quente (direita). (WACHSMAN; SINGHAL, 2009).....	15
<b>Figura 6</b> - Microestrutura de uma seção transversal de uma célula a combustível de óxido sólido da Siemens Westinghouse. (SINGHAL, 2000).....	16
<b>Figura 7</b> - Estrutura perovskita.(AGUILAR-ARIAS, 2012).....	17
<b>Figura 8</b> – Esquema do contorno de tripla fase. (a) Cátodo (b) Ânodo. (ZUO et al., 2008) ..	19
<b>Figura 9</b> – (a) Visão clássica da reação de redução do oxigênio no cátodo e (b) mecanismo proposto. (ADLER; LANE; STEELE, 1996).....	25
<b>Figura 10</b> – Esquema proposto para a redução do oxigênio em um condutor misto. (MAGUIRE et al., 2000).....	26
<b>Figura 11</b> – (a) estrutura perovskita do tipo $ABO_3$ (b) transporte iônico do oxigênio ao longo da estrutura cristalina. (ADLER, 2004).....	27
<b>Figura 12</b> – desenho esquemático dos defeitos Schottky e Frenkel na estrutura cristalina. (CALLISTER, 2007) .....	28
<b>Figura 13</b> - Imagem transversal da pastilha após tratamento térmico a 750 °C por 3 dias por microscopia eletrônica de varredura. (BELARDI et al., 2008). .....	29
<b>Figura 14</b> - Classificação dos cátodos de SOFC: (a) cátodos de única fase; (b) cátodos de duas fases ou compósito, (c) cátodos condutores mistos. (XU et al., 2005).....	31
<b>Figura 15</b> – Estrutura cristalina da cobaltitas de cálcio. (MIYAZAKI, 2004). .....	32
<b>Figura 16</b> – Diagrama de fase do sistema Ca-Co-O em ar. (SEDMIDUBSKÝ et al., 2012)..	33
<b>Figura 17</b> - A estrutura cristalina de $Ca_3Co_4O_9$ mostrando o bloco $Ca_2CoO_3$ (Subsistema 1) e camada $CoO_2$ (Subsistema 2) com $b_1$ incomensuráveis e eixos $b_2$ rotulada. (ABDELLAHI; BAHMANPOUR; BAHMANPOUR, 2014).....	36

<b>Figura 18</b> - Esquema das reações que ocorrem durante a síntese pelo método Pechini. (MARTÍNEZ, 2013) .....	39
<b>Figura 19</b> - Interações das ligações de hidrogênio na gelatina (a) e entre a gelatina e moléculas de água. (DUCONSEILLE et al., 2014).....	41
<b>Figura 20</b> - Estado amorfo (a), semicristalino (b) e cristalino (c) do filme de gelatina. (HARRINGTON; RAO, 1964).....	41
<b>Figura 21</b> - Esquema do processo de Screen-Printing. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015) .....	43
<b>Figura 22</b> - Imagem óptica de uma malha de aço para um eletrodo de trabalho (a) e um contra eletrodo (b). (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015) .....	44
<b>Figura 23</b> - Esquema da abertura da malha. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015) .....	45
<b>Figura 24</b> - Esquema do movimento do rodo no ciclo de impressão e o efeito do atrito no tamanho do “rodo”. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015).....	47
<b>Figura 25</b> - Ângulos do rodo e seus efeitos sobre a serigrafia. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015).....	48
<b>Figura 26</b> - Representação do processo de cura sobre o substrato e em camadas de condução. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015) .....	49
<b>Figura 27</b> - Esquema de um diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos. (GROSSO, 2012) .....	51
<b>Figura 28</b> - Espectros de impedância para cobaltitas de cálcio. (SAMSON et al., 2011) .....	53
<b>Figura 29</b> - Curvas de Arrhenius de cobaltitas de cálcio. (SAMSON et al., 2011).....	54
<b>Figura 30</b> – Esquema da obtenção dos pós utilizando o método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial. ....	56
<b>Figura 31</b> – (a) tela serigráfica usada na deposição dos filmes; (b) células simétricas (cátodo/eletrolito/cátodo) obtidas após serigrafia e sinterização de eletrodos em substratos de céria dopada com gadolína. ....	58
<b>Figura 32</b> - Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância. ....	59
<b>Figura 33</b> – Padrões de difração de raios X de pós calcinados a 900 °C.....	61
<b>Figura 34</b> – Difractogramas observado, calculado e residual obtidos para o pó de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $\text{CaCoO}$ ) calcinado a 900 °C. ....	62
<b>Figura 35</b> – Micrografia do pó de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x = 0$ ). ....	63
<b>Figura 36</b> – Micrografia do pó de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ( $x = 0,2$ ). ....	64
<b>Figura 37</b> - Micrografias das interfaces cátodo/substrato para cátodos de composição $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x = 0$ , superior) e ( $x = 0,1$ , inferior) .....	65

**Figura 38** – Espectro de impedância de células simétricas de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0, 0,05$  e  $0,1$ ) como cátodo em ar sintético: (a) 600 °C, (b) 700 °C e (c) 800 °C..... 67

**Figura 39** - Gráfico de Arrhenius da resistência específica por área (ASR) em função da temperatura e a energia de ativação do catodo  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  calculada entre 600 e 800 °C.  
..... 69

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Consumo de energia mundial por grupos de países, 2010-2040 (quadrilhões de Btu).(FARIAS; SELMITTO, 2011).....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2 – Tipos de células a combustível e suas aplicações. (LARMINIE; DICKS, 2001)...</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 3 – Principais materiais utilizados para produção de cátodo para células a combustível de óxido sólido. (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4 – Principais materiais de ânodo.(NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).....</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 5 – Principais famílias de eletrólitos sólidos utilizados em células a combustível. ....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 6 - Dopantes mais utilizados no C349. (BUTT et al., 2014; DELORME et al., 2011; LI; LI, 2011; NAN et al., 2002; PARK; NAM, 2011; PRASOETSOPHA et al., 2014; SOTELO et al., 2015).....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 7 - Capacidade dos três principais materiais na aplicação como malhas da tela. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015).....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 8 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos, procedência e pureza.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 9 - Parâmetros cristalográficos, quantificação volumétrica de fases e índices de refinamento para as composições em estudo. ....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 10 – Resistências de polarização normalizadas e energias de ativação das amostras de <math>Ca_{3-x}Cu_xCo_4O_9</math>. ....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 11 - Comparativo do desempenho eletroquímico (ASR medida a 700 °C em ar) de diversos cátodos à base de cobaltita de cálcio. ....</i>	<i>70</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	4
<b>2.1. PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL</b>	4
<b>2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL</b>	7
2.2.1. Panorama geral	7
2.2.2. Fundamentos das Células a Combustível	8
2.2.3. Classificação	12
<b>2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO</b>	13
2.3.1. Materiais Utilizados nas SOFCs	15
<b>2.4. DESENVOLVIMENTO DOS CÁTODOS PARA AS SOFCs</b>	23
2.4.1. Princípios Fundamentais	24
2.4.2. Estrutura e Propriedades das Perovskitas	26
2.4.3. Desenvolvimento e Pesquisas em Materiais para Cátodos	28
<b>2.5. COBALTITA</b>	31
2.5.1. Dopagem e Co-Dopagem da Cobaltita de Cálcio	35
2.5.2. Síntese de Pós	37
2.5.3. Método dos Precursores poliméricos na obtenção de óxidos cerâmicos	38
2.5.4. Método dos precursores poliméricos modificado com gelatina	39
<b>2.6. SCREEN-PRINTING</b>	42
2.6.1. Equipamentos Utilizados no Processo	43
<b>2.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA</b>	50
2.7.1. Aplicação da Espectroscopia de Impedância na Cobaltita de Cálcio	53
<b>3. METODOLOGIA</b>	55
3.1. Obtenção dos Pós	55
3.2. Caracterização dos Pós	57
3.3. Obtenção dos Filmes de cobaltita de cálcio por serigrafia	57
3.4. Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância	58
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	60
4.1. Caracterização estrutural por difratometria de Raios X	60
4.2. Caracterização Morfológica de pós e eletrodos	62
4.3. Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância	66
<b>5. CONCLUSÃO</b>	71
<b>REFERÊNCIAS</b>	72

## 1. INTRODUÇÃO

A energia sempre foi um dos componentes primordiais para o desenvolvimento da humanidade. No início das civilizações, o consumo energético era praticamente nulo e as matérias-primas eram totalmente renováveis. Com o passar do tempo, o crescimento populacional impulsionou uma mudança drástica nas necessidades energéticas (PACHECO, 2006) (MENEZES; PINTO, 2006).

O desenvolvimento acelerado das indústrias gerou uma forte dependência das fontes não renováveis e o aumento da emissão de gases poluentes (KONTOROVICH; EPOV; EDER, 2014) (VICHÍ; MANSOR, 2009) (BOSE, 2012). Devido o panorama de desequilíbrio entre consumo/exploração de energia, aliado à escassez do petróleo e aos impactos ambientais, um novo modelo sustentável de produção energética vem ganhando força nas últimas décadas. Diversos estudos científicos direcionados a esse modelo têm como principal fundamento o desenvolvimento de processos que utilizem energias alternativas e renováveis (PACHECO, 2006) (KONTOROVICH; EPOV; EDER, 2014). Neste contexto, os dispositivos de conversão de energia (conversores) têm se destacado, sobretudo pela grande versatilidade de aplicações, desde domésticas a industriais (BAÑOS et al., 2011; BOSE, 2006; CHAKRABORTY, 2011; CHAKRABORTY; KRAMER; KROPOSKI, 2009; KROPOSKI et al., 2010; WANG; LISERRE; BLAABJERG, 2013). Embora ainda exista um alto custo associado à conversão de energia em conversores como células a combustível e termoeletrônicos (MAHATO et al., 2015) (CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013) (NOUDEM et al., 2008), os avanços na ciência e engenharia de materiais têm contribuído para reduzir o preço da geração de energia nestes sistemas e otimizar a microestrutura a fim de aumentar a eficiência destes materiais.

Nos últimos 20 anos, as pesquisas em um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*), têm aumentado consideravelmente. O crescente interesse por este tipo de tecnologia é justificado pela elevada eficiência energética das SOFCs em comparação a outros sistemas de produção de energia. As eficiências elétricas obtidas por esses dispositivos estão em torno de 45 a 60%. A energia térmica gerada pode ser aproveitada para fazer funcionar uma turbina e a eficiência teórica total (elétrica e térmica) pode chegar a 85% (MENZLER et al., 2010). A

temperatura de operação de uma SOFC se situa entre as mais elevadas dentre todos os tipos de células a combustível, tipicamente entre 500 e 1000 °C. As altas temperaturas de operação conferem à SOFC uma série de características, tais como eliminação do uso de metais catalíticos preciosos, flexibilidade de combustível e possibilidade de reforma interna, reduzindo o custo associado com o uso de um sistema de reforma adicional (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

A unidade básica de uma SOFC, conhecida como célula unitária, consiste essencialmente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso. Os íons  $O^{2-}$  provenientes da reação de redução do oxigênio no catodo migram através do eletrólito denso até a estrutura porosa do anodo. Chegando ao anodo, os íons  $O^{2-}$  promovem a reação de oxidação do combustível. Os produtos dessa reação são, corrente elétrica e água. Tecnicamente, a concepção de uma SOFC encontra algumas limitações quanto à seleção e ao processamento de materiais, nomeadamente com relação a eletrólitos e eletrodos. Durante sua operação, a SOFC apresenta perdas energéticas relativas à cinética de reação dos eletrodos e à resistência ôhmica do eletrólito. Nenhum destes efeitos pode ser eliminado, entretanto podem ser minimizados pela escolha apropriada de materiais, geometrias e condições de operação. No caso do eletrólito, as perdas ôhmicas podem ser reduzidas diminuindo sua espessura e/ou adotando materiais com maior condutividade iônica (SINGAL, 2004).

Células convencionais com eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) necessitam operar a altas temperaturas (~ 1000 °C) a fim de manter a resistência específica por área destes eletrólitos em níveis aceitáveis. Como as altas temperaturas de operação estão associadas a problemas relacionados à degradação de materiais e elevados custos de fabricação, nos últimos anos, grande parte dos esforços de pesquisa têm se concentrado em reduzir a temperatura de operação das SOFCs para a faixa entre 600 e 800 °C, ou até mesmo para temperaturas próximas de 500 °C. Embora a redução da temperatura de operação minimize os custos com materiais e processos de fabricação, ela também favorece o aumento na resistência do eletrólito e diminui as taxas das reações eletrocatalíticas dos eletrodos. Estes fatores resultam em redução da tensão e potência de saída da célula. Materiais a base de cobaltita de cálcio ( $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ ), têm sido propostos como cátodos para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC, Intermediate Temperature SOFC).

Esse composto “desajustado” é muito conhecido pela sua aplicação em materiais termoelétricos (LI et al., 1999) (LIMELETTE et al., 2005) no qual possui boas propriedades como, uma alta figura de mérito  $ZT$  ( $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$ , onde,  $S$  é o coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a condutividade térmica) com ótima condutividade elétrica ( $> 100$  S/cm, temperatura ambiente) reportada na literatura (LIN et al., 2007). Sua estrutura é composta por camadas intercaladas de  $[\text{CoO}_2]$  e  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$  com estruturas do tipo  $[\text{CdI}_2]$  e “sal-rocha” distorcido, respectivamente, onde a última possui deficiência em oxigênio (NAGASAWA et al., 2009). A partir das particularidades observadas nas camadas  $[\text{CoO}_2]$  {ex.: camadas similares em supercondutores de hidratos de sódio-cobalto (TAKADA; SAKURAI; TAKAYAMA-MUROMACHI, 2003)} a eletrônica nas camadas de transporte é bastante eficiente e principal responsável pelas propriedades eletrônicas do C349. A partir disso, o C349 pode ser considerado um material em potencial para dispositivos eletrônicos que utilizam transporte de  $\text{O}^{2-}$  (NAGASAWA et al., 2009). Essas características o torna um material em potencial para ser aplicado como cátodo de uma SOFC.

O desenvolvimento de cátodos eficientes para aplicação em SOFCs de alto desempenho abrange muitos aspectos da Ciência e Engenharia de Materiais, incluindo síntese química, processamento cerâmico, propriedades mecânicas, caracterização elétrica e técnicas microscópicas de caracterização de materiais. Estes estudos são motivados pelo fato de que o desempenho dos cátodos depende da interação de um grande número de fatores, incluindo as propriedades elétricas, a porosidade, a aderência com os materiais de eletrólito e o nível de impurezas presente.

Dentro desse contexto, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver cátodos à base de cobaltita de cálcio puro e dopado com CuO, via método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina.

### 1.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os efeitos da dopagem com CuO na estrutura e morfologia de pós de cobaltita de cálcio ( $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0,2$ );

- Avaliar o efeito da dopagem com CuO na microestrutura e nas propriedades eletroquímicas (reação de redução de oxigênio) de eletrodos obtidos por serigrafia.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL**

No mundo moderno, a energia, essencial para o desenvolvimento social e econômico, tem estreita relação com a qualidade de vida das pessoas. A energia é definida como a habilidade de realizar trabalho e pode ser encontrada em diferentes formas, química, elétrica, térmica, mecânica, gravitacional, nuclear e etc. Além disso, ela possui a capacidade de ser armazenada, convertida ou amplificada, dependendo da sua utilização (BILGEN, 2014) (FARIAS; SELLITTO, 2011).

A princípio, as formas primitivas de obtenção de energia eram endossomáticas, ou seja, advinda através de cadeias ecológicas, a exemplo do sol como fonte primária para os processos de conversão. Com o advento da revolução industrial, novas formas de geração de energia tornaram-se necessárias para atender à crescente demanda energética. Com o surgimento dos equipamentos movidos a vapor, os combustíveis fósseis assumiram uma posição de destaque na matriz energética mundial (FARIAS; SELLITTO, 2011) (PERES et al., 2003).

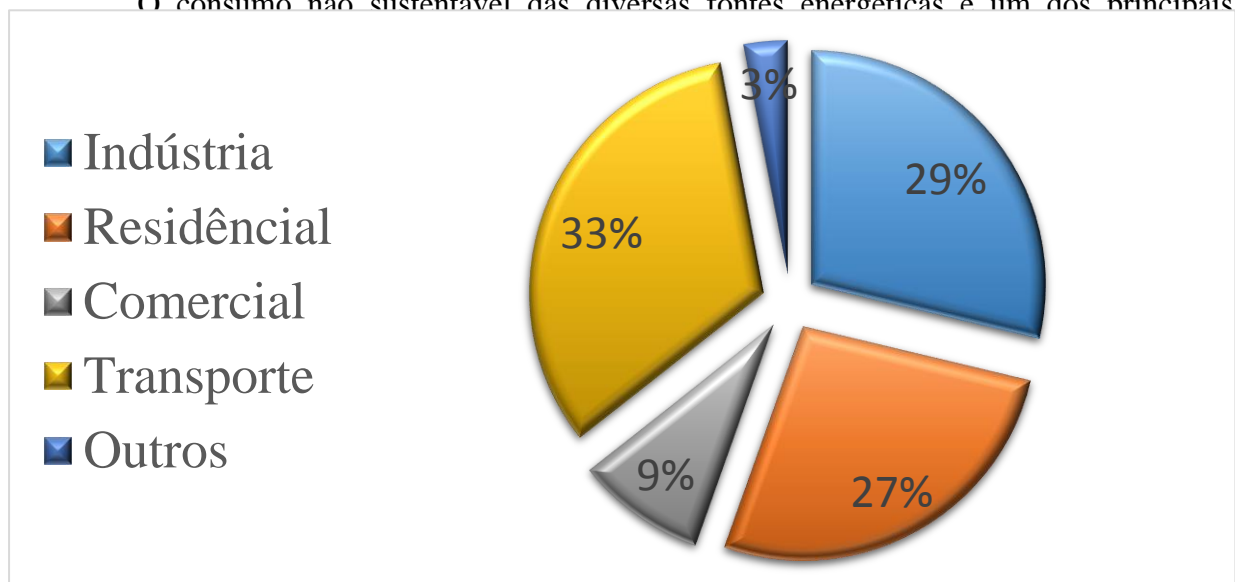
O petróleo surgiu como uma alternativa de grande potencial energético e acabou tornando-se rapidamente uma das matérias-primas mais cobiçadas em todo o mundo. Em 1859, Edwin Drake deu o pontapé inicial para a descoberta da exploração do petróleo em profundidades superiores a 100 metros, já que antes só era aproveitada a porção que emergia na superfície, viabilizando a industrialização do petróleo (FARIAS; SELLITTO, 2011). Na década de 1990, com a explosão do mercado automotivo devido o surgimento de novos modelos da Ford, a utilização da gasolina supera a utilização do querosene, fazendo com que surgissem novas formas de beneficiamento do petróleo. Em 1930 surge a indústria

petroquímica e com ela diversos outros subprodutos do petróleo, o tornando cada vez mais forte no mercado mundial.

A disputa pelo mercado de petróleo passou a gerar conflitos intensos, principalmente no Oriente Médio, detentor de grandes reservas, além de gerar impactos severos ao meio ambiente devido a sua exploração (BILGEN, 2014; FARIAS; SELBITTO, 2011; PERES et al., 2003; SAIDI; HAMMAMI, 2015). Segundo Farias e Sellito (2011), as atividades de exploração podem contaminar o meio ambiente com gases tóxicos, vazamento de solventes orgânicos, emissão de calor e afetar a fauna e a flora dos ecossistemas, ocasionando alguns dos maiores desastres ambientais já causados pela ação do homem.

Assim com o petróleo, a energia elétrica mudou as características de produção e desenvolvimento das civilizações. Ela é uma fonte de energia secundária, obtida a partir de diferentes formas de energias primárias, capaz de entregar aos usuários finais, energia através de extensas redes de distribuição (SAIDI; HAMMAMI, 2015). A matriz energética de geração de energia elétrica de cada país varia de acordo com diversos fatores como, disponibilidade de recursos, interesses comerciais, domínio de tecnologias e a preservação do meio ambiente (FARIAS; SELBITTO, 2011). Porém, os níveis de consumo em todo planeta vem trazendo intensas mudanças nessas matrizes.

O consumo não sustentável das diversas fontes energéticas é um dos principais



**Figura 1** - Setores de consumo de energia global. (SAIDI; HAMMAMI, 2015)

O aumento da demanda energética com a globalização traz uma perspectiva futura incerta, já que o esgotamento das principais fontes, não renováveis, é provável de ocorrer no atual ritmo de crescimento populacional. Por comparação, em 1990 o consumo energético mundial era de aproximadamente 1 bilhão de gigawatts e em 2011 este valor atingiu cerca de 10 bilhões de gigawatts (FARIAS; SELITTO, 2011) (AKHMAT et al., 2014). A Tabela 1 apresenta o consumo de energia mundial e as perspectivas de consumo para as próximas décadas.

**Tabela 1** - Consumo de energia mundial por grupos de países, 2010-2040 (quadrilhões de Btu).(FARIAS; SELITTO, 2011).

Região	2010	2015	2020	2025	2030	2035	2040	Média da variação percentual anual
<b>OCDE</b>	<b>242</b>	<b>244</b>	<b>255</b>	<b>263</b>	<b>269</b>	<b>276</b>	<b>285</b>	<b>0,5</b>
Américas	120	121	126	130	133	137	144	0,6
Europa	82	82	85	89	91	93	95	0,5
Ásia	40	41	43	44	45	46	46	0,5
<b>Não-OCDE</b>	<b>282</b>	<b>328</b>	<b>375</b>	<b>418</b>	<b>460</b>	<b>501</b>	<b>535</b>	<b>2,2</b>
Europa e Eurásia	47	50	53	57	61	65	67	1,2
Ásia	159	194	230	262	290	317	337	2,5
Meio Oeste	28	33	37	39	43	46	49	1,9
África	19	20	22	24	27	31	35	2,1
América Central e do Sul	29	31	33	35	39	42	47	1,6
<b>Mundo</b>	<b>524</b>	<b>572</b>	<b>630</b>	<b>680</b>	<b>729</b>	<b>777</b>	<b>820</b>	<b>1,5</b>

\*OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

Os indicadores de consumo de energia no próximo século mostram uma grande vertente problemática caso não haja nenhuma interferência no modelo de produção e nas matrizes energéticas. O processo de aceleração do consumo energético traz impactos consideráveis para o meio ambiente, com destaque para as mudanças climáticas decorrentes do efeito estufa (NEJAT et al., 2015).

Diante deste cenário, as organizações mundiais perceberam que a chave para evitar uma futura crise energética e minimizar os danos ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis é ampliar a matriz energética com energias alternativas e renováveis (AKHMAT et al., 2014; NEJAT et al., 2015; SAIDI; HAMMAMI, 2015). Destacam-se os processos de geração de energia a partir de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, a biomassa; a energia da força dos ventos, eólica; a energia derivada da captação luz solar, energia solar, e os processos de conversão de energia em dispositivos termoelétricos e eletroquímicos (células a combustível) (FIELD; CAMPBELL; LOBELL, 2008) (PENA; CLARE; ASHER, 1996) (ABHAT, 1983) (NAGASAWA et al., 2009) (SINGAL, 2004).

## **2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

### **2.2.1. Panorama geral**

Uma das alternativas para o problema discutido anteriormente, é buscar formas de geração de energia que cause o mínimo de impactos ambientais possíveis. Dentre elas, as células a combustível vêm ganhando espaço na comunidade científica, mesmo não sendo esta uma invenção tão recente. São conversores de energia, que tem como produto das reações, em geral, água, a corrente elétrica e calor (que também pode ser reaproveitadas em subprocessos de geração de energia e etc.).

Datada em meados do século 19, os primeiros passos da criação desse sistema de conversão foram dados pelo Reverendo William Cecil (1792-1882), com a descoberta da utilização do hidrogênio como combustível (ARMSTRONG, 1996). Por volta de 1839, Sir William Grove apresentou a primeira proposta de uma célula a combustível, porém, quem descobriu o princípio de funcionamento foi Christian Friederich Schonbëin (1829-1868), professor que trabalhava com o Grove (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).

Embora, a célula a combustível seja um sistema de conversão de energia elétrica conhecida há muito tempo pelo homem (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001), o desenvolvimento para a aplicação dessa tecnologia se arrastou durante quase um século. Um dos principais problemas para esse avanço foi e ainda é a fonte de energia primária, no caso, o combustível de hidrogênio. Isso se dá pelo fato de que o combustível de hidrogênio possui muitas restrições para sua produção, além do custo associado, o que tornava o uso nos conversores pouco viável.

Nas últimas décadas o desenvolvimento de novas classificações de células a combustível vem expandindo o horizonte para novas possibilidades de se produzir energia através desses conversores. O grande foco das pesquisas é aumentar a eficiência energética para que suas aplicações se tornem cada vez mais relevantes no panorama mundial dos sistemas de fornecimento de energia. Como toda e qualquer tecnologia “recente” vem se buscando a melhor forma de se obter um sistema com um custo benefício equivalente aos sistemas atuais e tradicionais.

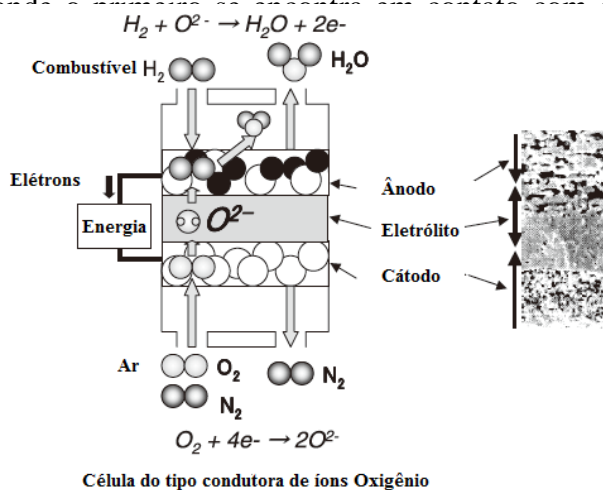
As principais linhas de pesquisa no mundo trabalham em duas vertentes primordiais, a seleção dos materiais para a fabricação dos componentes da célula e combustíveis alternativos mais baratos, com boa eficiência e que geram baixo impacto ambiental. A investigação dos processos que ocorrem durante a conversão também é de fundamental importância para nortear a busca pela solução desses entraves, já que as propriedades dos materiais envolvidos devem ser compatíveis com a aplicação.

### **2.2.2. Fundamentos das Células a Combustível**

O conceito universal para se compreender basicamente o que é uma célula a combustível, é que são conversores eletroquímicos, no qual são conhecidas como células galvânicas, que transforma a energia livre das reações químicas em energia elétrica (Corrente elétrica) (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001; EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; FLORIO et al., 2004) . Diferentemente das células convencionais, no qual sua vida útil é delimitada pelo consumo dos eletrodos ou o seu desempenho é reduzido pelo acúmulo de produtos, as células a combustível permanecem em funcionamento à medida que o

combustível é alimentado externamente sem comprometimento a princípio da sua eficácia (KAWAMOTO, 2008). Seus componentes básicos são o eletrólito, os eletrodos, interconectores e selantes.

A Figura 2 apresenta de maneira esquemática o funcionamento de uma célula a combustível. O cátodo e o ânodo são eletrodos de difusão gasosa (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000), cada um com suas próprias concentrações de reagentes e produtos. O gás oxidante, neste caso, geralmente o oxigênio, é fornecido ao cátodo, e o combustível, onde são separados por um divisor de membrana, geralmente de polímero, que geralmente contém o eletrólito. Segundo Kawamoto (2008), a corrente elétrica é gerada a partir dos elétrons livres e difundidos através do circuito externo (CARRETTE; STIMMEL, 2004). A reação no ânodo é a oxidação do combustível, e a reação no cátodo é a redução do oxigênio. A energia é gerada a partir da combinação das reações químicas. A corrente é do tipo contínua e ela também promove o aumento da redução.



**Figura 2** - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível.(KAWAMOTO, 2008)

Para essa conversão são utilizados combustíveis químicos que promovem a reação eletroquímica nos eletrodos, como o hidrogênio, álcoois (Etanol, metanol e etc.), biocombustíveis e etc (FLORIO et al., 2004). Outro componente importante é o gás oxigênio, utilizados nos principais tipos de células utilizadas, que fornece os íons para a reação eletroquímica. A energia livre envolvida nas reações químicas para uma certa voltagem na célula é dada por:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (\text{Eq. 1})$$

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação

$F$  = constante de Faraday

$\Delta E$  = voltagem da célula para equilíbrio termodinâmico na ausência de um fluxo de corrente.

Essa voltagem de equilíbrio relaciona a diferença dos potenciais de equilíbrio do cátodo e do ânodo, no qual são determinados de acordo com a reação eletroquímica (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001). A relação é observada na Eq. 2 a seguir.

$$\Delta E = E_c - E_a \quad (\text{Eq. 2})$$

As células a combustível, como por exemplo as de óxido sólido (SOFC), é tratada termodinamicamente como um sistema eletroquímico reversível, como isso as estimativas das correntes geradas e do rendimento são baseadas na equação de Nernst (Eq. 3), onde apenas se é aplicada a estes tipos de sistemas (SINGAL, 2004). A tensão nas células pode variar substancialmente para valores inferiores ao especulado termodinamicamente, devido aos potenciais de formação mista e outros processos associados (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001; FLORIO et al., 2004) (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

$$\Delta E = \Delta E_0 - \frac{RT}{nF} \log Q \quad (\text{Eq. 3})$$

3)

Onde:  $R$  = constante de universal dos gases;

$Q$  = quociente reacional das espécies envolvidas;

$T$  = temperatura.

Segundo Carrete, *et al.* (2001), o trabalho elétrico produzido pela célula é caracterizado pelo desvio da tensão do circuito aberto e o desvio do valor de equilíbrio é conhecido como sobrepotencial ( $\eta$ ), onde estes desvios podem ser explicados devido a taxa finita de reação nos eletrodos. Para uma reação de redox, a densidade de corrente ( $J$ ) é dada pela equação de Butler-Volmer (Eq. 4):

$$J = J_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha_A F \eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{\alpha_C F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:  $J_0$  = densidade de troca de corrente;

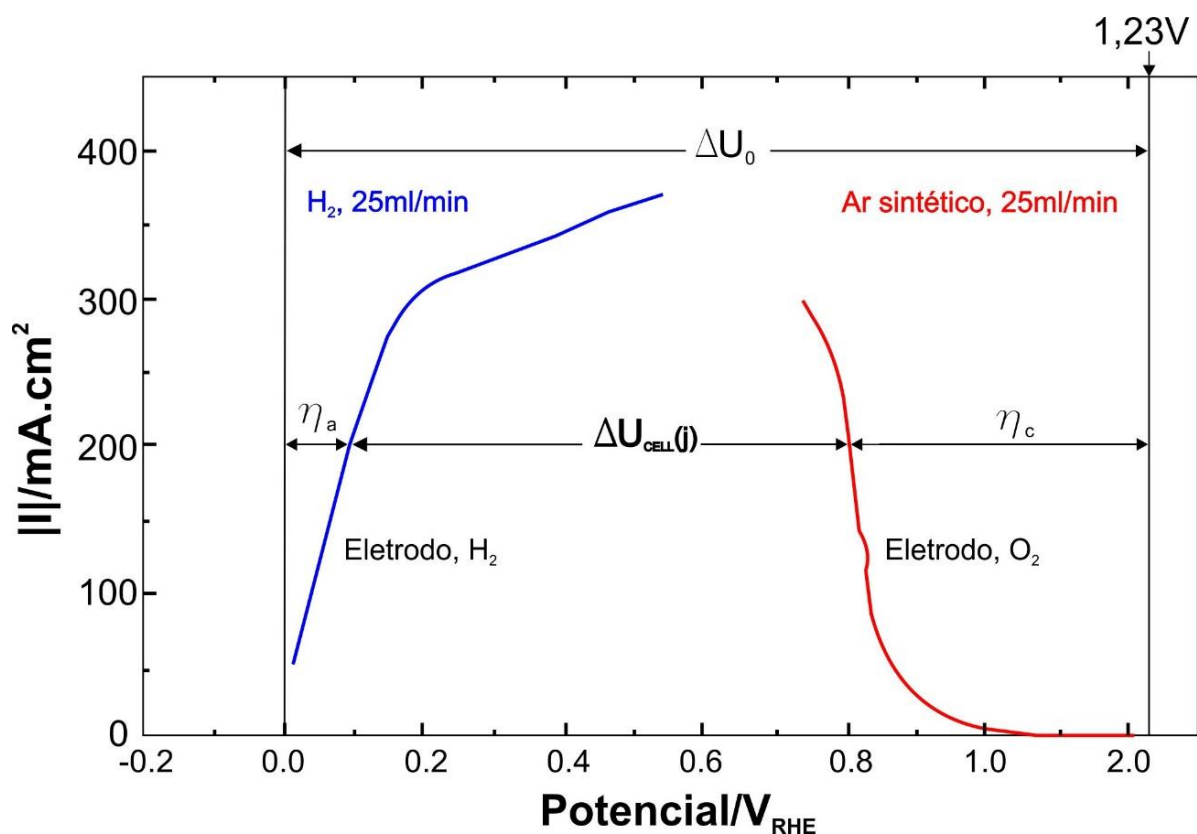
$\alpha_A$  = coeficiente de transferência para o ânodo;

$\alpha_C$  = coeficiente de transferência para o cátodo.

Como todo sistema real, existem perdas de potencial e um dos grandes fatores limitantes das células a combustível é os impedimentos de transferência de massa. A Figura 3 apresenta a relação entre a densidade de corrente versus o sobrepotencial de ambos os eletrodos. A partir do diagrama podemos observar que, com o eletrólito ácido, as perdas de sobrepotencial são bem maiores no cátodo devido à cinética de reação da redução de oxigênio ser mais lenta quando comparada com a oxidação do hidrogênio (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000). Os sobrepotenciais do cátodo e ânodo estão representados através das Eq. 5 e 6.

$$\eta_c = U_c(j) - U_{c,0} \quad \text{com } \eta_c < 0 \quad (\text{redução do oxigênio}) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\eta_a = U_a(j) - U_{a,0} \quad \text{com } \eta_a > 0 \quad (\text{oxidação do hidrogênio}) \quad (\text{Eq. 6})$$



**Figura 3** – Dependência da densidade de corrente versus potencial de reação para ânodo e cátodo. (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001)

### 2.2.3. Classificação

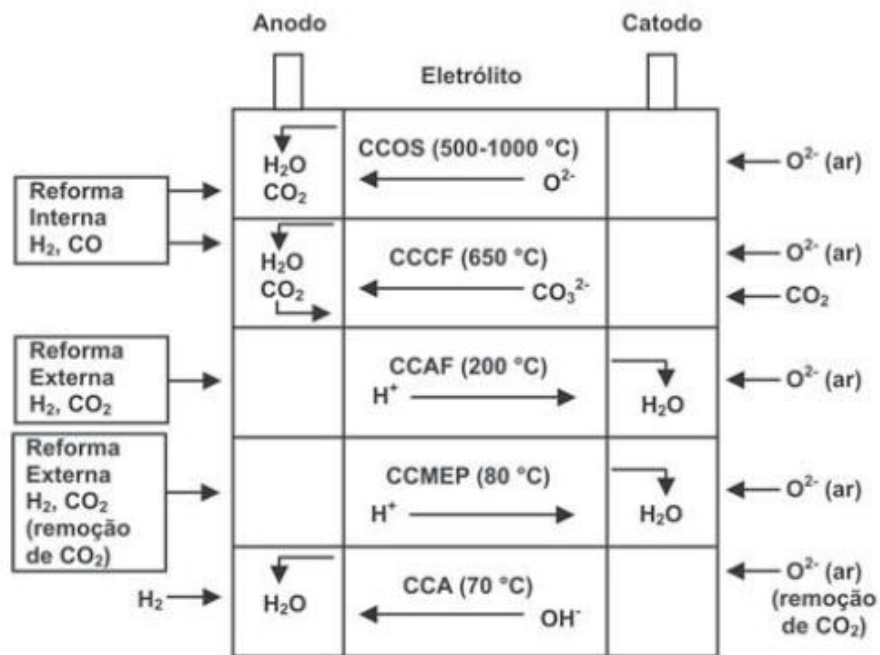
Muitas derivações de células a combustível são encontradas e geralmente sua classificação se dá pelas características dos eletrólitos. Os diferentes tipos de células têm como finalidade suprir alguns problemas encontrados no funcionamento das mesmas, como por exemplo a temperatura de operação, baixa taxa de reação e etc (LARMINIE; DICKS, 2001). Além disso, a escolha dentre os variados tipos vai de acordo com a respectiva aplicação que se deseja. A Tabela 2 apresenta os 5 principais tipos de células a combustível e suas respectivas aplicações.

**Tabela 2** – Tipos de células a combustível e suas aplicações. (LARMINIE; DICKS, 2001)

Tipo de Célula a combustível	Eletrólito (íon)	Temperatura de operação	Aplicação
<b>Alcalina</b>	KOH (OH <sup>-</sup> )	50-200°C	Utilizado em veículos espaciais, por exemplo, Apollo, Shuttle. Os veículos e aplicações móveis, e para sistemas de mais baixa co-geração de energia
<b>Trocadoras de prótons</b>	Polímero: Nafion® (H <sup>+</sup> )	30-100°C	Um grande número de sistemas de co-geração de 200 kW. Indicado para sistemas de cogeração em média e grande escala, até a capacidade MW
<b>Ácido Fosfórico</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sup>+</sup> )	~220°C	
<b>Carbonato fundido</b>	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )	~650°C	
<b>Óxido Sólido</b>	CGO (O <sup>-2</sup> )	500-1000°C	Apropriado para todos

os tamanhos de  
sistemas de cogeração,  
2kW para multi-MW.

de seu  $\epsilon$   
de íon  
principa  
combus  
conduçã



aracterística  
íon e o tipo  
anterior, os  
oxidação do  
a direção de

**Figura 4** – Alguns tipos de células a combustível e seus processos de reação. (CCOS: célula a combustível de óxido sólido; CCCF: célula a combustível de carbonato fundido; CCAF: célula a combustível de ácido fosfórico; CCMEP: célula a combustível de eletrólito membrana polimérica; CCA: célula a combustível alcalina.). (FLORIO et al., 2004)

### 2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

O desenvolvimento desse tipo de célula a combustível só foi datado cerca de 60 anos após os princípios das células a combustível serem reportados por *Willian Robert Grove*, com a descoberta dos eletrólitos de óxido sólido por *Walther Hermann Nerst*, em 1899 (VARGAS, 2012). Nos últimos anos, houve um crescimento mundial na busca pela conversão de energia nestes tipos de células (WACHSMAN; SINGHAL, 2009). Esse crescimento pode ser explicado pelo grande apelo para a sustentabilidade industrial, que tem concentrado muitos esforços na busca por formas de energia limpa.

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) oferece uma tecnologia de baixa poluição para gerar eletricidade eletroquimicamente e com alta eficiência (SINGHAL, 2007). Sua eficiência gira em torno de 45 a 50%, podendo chegar a mais de 80% nos sistemas de co-geração de energia. Além do seu alto desempenho, quando comparada a outros tipos de células a combustível, a SOFC apresenta tolerância ao monóxido de carbono, o que viabiliza a utilização de combustíveis como os hidrocarbonetos (AGUILAR-ARIAS, 2012). Segundo Singhal (2007), as SOFCs oferecem muitas vantagens sobre os sistemas de conversão de energia tradicionais, incluindo alta eficiência, confiabilidade, modularidade, capacidade de adaptação de combustível e níveis muito baixos de emissões de NOx e SOx.

O arranjo da célula é constituído por dois eletrodos porosos, onde o cátodo vai estar em contato com um gás oxidante e o ânodo com um gás combustível, e um eletrólito denso. Os materiais para os componentes de uma SOFC são selecionados com base nas suas propriedades de condução elétrica; compatibilidade química; estabilidade estrutural a altas temperaturas e durante a fabricação da célula e expansão térmica semelhante entre os diferentes componentes (SINGHAL, 2007). O eletrólito denso é um óxido cerâmico inorgânico e por essa natureza opera em elevadas temperaturas, tipicamente entre 500 e 1000°C (LAPA, 2008).

As aplicações das células a combustível de óxido sólido de maior desenvolvimento são aquelas para unidades estacionárias destinadas à produção de algumas dezenas de kW de potência elétrica (VARGAS, 2012). Tais unidades estacionárias são utilizadas principalmente em hospitais, condomínios residenciais, construções comerciais e etc. Devido a sua temperatura de operação ser alta, o processo gera um grande volume de vapor decorrente do calor liberado, que pode ser reaproveitado também no processo de geração de energia em

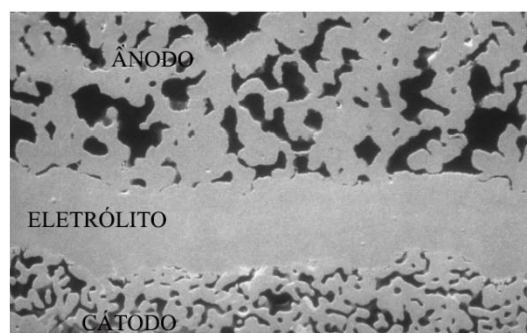
turbinas a gás (co) 80% (FLORIO et al., 2004; SINGHAL, 2000).



**Figura 5** - Sistema de cogeração residencial baseado em SOFC mostrando a unidade SOFC (esquerda) e do tanque de água quente (direita). (WACHSMAN; SINGHAL, 2009)

### 2.3.1. Materiais Utilizados nas SOFCs

Assim como as demais células a combustível, as SOFCs também são compostas por quatro unidades básicas: o eletrodo em contato com o ar (cátodo), o eletrodo em contato com o combustível (ânodo), o eletrólito, o interconector e selante (VARGAS, 2012). Em geral, estes componentes necessitam de alguns pré-requisitos como foi dito anteriormente, bem como ter uma boa resistência mecânica, baixo custo e facilidade de fabricação (LAPA, 2008) (SINGHAL, 2000). A Figura 6 mostra uma parte real de uma célula a combustível de óxido sólido. Observa-se que os dois eletrodos são porosos e o eletrólito extremamente denso, características que serão detalhadas mais adiante.



**Figura 6** - Microestrutura de uma seção transversal de uma célula a combustível de óxido sólido da Siemens Westinghouse. (SINGHAL, 2000)

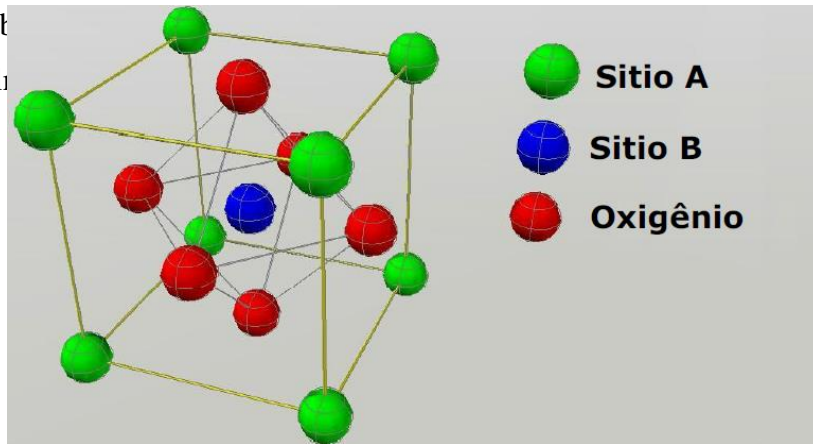
Antes de falar a respeito dos materiais que são utilizados nos principais componentes das SOFCs, é importante compreender alguns processos e mecanismos básicos que ocorrem em cada um destes, isso facilitará o entendimento da escolha do tipo de material, suas propriedades e características.

No cátodo, ocorre a redução do gás oxidante, um processo caracterizado pela formação de íons oxigênio e consumo de elétrons (AGUILAR-ARIAS, 2012; HAILE, 2003; WACHSMAN; SINGHAL, 2009). Nesse processo, as moléculas de oxigênio são adsorvidas, dissociadas e reduzidas na superfície e em todo o volume do cátodo, transformando-se em espécies iônicas que serão posteriormente conduzidas através do eletrólito denso até o ânodo, onde irão promover a oxidação do combustível (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; MALIC et al., 2012). Por isso, a porosidade é uma das propriedades mais importantes para os materiais de eletrodo (cátodo e ânodo), que devem ter permeabilidade (porosidade interconectada) suficiente para permitir o fácil transporte dos gases reagentes e seus subprodutos (LARMINIE; DICKS, 2001).

Segundo Nascimento & Mohallem (2009), o comportamento dos materiais que constituem o cátodo é muito dependente da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e processos de deposição. Em células que operam a baixas temperaturas, esse eletrodo é frequentemente uma resistência limitante por causa do seu elevado sobrepotencial, que é usualmente muito maior do que os sobrepotenciais anódicos (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Os principais tipos de materiais que satisfazem as características necessárias ao funcionamento do cátodo são as cerâmicas com estrutura cristalina perovskita ( $ABO_3$ ), representado na Figura 7, onde o sítio A é ocupado por cátions de elementos lantanídeos (La, Sm, Gd) (AGUILAR-ARIAS, 2012; AMADO et al., 2007; EG&G TECHNICAL SERVICES,

2004). A Tab  
cátodos atual



ca a produção de

Materiais baseados no lantânio	Fórmula química	Materiais baseados no estrôncio	Fórmula química	Materiais baseados no gadolínio	Fórmula química	Materiais baseados no ítrio	Fórmula química
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$	GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	YSCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$

**Figura 7** - Estrutura perovskita.(AGUILAR-ARIAS, 2012)

**Tabela 3** – Principais materiais utilizados para produção de cátodo para células a combustível de óxido sólido. (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009)

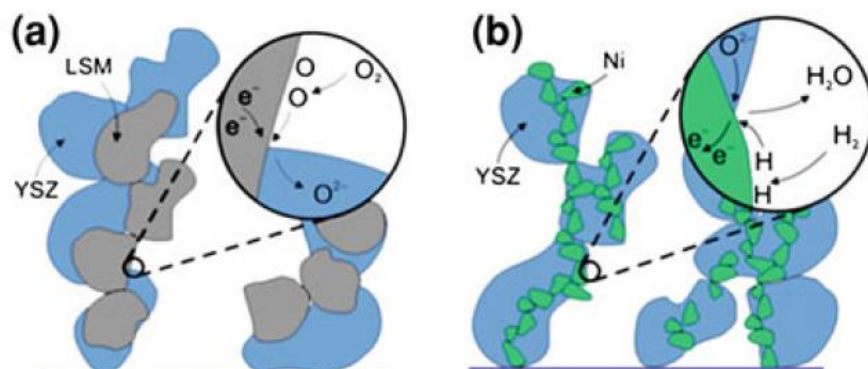
	(x~0,2)		(x~0,5)		(x~0,2)		(y= 0,7/ x~0,3-0,8)
LSF	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (x~0,2)	NSC	Nd <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> CoO <sub>3</sub> (x~0,8)	GSM	Gd <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (x~0,3-0,6)	YCCF	Y <sub>1-x</sub> CaxCoyFe <sub>1-y</sub> O <sub>3</sub> (x= 0,2/ y~0,1-0,7)
LSCF	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> Fe <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (x~0,4/ y~0,2)	BSCCu	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	YBCu	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	LSCF	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> Fe <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (x~0,4/ y~0,2)

Já no ânodo, o eletrodo do combustível, os íons oxigênio advindos da redução das moléculas de oxigênio no cátodo, irão promover uma reação eletroquímica catalítica de oxidação nos contornos de fase tripla (fase cerâmica – fase metálica – fase gasosa) (LARMINIE; DICKS, 2001; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). A Eq. 7 representa a reação eletroquímica que ocorre no ânodo. Este eletrodo deve ser estável no meio redutor, ser um bom condutor misto (iônico e eletrônico) e possuir uma porosidade suficiente para transportar o gás combustível e os produtos da reação (SINGHAL, 2000).



7)

Os contornos de fase tripla (CFT), comuns aos cátodos e ânodos, são de grande importância, pois são os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas da célula. Esses contornos são encontrados em ambos os eletrodos, por isso fazem parte efetivamente do processo de conversão de energia nas células a combustível. A Figura 8 mostra esquematicamente o contorno de fase tripla e como ocorrem suas reações tanto para o ânodo como para o cátodo. Basicamente, o CFT é a interface entre poros, preenchidos pelo gás, o eletrodo e o eletrólito (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; LARMINIE; DICKS, 2001).



**Figura 8** – Esquema do contorno de tripla fase. (a) Cátodo (b) Ânodo. (ZUO et al., 2008)

O níquel é um dos materiais mais utilizados para o eletrodo anódico, pois apresenta excelentes propriedades catalíticas para oxidação do combustível, porém a sinterização é realizada em altas temperaturas para atingir condições ideais de porosidade e CTF (SOMIYA, 2003). Uma solução para este problema é adicionar um material de eletrólito, como a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), formando compósitos cerâmica-metal (cermets). Nestes compósitos, as partículas de níquel estão arranjadas e dispersas na estrutura formada pela YSZ, reduzindo a aglomeração de Ni durante as etapas de preparação e operação da célula (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; SOMIYA, 2003). A Tabela 4 apresenta outros tipos de materiais utilizados como ânodo.

**Tabela 4** – Principais materiais de ânodo. (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

<b>Materiais à base de níquel</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Materiais à base de cobre</b>	<b>Materiais à base de lantânio</b>	<b>Outros tipos de materiais</b>
NiO/YSZ	YSZ $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ( $x \sim 0,08-0,1$ )	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /GDC
NiO/YSZ	SSZ $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ( $x \sim 0,08$ )	CuO <sub>2</sub> /YSZ	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cr <sub>1-y</sub> M <sub>y</sub> *O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /YSZ
NiO/GDC	GDC Ce <sub>x</sub> Gd <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> ( $x \sim 0,8/y \sim 1,8$ )	CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /SDC		
NiO/SDS	SDC Ce <sub>x</sub> Sm <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> ( $x \sim 0,8/y \sim 1,9$ )			
NiO/YDC	YDC Ce <sub>x</sub> Y <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> ( $x \sim 0,8/y \sim 1,96$ )			

A força eletromotriz teórica de uma célula a combustível unitária é demasiadamente baixa para a maioria das aplicações, portanto, normalmente se utiliza um arranjo em série de células, formando um empilhamento (SOMIYA, 2003). Para ligar estas células no empilhamento utilizam-se materiais interconectores. O interconector, ou placa bipolar é o componente que apresenta as maiores exigências e deve possuir: alta condutividade elétrica; estabilidade em atmosferas oxidante e redutora, na temperatura de operação; baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio, para minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da pilha; expansão térmica próxima do eletrólito e dos eletrodos e, ser quimicamente inerte com os eletrodos, eletrólito e o material de contato elétrico (AMADO et al., 2007; GUSSO, 2008; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Comparado com os demais componentes, os eletrólitos para SOFCs possuem uma enorme demanda de produção (SOMIYA, 2003). A função do eletrólito sólido em uma célula a combustível é conduzir os íons oxigênicos do cátodo para o ânodo, enquanto que o fluxo de elétrons é conduzido através de um circuito interno, mantendo assim o balanço de carga elétrica total e gerando corrente elétrica (AMADO et al., 2007; BERTON; GARCIA; MALOS, 2010; LARMINIE; DICKS, 2001; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). Por isso, o eletrólito deve possuir uma elevada condutividade iônica e condutividade eletrônica desprezível (FERREIRA, 2012; SINGHAL, 2000). Geralmente, as células a combustíveis são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito que se utiliza.

Além das características citadas acima, o eletrólito também deve possuir alta estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes, ser não reativo com os demais componentes da célula e, prioritariamente, ser bastante denso (densidade relativa superior a 95%), de forma a impedir o contato direto entre o combustível e o gás oxidante (BERTON; GARCIA; MALOS, 2010; LAPA, 2008; SOMIYA, 2003). Além desses requisitos técnicos, a questão econômica e a viabilidade do projeto também devem ser considerados na escolha do tipo de eletrólito.

Os eletrólitos sólidos se destacam sobre os líquidos, por possuírem uma vida útil maior, podendo operar em uma larga faixa de temperatura, o que favorece um projeto mais compacto por possuir a capacidade de miniaturização. Além disso, as características dos eletrólitos sólidos podem variar de acordo com a técnica de síntese (AMADO et al., 2007). Entre os eletrólitos sólidos podemos encontrar os poliméricos e os cerâmicos, sendo estes últimos largamente utilizados para a produção de SOFCs.

Os eletrólitos sólidos cerâmicos são mais estáveis em relação a outros tipos de

Família	Composição	Condutividade iônica (S/cm)
---------	------------	-----------------------------

utilizados devido as suas características físicas e químicas e por isso são empregados nas células a combustível que operam em altas temperaturas. Os principais materiais utilizados na obtenção desses eletrólitos são dopados com elementos de terras raras como gadolínio, ítrio, samário e etc. A Tabela 5 apresenta as principais famílias de eletrólitos cerâmicos utilizados, suas composições e condutividades.

***Tabela 5 – Principais famílias de eletrólitos sólidos utilizados em células a combustível.***

ZrO <sub>2</sub>	<b>Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub></b> ; x=0,08-0,10	x = 0,08; x = 0,1;	σ = 1,0x10 <sup>-1</sup> (1000°C)
CeO <sub>2</sub>	<b>Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub></b> ; M = Ga <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> e Ca <sup>2+</sup>	M = Gd <sup>3+</sup> ; M = Ca <sup>2+</sup> ;	σ = 3,7x10 <sup>-2</sup> (700°C) σ = 1,0x10 <sup>-3</sup> (390°C)
Bimevox	<b>Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Bi<sub>0,4</sub>O<sub>2-x</sub></b> ; M = Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> e Ca <sup>2+</sup>	x = 0,05 M = Ca <sup>2+</sup>	σ = 1,7x10 <sup>-3</sup> (600°C)
	<b>Bi<sub>2</sub>V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>5,5-1,5y</sub></b> M = Co <sup>2+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup>	x = 0,1; M = Co <sup>2+</sup> ; M = Sb <sup>5+</sup> ; M = Cu <sup>2+</sup> ; M = Fe <sup>3+</sup> ;	σ = 1,0x10 <sup>-3</sup> (300°C) σ = 3,0x10 <sup>-3</sup> (300°C) σ = 1,0x10 <sup>-2</sup> (350°C) σ = 1,0x10 <sup>-3</sup> (300°C)
LSGM	<b>La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-Δ</sub></b>	x = 0,2; y = 0,17;	σ = 1,7x10 <sup>-1</sup> (800°C)
LAMOX	<b>La<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>N<sub>y</sub>O<sub>9-Δ</sub></b> N = Re, W, Cr, V; M = Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , K <sup>1+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	x = 0,0; y = 0,0;	σ = 3,0x10 <sup>-2</sup> (720°C)

Existem dois tipos de eletrólitos cerâmicos para SOFCs, os condutores de íons O<sup>2-</sup> e os condutores de íons H<sup>+</sup>. Para que estas cerâmicas atuem como eletrólito sólido, devem possuir uma concentração de defeitos iônicos em torno de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004). Segundo Florio *et al.* (2004), um eletrólito sólido cerâmico é um sólido puro (condutor intrínseco) com um gap de energia superior a 3 eV ou uma solução sólida onde o número de defeitos iônicos foi aumentado por meio da formação de solução sólida (condutor extrínseco).

Os condutores de íons oxigênio geralmente são classificados de acordo suas estruturas cristalinas (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004), sendo elas:

- 1- Estrutura fluorita (à base de zircônia, céria ou  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- 2- Estrutura relacionada à fluorita, como os compostos pirocloro (TR<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TR: metal de terra rara, B: cátion);
- 3- Estrutura de fases do tipo Aurivillius (BMVO<sub>x</sub>, B: cátion, por exemplo Bi, M: cátion, por exemplo Cu, Ti);

- 4- Estrutura relacionada à perovskita, com fórmula geral  $ABO_3$  (A, B: cátions), por exemplo titanato de cálcio dopado com alumínio ( $CaTi_{1-x}Al_xO_{3-G}$ ) e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio ( $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-G}$ , LSGM).

As primeiras estruturas cristalinas de óxidos condutores de prótons, foram observadas em materiais baseados em  $BaCeCo_3$  e  $SrCeO_3$ , com estrutura do tipo perovskita, tendo o primeiro como referência (KREUER, 2003). Segundo Kreuer (2003), além das perovskitas, óxidos binários de terras raras com estrutura fluorita e óxidos ternários com a estrutura pirocloro também apresentam características condutoras de íons  $H^+$ . Alguns exemplos, são os óxidos como  $Cu_2O$ ,  $ThO_2$ ,  $LaYO_3$  e  $SrZrO_3$ , que exibem comportamento de condutores do tipo p, em atmosfera oxidante.

Como as SOFCs operam em altas temperaturas, geralmente o material constituinte dos interconectores é cerâmico (GUSSO, 2008). Cromitas de lantânio ( $LaCrO_3$ ) dopadas com metais alcalinos terrosos têm sido extensamente utilizadas como materiais interconectores para células a combustível de óxido sólido (DING et al., 2008).

Além dos interconectores, outro componente importante na montagem e empilhamento das células a combustível são os selantes. Segundo Nascimento & Mohallem (2009), os selantes são responsáveis pela vedação das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os requisitos são bem rigorosos para que o funcionamento da célula não seja comprometido, como isolamento elétrico, estabilidade química e física em temperaturas elevadas e coeficientes térmicos compatíveis com os demais componentes (DING et al., 2008; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Os materiais mais usualmente utilizados como selantes em SOFCs são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, devido a sua alta estabilidade em altas temperaturas. Os mais empregados são os vidros contendo óxidos de Sr, La, Al e Li ( $SrO-La_2O_3-Al_2O_3-Li_2O_3-SiO_2$ ), silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além dos borossilicatos alcalinos (DING et al., 2008; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009)

#### **2.4. DESENVOLVIMENTO DOS CÁTODOS PARA AS SOFCs**

### 2.4.1. Princípios Fundamentais

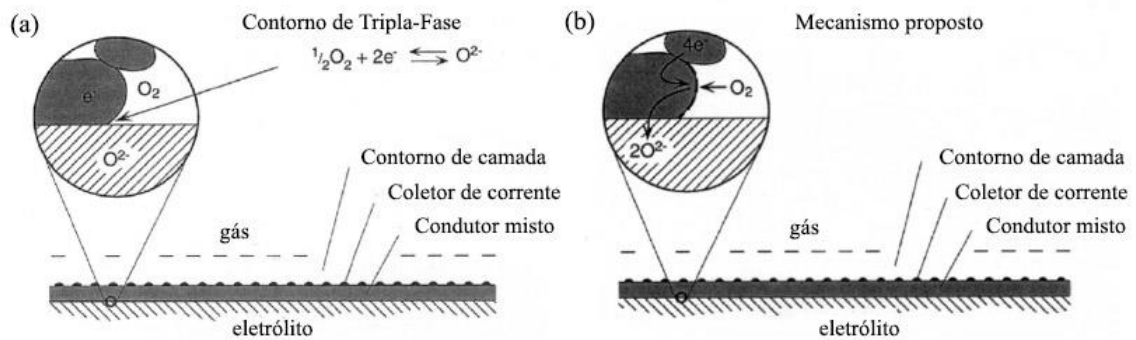
Os cátodos possuem um papel fundamental no desempenho das células a combustível de óxido sólido, pois é a região que produz os íons de oxigênio (através da redução do gás oxidante) que são responsáveis pela oxidação do combustível, como dito anteriormente. Por isso, a reação de redução do oxigênio no eletrodo óxido é uma etapa elementar no ciclo, influenciando diretamente na taxa de reação de todo o processo (IM et al., 2015; SUGIURA et al., 2016). Essa reação envolve diversos sub-processos como a difusão da fase gasosa nos poros do eletrodo, transferência do gás oxigênio para o eletrodo (adsorção, transferência de carga e etc.) e a transferência dos íons oxigênio para interface eletrodo/eletrólito (ADLER; LANE; STEELE, 1996; IM et al., 2015).

As reações de estado sólido de sistemas eletroquímicos envolvem uma complexa interação de espécies móveis iônicas e eletrônicas, e moléculas (ADLER; LANE; STEELE, 1996). Esses eletrodos são constituídos por uma camada porosa, uma cerâmica de condução mista (iônica e eletrônica), ativa eletroquimicamente (ADLER; LANE; STEELE, 1996; SUGIURA et al., 2016). Embora seja uma etapa bem conhecida, a reação de redução do oxigênio ainda é pouco compreendida. A teoria mais aceita é a que o oxigênio é reduzido em uma região finita do Contorno de Tripla Fase (CTF), onde o gás oxigênio, o condutor misto e o eletrólito coexistem (Figura 9a) (ADLER; LANE; STEELE, 1996).

A visão mais tradicional desses processos eletroquímicos é de que essa reação ocorre com a transferência de carga através de uma interface bidimensional entre as fases envolvidas. Ainda há uma extensão dessa afirmação que considera o CTF como uma “interface” unidimensional onde a reação é confinada (ADLER; LANE; STEELE, 1996; IM et al., 2015). Adler, *et al.*, propôs um novo mecanismo onde envolve múltiplas etapas ocorrendo em diferentes locais e um espaço tridimensional macroscopicamente definido (Figura9b). Sendo assim, esse mecanismo não é matematicamente possível sem uma descrição de tridimensionalidade do fenômeno físico, rompendo com a visão mais clássica.

Em notação de Kroger, a redução do oxigênio no cátodo pode ser descrita como:





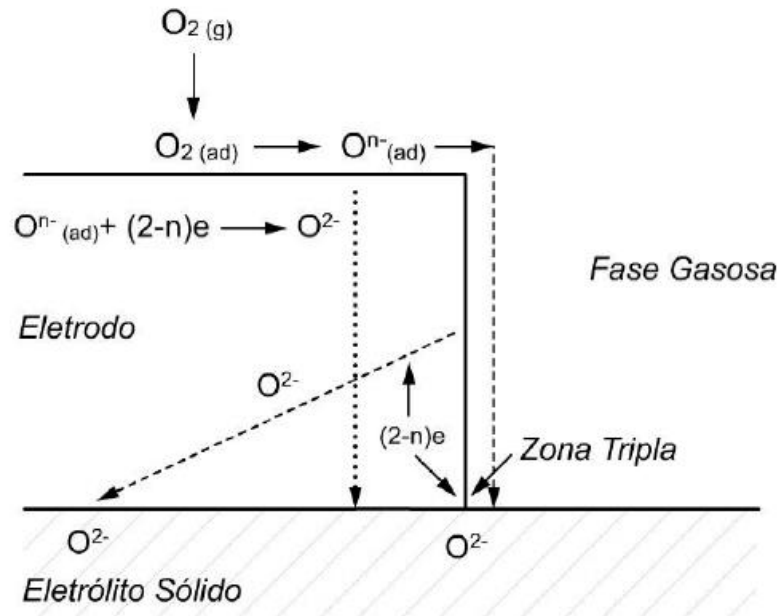
**Figura 9** – (a) Visão clássica da reação de redução do oxigênio no cátodo e (b) mecanismo proposto. (ADLER; LANE; STEELE, 1996)

Os cátodos para as SOFC devem seguir alguns requisitos básicos necessário para o funcionamento, são eles:

- Apresentar alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio (RRO);
- Apresentar alta condutividade iônica e eletrônica, em uma ou combinação de estruturas;
- Ser estável em atmosferas de alta pressão de oxigênio e em aquelas que contem CO<sub>2</sub>;
- Apresentar boa compatibilidade, quanto ao coeficiente de expansão térmica, aderência e reatividade, com outros componentes da célula, principalmente com aqueles que mantêm contato direto;
- Apresentar microestrutura porosa e estável mediante as diversas condições de operação da célula;

Analisando pontualmente a reação de redução, a Figura 10 apresenta um esquema proposto das etapas do mecanismo. O oxigênio gasoso, primeiramente, sofre adsorção dissociativa na superfície do condutor misto, formando espécies  $\text{O}^{n-}$  ( $n$  refere-se ao estado de oxidação parcial desconhecido  $0 \leq n \leq 2$  do oxigênio adsorvido). A espécie parcialmente reduzida de  $\text{O}^{n-}$  migra pela superfície em direção a CTF onde é completamente reduzido ou incorporado no condutor misto (MAGUIRE et al., 2000; XU et al., 2005). A importância de

se conhecer cada passo dessa reação é fundamental na performance das células e assim auxiliar nas pesquisas de desenvolvimento de materiais e tecnologias de fabricação de cátodos de alto desempenho para as SOFC's.



**Figura 10** – Esquema proposto para a redução do oxigênio em um condutor misto. (MAGUIRE et al., 2000)

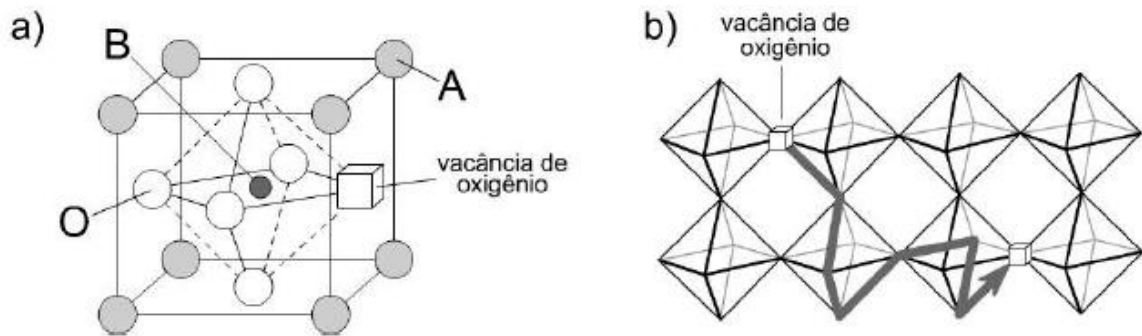
#### 2.4.2. Estrutura e Propriedades das Perovskitas

Materiais para cátodo possuem geralmente estruturas perovskitas do tipo  $ABO_3$ , pois suas características favorecem uma melhor performance do que as demais utilizadas (FLORIO et al., 2004; SKINNER, 2001). Essa estrutura é mais estável do que outras fases cristalinas e assim, com a escolha adequada dos cátions nos sítios **A** e **B**, se produz um grande número de vacâncias de oxigênio  $V_o$  que promove o aumento significativo do transporte iônico nas condições ideais de operação das SOFC (JIANG, 2003). Estruturas perovskitas com Sr ou Ca no sítio **A** e Co, Mn, Fe, Ni no sítio **B**, vem sendo propostas como combinações alternativas, trazendo resultados satisfatórios como material de cátodo de SOFC (ULLMANN et al., 2000).

O alto transporte iônico dessas estruturas se combina com propriedades fundamentais para operação desse eletrodo, como o coeficiente de expansão térmica e estabilidade química suficientes para essa aplicação, também encontradas nesse material (ULLMANN et al., 2000). É importante ressaltar que essas duas últimas propriedades são influenciadas diretamente pelo

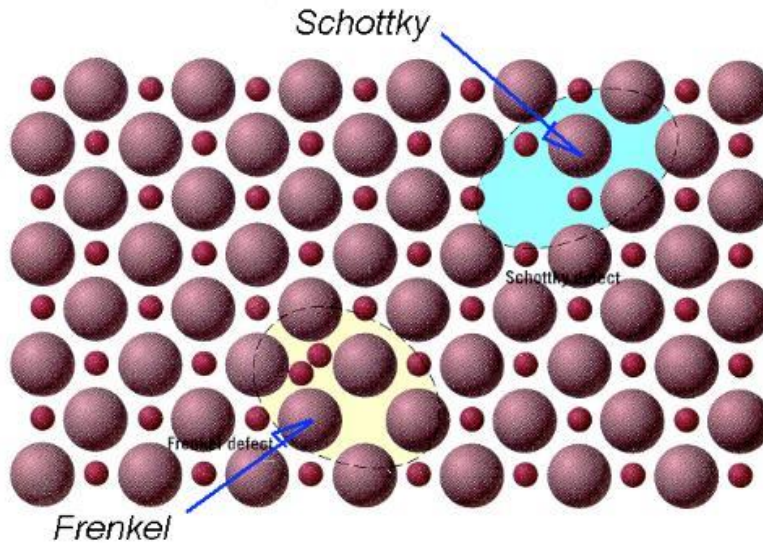
número de vacâncias de oxigênio na rede cristalina e por isso é necessário um equilíbrio entre essas para que se otimize a performance do cátodo na célula.

A mobilidade do oxigênio através das vacâncias é a base da condutividade iônica no óxido (ULLMANN et al., 2000). A Figura 11 apresenta a estrutura cristalina da perovskita e como ocorre o transporte iônico do oxigênio na simetria octaedral da estrutura. A célula unitária é constituída por um octaedro de  $BO_6$  no qual os vértices, compostos pelo sítio **A**, são compartilhados pelas células vizinhas (Figura 11.a). Os cátions do sítio **A** formam um tetraedro com os oxigênios adjacentes. A Figura 11.b apresenta o mecanismo de transporte do oxigênio através da estrutura, envolvendo saltos aleatórios de vacâncias de íons oxigênio na sub-rede de oxigênio (ADLER, 2004).



**Figura 11** – (a) estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$  (b) transporte iônico do oxigênio ao longo da estrutura cristalina. (ADLER, 2004)

A formação desses defeitos na estrutura é comumente encontrada em quase todas as estruturas cristalinas, chamados defeitos pontuais, no qual, são interrupções pontuais na regularidade da rede. Essa imperfeição é proveniente da ausência de um átomo da matriz ou a presença de um átomo de impureza, ou ainda um átomo da matriz deslocado para uma posição não habitual na rede. Em cristais iônicos, no caso das perovskitas, um cátion pode se deslocar da sua posição para outra, criando assim uma lacuna catiônica, onde provavelmente será deslocado para os interstícios da rede cristalina. A lacuna pode ser catiônica ou aniônica e essas imperfeições são geralmente denominadas pares de Frenkel e Schottky, respectivamente, sendo este último mais comum (Figura 12).



**Figura 12** – desenho esquemático dos defeitos Schottky e Frenkel na estrutura cristalina. (CALLISTER, 2007)

A concentração desses defeitos e seu comportamento na temperatura de operação são fatores importantes para a eficiência dos cátodos no processo. Existem diversas formas de controlar a magnitude desses defeitos na estrutura, uma delas é a dopagem do material. Utilizando os conhecimentos da ciência dos materiais, é sabido que a dopagem do material, levando em conta características como raio iônico, valência, eletronegatividade e etc., pode promover a formação de buracos na estrutura (dopante tipo n). Por isso, diversas pesquisas estudam melhores combinações nos sítios **A**, **B** e dopantes para otimizar o processo e equilibrar as propriedades requeridas para a operação.

#### **2.4.3. Desenvolvimento e Pesquisas em Materiais para Cátodos.**

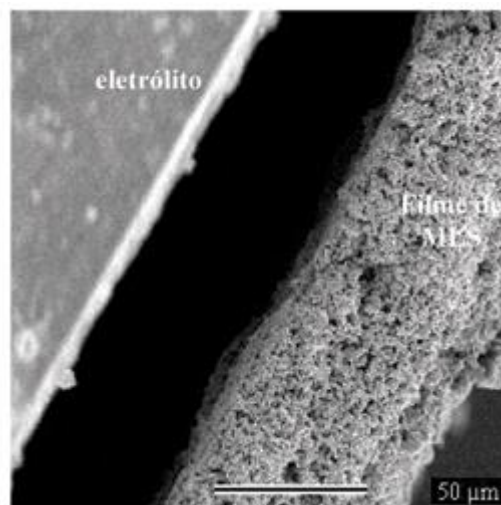
Um dos grandes desafios nas pesquisas em células a combustível é obter materiais que tenham boa performance em baixas temperaturas, além disso baratear o custo desses. Essa característica deve estar atrelada aos níveis de condutividade, compatibilidade química e mecânica para as SOFC. Já o cátodo, deve possuir estabilidade morfológica, alta condutividade elétrica e ser compatível com os componentes das células (MAGUIRE et al., 2000). Esses fatores são fundamentais para se direcionar as pesquisas, tanto na célula como um todo, como para os cátodos.

Nos cátodos algumas características são frequentemente observadas, como a expansão térmica, atividade catalítica e eletroquímica, os sítios de reação (contornos de tripla

fase) e etc. Para isso, é necessário conhecer cada processo afim de otimizar a performance do cátodo e por consequência do funcionamento da célula como um todo, buscando novos materiais ou melhorando os já existentes.

Um dos problemas corriqueiros durante a operação em altas temperaturas é a formação de trincas no cátodo. Esse tipo de avaria do componente é oriundo tanto da diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o cátodo e o eletrólito quanto da baixa quantidade de oxigênio advindo do cátodo (SKINNER, 2001). A expansão térmica depende das forças de atração eletrostáticas dentro da rede, que são uma função das concentrações de cargas positivas e negativas e suas distâncias na rede (ULLMANN et al., 2000). A expansão térmica diminui se as forças de atração diminuem. Assim, reduzindo o ambiente gasoso ou aumentando a temperatura há perda de oxigênio na rede, aumentando a expansão térmica (TIETZ, 1999).

O grande desafio dessas pesquisas em SOFC é encontrar materiais com coeficientes de expansão térmica semelhantes para evitar estresses mecânicos, principalmente durante os ciclos térmicos (TIETZ, 1999). Por isso, estão sendo utilizados perovskitas avançadas, como material de cátodo, com baixo coeficiente de expansão térmica. A Figura 13 apresenta uma amostra de LSM (Lantânio dopado com Estrôncio) analisado no MEV após um ciclo térmico de 750°C por 3 dias (BELARDI et al., 2008). É observado que houve um descolamento da camada do cátodo do eletrólito, muito provavelmente causado pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica.



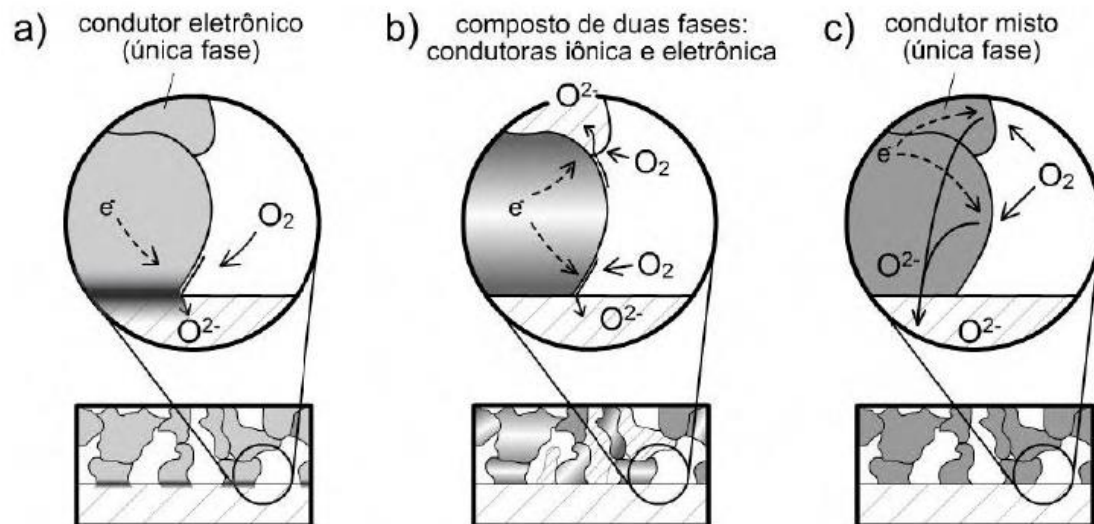
**Figura 13** - Imagem transversal da pastilha após tratamento térmico a 750 °C por 3 dias por microscopia eletrônica de varredura. (BELARDI et al., 2008).

A atividade catalítica também é um fator importante durante o processo de redução do oxigênio no cátodo. Sob uma polarização catódica essa otimização é associada com o oxigênio não estequiométrico ou vacâncias de oxigênio no eletrodo (ZUEV; SEREDA; TSVETKOV D., 2012). Como dito anteriormente, a dopagem de determinados elementos pode aumentar o número de vacâncias de oxigênio, aumentando assim a atividade catalítica do cátodo (ZUEV; SEREDA; TSVETKOV D., 2012).

A melhoria na atividade eletroquímica é resultado da formação de lacunas de oxigênio que favorecem a ampliação da zona ativa de reação através da difusão das vacâncias de oxigênio pelo transporte de massa (LANKHORST; BOUWMEESTER; VERWEIJ, 1997; MIZUSAKI; MIWA, 1989). Considera-se que as vacâncias de oxigênio geradas ao longo da CTF e a propagação sobre a superfície do material, cria-se novamente sítios ativos para a redução do oxigênio (HJALMARSSON; SØGAARD; MOGENSEN, 2009; HJALMARSSON; SØGAARD; MOGENSEN, 2010).

O comprimento de tripla fase por unidade de volume tem se mostrado um importante parâmetro na determinação da performance dos eletrodos da SOFC (ADLER, 2004; DUONG; MUMM, 2012). O CTF consiste em um contorno contínuo do material de eletrodo, material do eletrólito, e o espaço vazio no qual os gases reagentes são transmitidos (DUONG; MUMM, 2012) [54]. Estudos de otimização dos eletrodos da SOFC em performance tem mostrado que compósitos porosos do eletrodo e fases do eletrólito favorecem benefícios em termos de maximização da densidade volumétrica dos CTFs eletronicamente ativos (FUKUNAGA et al., 1996; KENJO; NISHIYA, 1992; MURRAY; TSAI; BARNETT, 1998).

Existem diferentes tipos de CTF nos cátodos, como observado na Figura 14. Essa classificação varia de acordo com o tipo de material que consiste o cátodo, sendo ele um condutor eletrônico de fase única, um composto de dupla fase (condutores eletrônicos e iônicos) e um condutor misto de fase única.

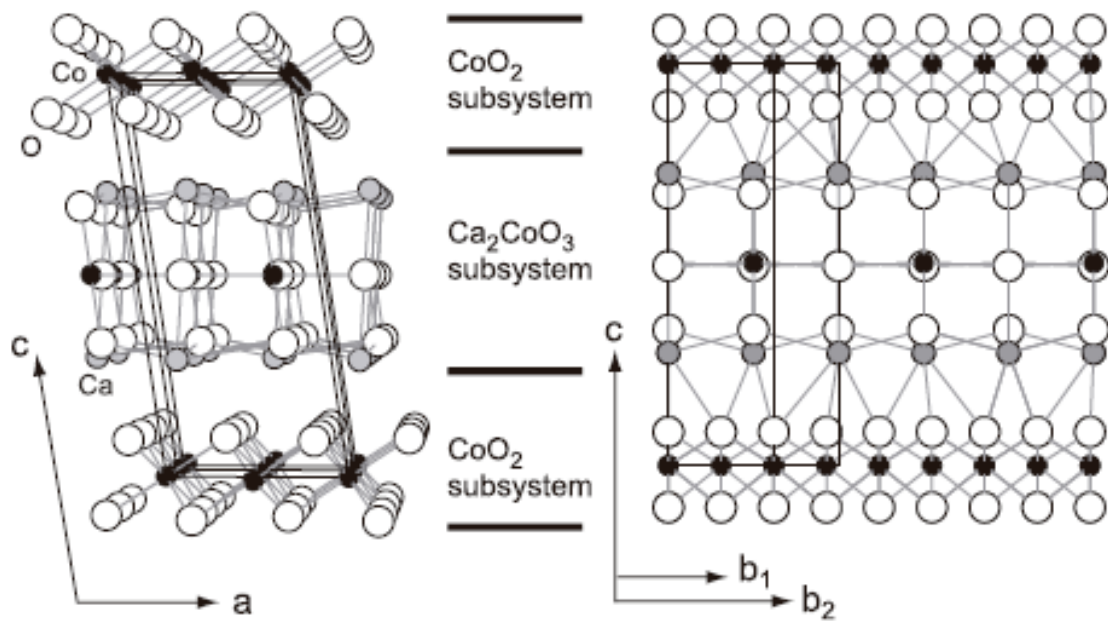


**Figura 14** - Classificação dos cátodos de SOFC: (a) cátodos de única fase; (b) cátodos de duas fases ou composto, (c) cátodos condutores mistos. (XU et al., 2005)

## 2.5. COBALTITA

As cobaltitas são óxidos, a base de cobalto, com grande potencial para geração de energia. Possuem alta estabilidade térmica e química em atmosferas oxidantes e baixa toxicidade (BHATTACHARYA et al., 2005). São bastante utilizados como materiais para sistemas termoelétricos devido as suas propriedades elétricas e magnéticas (BHATTACHARYA et al., 2005; MASSET et al., 2000; ONO et al., 2002; SUGIYAMA et al., 2003a, 2003b). Essas propriedades únicas são derivadas de sua estrutura cristalina que é estratificada e possui um desajuste estrutural (ONO et al., 2002).

O cristal da cobaltita em geral tem estrutura de camadas alternadas com um triplo de subsistema do tipo “sal rocha” distorcido (Ex.:  $Ca_2CoO_3$ ) e um único subsistema do tipo  $CdI_2$  (Ex.:  $CoO_2$ ) empilhadas ao longo do eixo c, como mostra a Figura 15 (BHATTACHARYA et al., 2005; TANG et al., 2013). Esses dois subsistemas têm em comum os parâmetros “a” e “c” e os ângulos  $\beta$  e se diferem nos eixos “b” (MIYAZAKI, 2004).

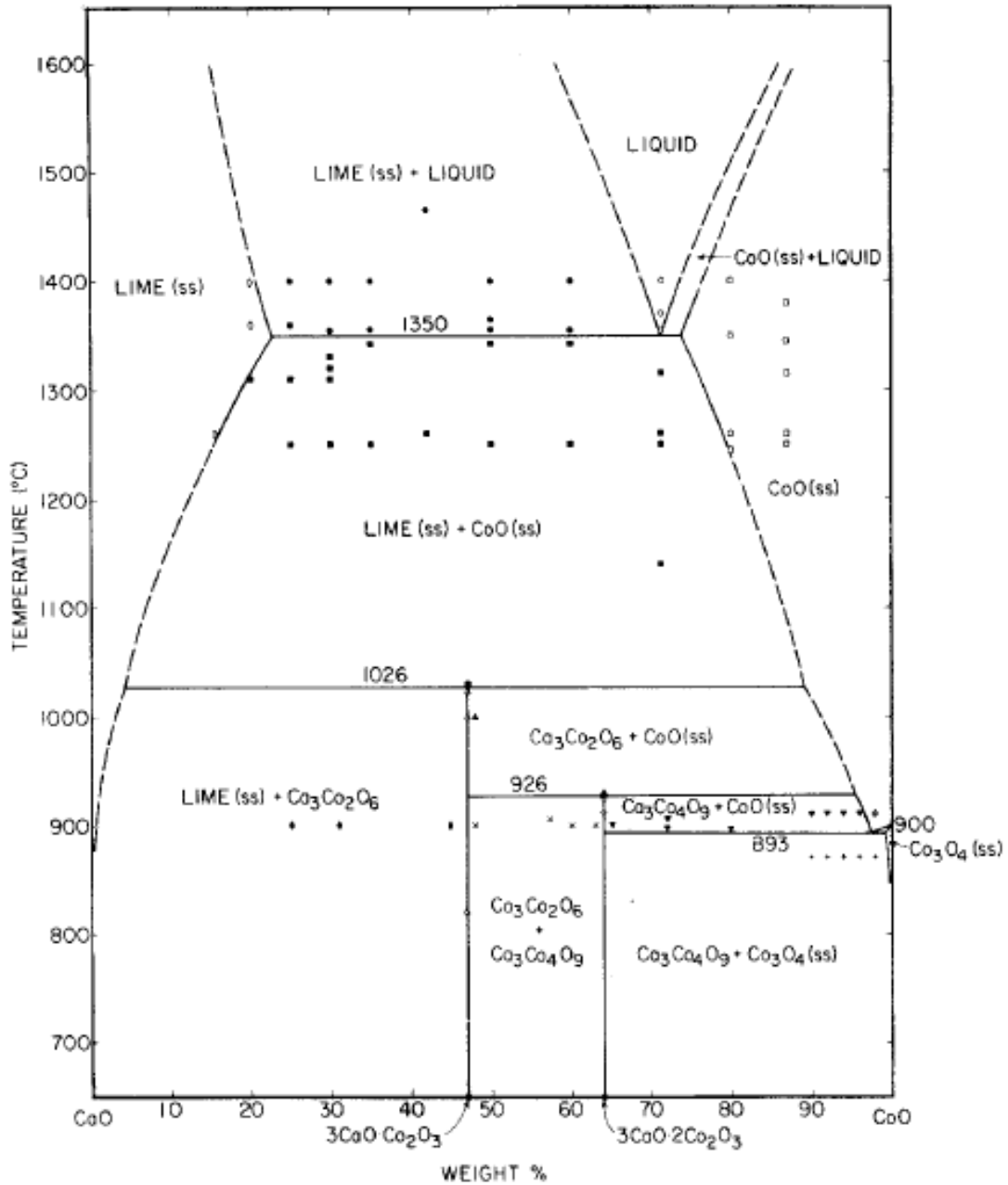


**Figura 15** – Estrutura cristalina da cobaltita de cálcio. (MIYAZAKI, 2004).

A mistura de estados de valência dos íons de Co e sítios não equivalentes de Co nos dois subsistemas podem contribuir para uma anisotropia elétrica, termoelétrica e magnética. Essa característica associada a baixa dimensionalidade<sup>1</sup> tem atraído diversas áreas, além de suas propriedades físicas singulares (FJELLVA, 2007).

Diversos estudos servem de base para se compreender o comportamento dos óxidos a base de cobalto, principalmente em aplicações que utilizam altas temperaturas. O diagrama de fase é uma ferramenta fundamental para se obter respostas nesses casos, pesquisas nesse campo (SEDMIDUBSKÝ et al., 2012; WOERMANN; MUAN, 1970) apresentam as principais transformações de fase que ocorrem durante o aquecimento do material. A Figura 16 mostra o diagrama de fase do sistema Ca-Co-O em ar. O comportamento termodinâmico também está atrelado à essa análise já que as mudanças de fases são regidas por parâmetros termodinâmicos.

<sup>1</sup> Baixa dimensionalidade refere-se usualmente a sistemas onde a separação metal-metal é pequena dentro de um plano (FJELLVA, 2007).



**Figura 16** – Diagrama de fase do sistema Ca-Co-O em ar. (SEDMIDUBSKÝ et al., 2012)

As mudanças estruturais que ocorrem no material podem causar modificações nas propriedades, como por exemplo perda nas propriedades elétricas e magnéticas. Para a aplicação em processos de transformação de energia é fundamental que as propriedades dos materiais sejam estáveis na temperatura de operação, a fim de manter a eficiência ao longo do tempo.

De acordo com Woermann et al., A fase Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> pode ser estável até 925°C. Em temperaturas para além de 925°C no ar ambiente, a composição Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sofre uma

transição de fase a uma solução sólida  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoO}$ . Além  $1026^\circ\text{C}$ , a composição tende a sofrer uma transição de fase a uma solução sólida de  $\text{CaO}$  e de  $\text{CoO}$  (KANG et al., 2014).

As cobaltitas ou óxidos de cobalto, como dito, tem uma grande aplicação em termoelétricos devido ao tamanho dos cristais, baixa condutividade térmica, resistência a corrosão no ar em altas temperaturas e bons índices da figura de mérito termoelétrica (ZT), que leva em consideração o coeficiente de Seebeck (IWASAKI et al., 2003; KENFAUI et al., 2010). Essas propriedades têm trazido bons resultados em aplicações como em conversão de calor de escape de automóveis e em plantas de corrente elétrica contínua (KENFAUI et al., 2010).

No contexto dos dispositivos conversores de energia, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) também têm concentrado muito interesse em óxidos à base de cobalto, neste caso com vistas à aplicação como materiais de catodo (compartimento onde ocorre a reação eletroquímica de redução do oxigênio) em células que operam em temperaturas intermediárias  $550\text{-}700^\circ\text{C}$  (NAGASAWA et al., 2009; SAMSON et al., 2011; ZOU et al., 2012).

Recentemente, estudos indicaram que os óxidos a base de cobalto possuem ótima condutividade iônica entre  $700$  e  $800^\circ\text{C}$ , mas que ainda apresentam problemas em termos de reatividade e diferença de coeficiente de expansão térmica em relação aos outros componentes da célula (NAGASAWA et al., 2009; ZOU et al., 2012). Nagasawa (2009) relatou boa compatibilidade química e mecânica entre o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (C349) e eletrólitos de zircônia dopada com gadolínio (CGO). Testes eletroquímicos realizados em células simétricas a  $700^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar, mostraram uma resistência específica de área de  $4\ \Omega\text{cm}^2$  para uma camada de C349 com  $40\ \mu\text{m}$  de espessura. O valor da resistência foi reduzido para  $\sim 1\ \Omega\text{cm}^2$  quando o composto foi misturado com 30% em massa de zircônia dopada com gadolínio.

A cobaltita de cálcio ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) possui uma condução iônica bidimensional devido às vacâncias de oxigênio associadas a valência mista do cobalto na estrutura nas subunidades da estrutura cristalina (ROLLE et al., 2012). Além disso, é um bom condutor eletrônico ( $\sigma = 100\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $700^\circ\text{C}$ ). Sua compatibilidade com os eletrólitos de CGO, como dito anteriormente, é devido ao fato de que ele não reage quimicamente com o mesmo e possui um coeficiente de expansão térmica que também é compatível com o CGO (GUO et al., 2013; ROLLE et al., 2012).

Muitos trabalhos reportam os efeitos de dopagem e co-dopagem do óxido de cobalto com elementos como La, Ba, Sr, Ca, Sm, Cu, e Bi nas propriedades de transporte iônico e eletrônico (AZAD; KIM; IRVINE, 2011; DING et al., 2009; KIM et al., 2009; ROLLE et al., 2011; SAMSON et al., 2011). Alguns procedimentos de síntese e processamento de óxidos de cobalto serão discutidos no próximo tópico.

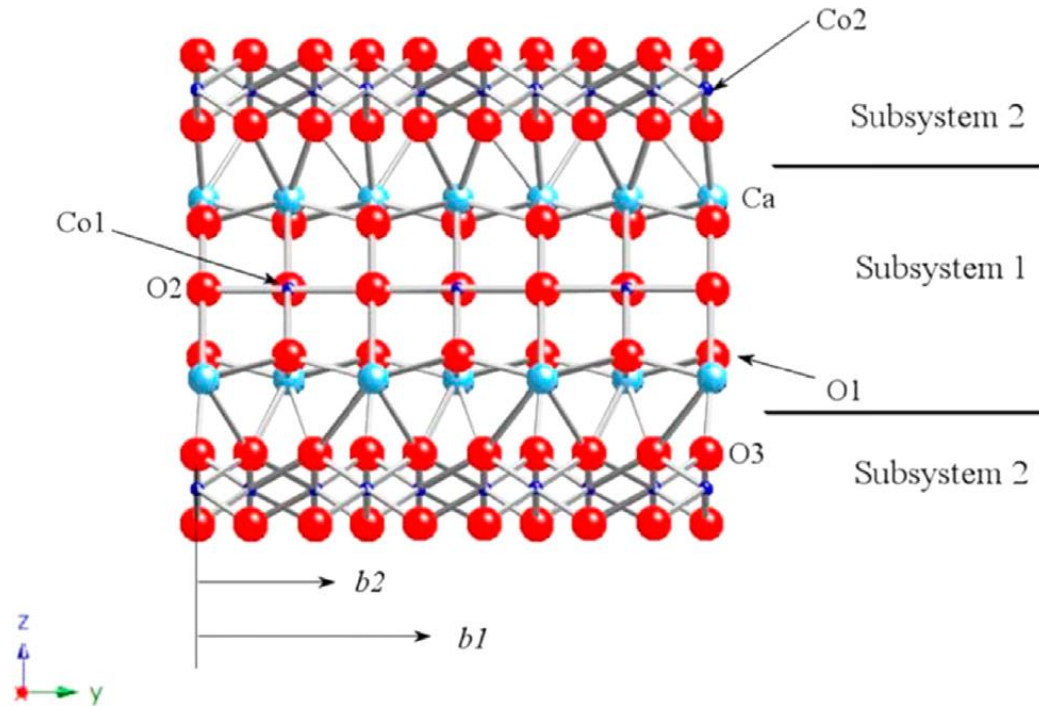
### **2.5.1. Dopagem e Co-Dopagem da Cobaltita de Cálcio**

Uma das possibilidades de melhorar as propriedades de sistemas cerâmicos, a exemplo do  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (C349), é a dopagem com outros elementos. Esses elementos entram na estrutura através de troca catiônica ou aniônica (substituição) ou nos interstícios da estrutura (intersticial), devendo ser considerados fatores como raio iônico, valência e eletronegatividade dos íons dopante e da matriz.

Nas cobaltitas de cálcio, a estrutura tem características importantes para se entender as propriedades desse material. Como termoeletrico, algumas pesquisas indicam que os valores do coeficiente de Seebeck<sup>2</sup> são governados pela relação entre a relação de incomensurabilidade e/ou as cargas do bloco entre as camadas de  $\text{CoO}_2$  (ABDELLAHI; BAHMANPOUR; BAHMANPOUR, 2014; MAIGNAN et al., 2006). A partir disso, pode-se considerar a possibilidade de modificação das propriedades termoeletricas do material através de uma substituição via química (ABDELLAHI; BAHMANPOUR; BAHMANPOUR, 2014). A Figura 17 apresenta a disposição das camadas da estrutura do C349.

---

<sup>2</sup> Propriedade oriunda do efeito Seebeck que ocorre devido da diferença de tensão elétrica gerando um gradiente de temperatura. Esse efeito é devido aos portadores de carga, a difusão e o arrastamento dos fônons.



**Figura 17** - A estrutura cristalina de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  mostrando o bloco  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  (Subsystema 1) e camada  $\text{CoO}_2$  (Subsystema 2) com  $b_1$  incomensuráveis e eixos  $b_2$  rotulada. (ABDELLAHI; BAHMANPOUR; BAHMANPOUR, 2014)

A troca na estrutura do C349 pode ser realizada tanto no Ca quanto no Co. Para o Ca, um alcalino terroso, é mais comum a substituição por elementos de terras raras ou um semi-metal, como Yb ou Sb (DEMIREL; AKSAN; ALTIN, 2012; SONG et al., 2012). Já o Co é mais comum em metais de transição como o Cu ou Sr (DIEZ et al., 2013; RASEKH et al., 2013). A substituição dos sítios do Co perturba a estrutura da banda de condução e afeta o mecanismo de transporte de carga, já a substituição nos sítios do Ca afeta apenas os portadores de carga, não modificando a estrutura eletrônica (ASAHI et al., 2002).

A Tabela 6 apresenta um apanhado das principais pesquisas que envolvem a dopagem do C349 e o efeito das mesmas nas propriedades do material.

**Tabela 6** - Dopantes mais utilizados no C349. (BUTT et al., 2014; DELORME et al., 2011; LI; LI, 2011; NAN et al., 2002; PARK; NAM, 2011; PRASOETSOPHA et al., 2014; SOTELO et al., 2015)

Parâmetros	Estrôncio	Sódio	Cobre	Ferro	Cromo	Níquel	Lantânio
Teor (%)	0.01-0.3	0.01-0.1	~ 0.02	0.05-0.2	0.05-0.15	0.01-0.05	1-15%mol
T (°C)	850	900	900	750	780	900	790
PF	1.5-3.5	1.6-3	~4	2.5-4	ZT = 0.15-0.18		
S	140-180	200-220	~ 280	170-200	175-195	200-220	110-130
Substituição	Ca	Ca	Ca e Co	Co	Co	Co	Co

T = temperatura de medida; PF = fator de potência; S = Coeficiente de Seebeck;

### 2.5.2. Síntese de Pós

O processamento de um material depende de diversos fatores atrelados principalmente a sua finalidade. Dentre as muitas rotas de obtenção de pós, destacam-se: reação de estado sólido, método sol-gel, processo de polimerização complexa, síntese hidrotermal, método da combustão, processo de co-precipitação, processo de nitrato de glicina e etc (TERRY A. RING, 1996).

Usualmente, para o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , os pós são obtidos através do aquecimento de uma mistura de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a temperaturas próximas de  $920^\circ\text{C}$  (LI et al., 2001; XU et al., 2002; ZHANG et al., 2006). Esse método apresenta problemas como reações em temperaturas elevadas, tamanho grande de partículas, baixa sinterização e baixo grau de homogeneidade química, todos inerentes à rota de reação no estado sólido (RES) (ZHANG et al., 2006).

Por isso, tem se pesquisado novos métodos de processamento que supram as deficiências da RES, algumas rotas testadas têm sido prensagem a quente (PREVEL et al., 2005), alinhamento magnético (ZHOU et al., 2003) e SPS (Spark Plasma Sintering) (ZHANG; ZHANG; LU, 2007).

A rota de síntese mais corriqueira é a reação de estado sólido, que consiste na reação entre precursores óxidos e/ou carbonatos em ciclos contínuos de moagem e calcinação a altas temperaturas, sendo que esta registra uma considerável heterogeneidade



**Figura 18** - Esquema das reações que ocorrem durante a síntese pelo método Pechini.  
(MARTÍNEZ, 2013)

A reação (1) é onde ocorre a quelatação entre os cátions complexados e ácido cítrico e a (2) a poliesterificação ocorre entre o quelato nitrato metálico e o etileno glicol, momento em que há a eliminação do solvente. A princípio, o ácido cítrico captura o íon metálico, respeitando a funcionalidade e mantendo a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução, a seguir, com a adição do etileno glicol a solução aquece em temperaturas moderadas e a evaporação da água ocorre como resultado da poliesterificação (MARTÍNEZ, 2013). Após o processo de síntese, não ocorre a cristalização, em vez disso forma-se uma resina polimérica contendo os cátions “aprisionados” na rede. Após tratamentos térmicos (calcinação) em temperaturas adequadas, os componentes orgânicos são eliminados e o óxido desejado é obtido (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

#### **2.5.4. Método dos precursores poliméricos modificado com gelatina**

A grande vantagem desse método é a diminuição do custo de produção quando utilizada a gelatina comercial ao invés dos reagentes normalmente utilizados. A gelatina tem a função de direcionar a reação, substituindo os agentes quelante e polimerizante, o ácido cítrico e o polietilenoglicol, respectivamente (AQUINO, 2012).

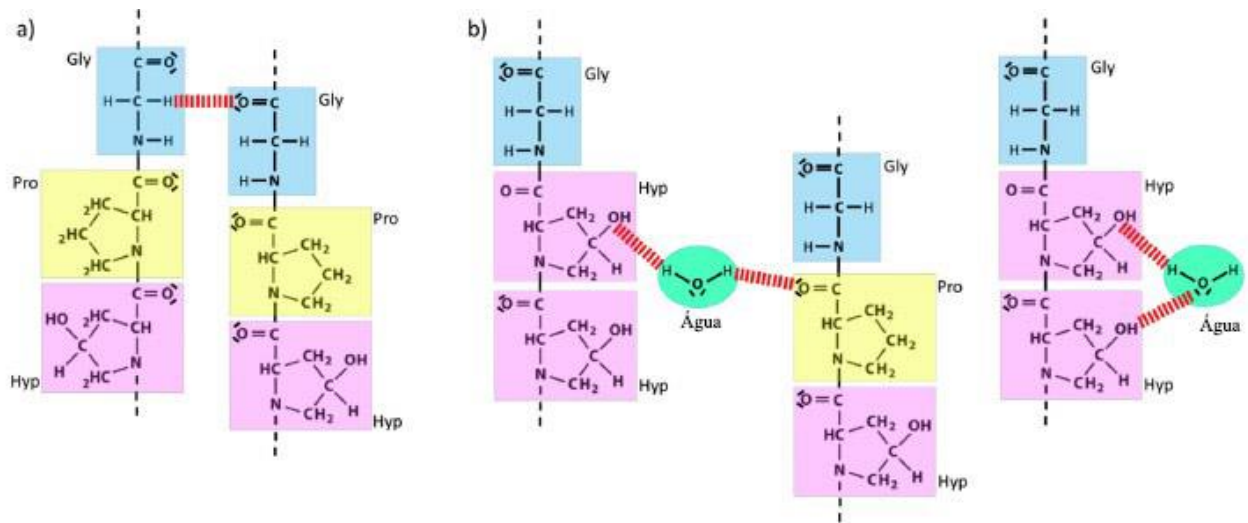
A gelatina é um material de origem animal, onde as fontes que derivam a sua produção são oriundas de pele de porco (46%), couros de bovinos (29,4%) e ossos suínos e bovinos (23,1%) (DUCONSEILLE et al., 2014). Os peixes representam menos do que 1,5 % da produção total de gelatina (GÓMEZ-GUILLÉN; et al, 2009). A gelatina é um biopolímero composto por proteínas (85-92%), sais minerais e água, os quais são produzidos pela hidrólise parcial do colágeno (SCHRIEBER; GAREIS, 2007). As estruturas e propriedades dos colágenos variam de acordo com diversos fatores, como a fonte e a idade do animal, sendo até agora identificados 28 tipos de colágenos diferentes (RICARD-BLUM, 2011).

Durante o processo de obtenção das gelatinas, as proteínas são extraídas a partir da pele e osso por ácido ou banho alcalinos e pré-tratamentos térmicos (SCHRIEBER; GAREIS, 2007). Dependendo do processo de fabricação o produto da extração é deionizada, esterilizada e seco, onde o produto final obtido é a gelatina (GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., 2009).

O colágeno é composto por três cadeias formando uma estrutura em hélice tripla. A cadeia de um composto de repetições contínuas das sequências de aminoácidos Gly - X-Y em que X é principalmente prolina e Y é principalmente hidroxiprolina (GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., 2009). Sendo este último um aminoácido específico do colágeno (HOFMAN et al., 2011). Esta sequência primária completa são localizadas na cadeia- $\alpha$  (Gly-Pro-Hyp), onde a mesma adota uma conformação em hélice canhota que é instável no estado individual, porém, a prolina e a hidroxiprolina tem anéis que forçam a cadeia para formar uma hélice devido o impedimento estérico (OKUYAMA et al., 2012). Quando estas três cadeias estão ligadas entre si, formam uma tripla hélice destra muito estável (OKUYAMA et al., 2012). Esta tripla hélice é estabilizada por intra e interligações entre as cadeias por ligações de hidrogênio, onde nesta estrutura densa, resíduos de glicina são orientadas no centro, enquanto as cadeias laterais X e Y são expostos ao solvente (CHÁVEZ; HELLSTRAND; HALLE, 2006).

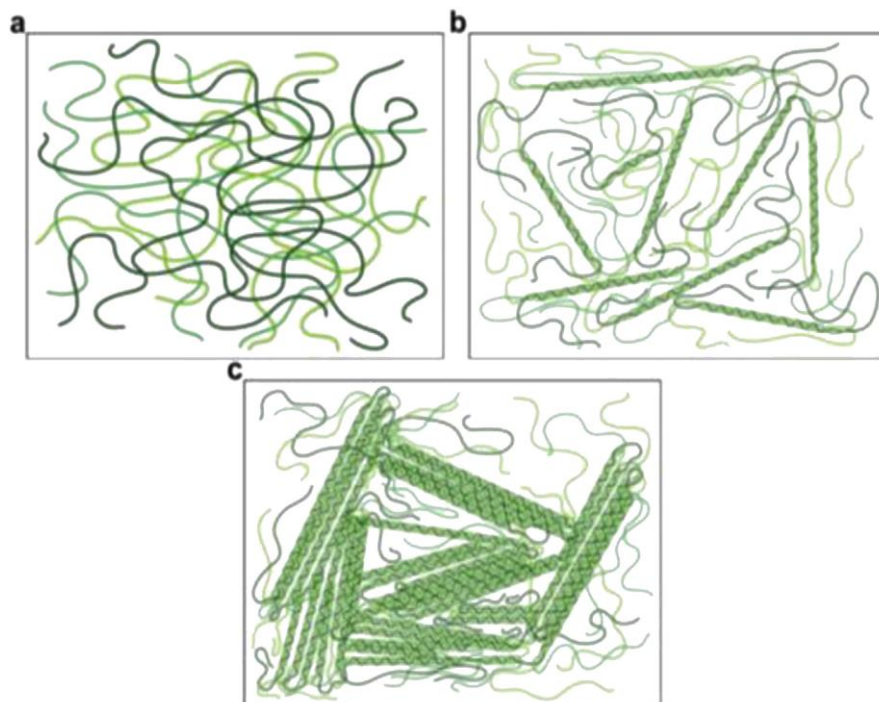
Durante o processo de fabricação da gelatina, o colágeno é desnaturado e perde a sua estrutura nativa (HOFMAN et al., 2011). As fibras de colágeno que formam hélices perdem a sua conformação durante o aquecimento e durante resfriamento recupera parcialmente a sua estrutura. Água permanece presa na malha de cadeias e a gelatina forma um gel (HOFMAN et al., 2011). A estrutura de gelatina é diferente do colágeno porque as hélices são parcialmente reformada. Essa estrutura, durante a geleificação, modifica o arranjo das cadeias no espaço além de se observar diferentes interações entre elas. Esses fatores estão fortemente ligado a concentração da gelatina, a temperatura e a energia necessária que se forme uma estrutura secundária (GUO et al., 2003).

A estabilização dessas cadeias de tripla hélice ocorre por ligações de hidrogênio formadas por resíduos de glicina na camada- $\alpha$  (RAMACHANDRAN; KARTHA, 2006). Estas interações, como mostra a Figura 19a, se localizam entre as cadeias para manter a estrutura em tripla hélice, onde os átomos de hidrogênio da glicina estão localizados dentro da hélice, formando assim uma ligação fraca com o átomo de oxigênio dos grupos carboxílicos (OAKENFULL; SCOTT, 2003). Moléculas de água também formam ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas de dois resíduos de hidroxiprolina ou entre o grupo hidroxílico da hidroxiprolina e o grupo CO da espinha dorsal da gelatina (Figura 19b) (OAKENFULL; SCOTT, 2003; RAMACHANDRAN; KARTHA, 2006).



**Figura 19** - Interações das ligações de hidrogênio na gelatina (a) e entre a gelatina e moléculas de água (b). (DUCONSEILLE et al., 2014)

O filme de gelatina pode ter três diferentes estados estruturais: o amorfo corresponde a uma estrutura em espiral com cadeias primárias, o estado semicristalino é composto de uma estrutura tripla-hélice e uma estrutura de bobina e o estado cristalino corresponde a uma estrutura compacta de tripla-hélice e uma de bobina (HARRINGTON; RAO, 1964). A Figura 20 apresenta um esquema dos três estados do filme de gelatina.



**Figura 20** - Estado amorfo (a), semicristalino (b) e cristalino (c) do filme de gelatina. (HARRINGTON; RAO, 1964)

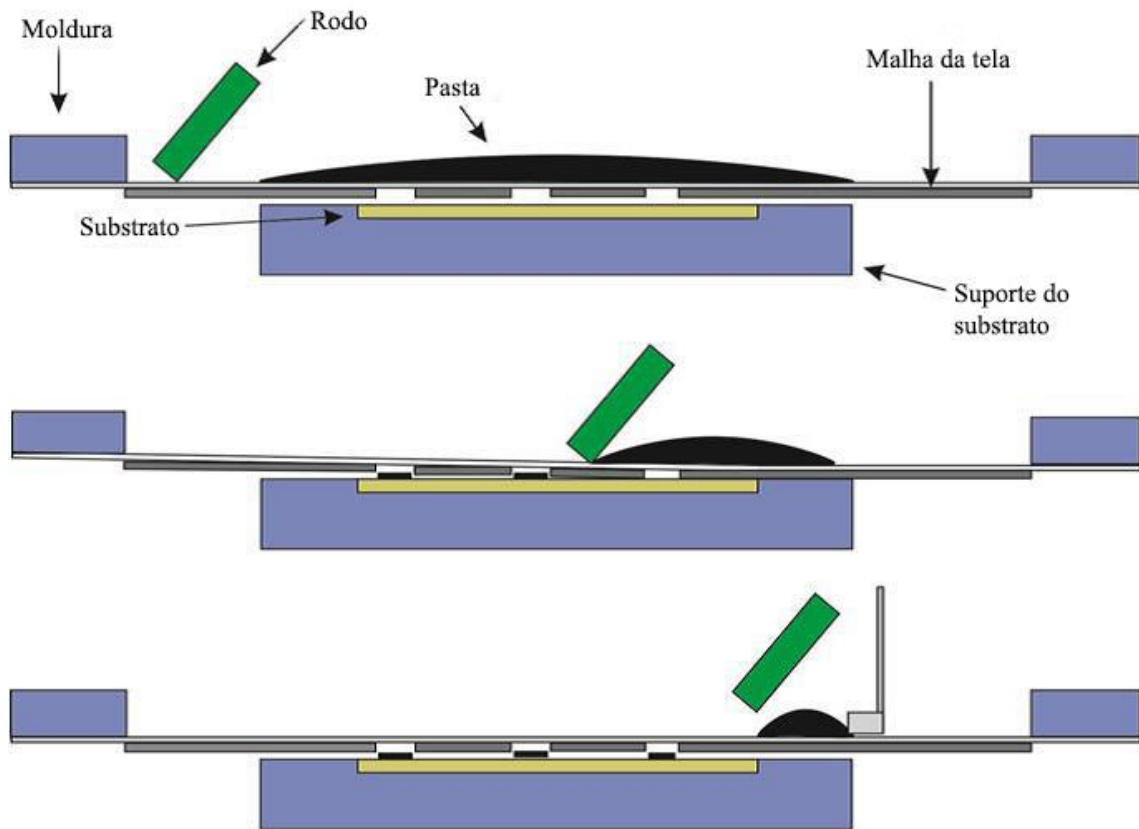
## 2.6. SCREEN-PRINTING

A técnica de screen-printing é bastante difundida na produção de filmes finos híbridos em diversas áreas, tais como bordas de circuitos e sistemas eletroquímicos (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). Por ser um método relativamente simples, sem necessidade de mecanismos complexos, pode se obter modelos simples com baixo custo.

O processo tipicamente consiste em cinco pré-requisitos básicos, para garantir a reprodutibilidade dos filmes finos (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). São eles:

- Permite impressão média;
- Malha da tela com um design de estampa incorporada;
- Substrato para imprimir sobre;
- “Rodo” flexível e resiliente;
- Base segura para prevenir movimentos do substrato durante o processo;

O ciclo de impressão consiste em três etapas fundamentais, como mostrado na Figura 21. O primeiro passo é posicionar os materiais de impressão (tinta, emulsão ou pasta) sobre a tela de malha, não havendo contato da tela com o substrato. Tal contato poderá danificar ou espalhar a tinta no substrato, no qual há o descontrole da pressão sobre a tela. O contato só ocorre quando o “rodo” aplica pressão sobre a tela, forçando a impressão da suspensão na estampa, criando o padrão desejado de maneira eficiente e controlada (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015; PIJOLAT, 2012).



**Figura 21** - Esquema do processo de Screen-Printing. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015)

### 2.6.1. Equipamentos Utilizados no Processo.

Os equipamentos utilizados são essenciais para garantir a reprodutibilidade do produto final, são eles: a tela, o “rodo”, haste de distribuição e os materiais de impressão. A sessão a seguir irá discutir os detalhes de cada componente dos equipamentos.

#### 2.6.1.1. Tela

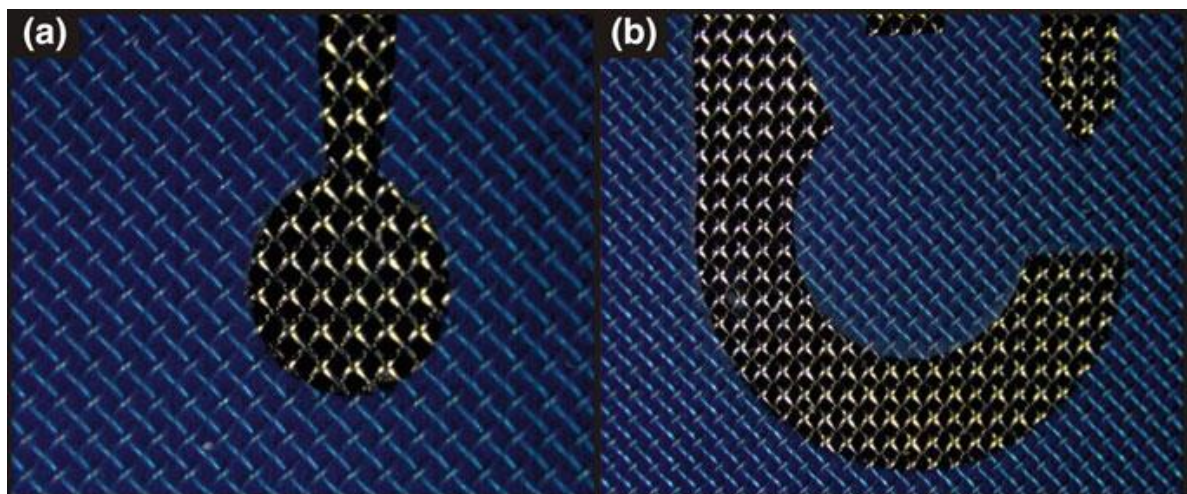
O projeto para a fabricação das telas de impressão é baseado em três fatores primordiais, a moldura da tela, o design da estampa, e a malha da tela (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). As molduras, geralmente, são produzidas de metal ou madeira, sendo o primeiro mais utilizado devido a maior segurança e robustez, com preços semelhantes ao outro. Além disso, a moldura deve ser projetada para suportar a tensão exercida pela malha, que pode, em alguns casos, exceder o valor de 80 kg (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015;

PENG et al., 2002; PIJOLAT, 2012). O tamanho pode variar de acordo com o maquinário, tendo os formatos quadrado ou retangular mais frequentemente utilizados. É utilizado uma relação ou valor específico que corresponde o design perfeito, no qual se refere as dimensões internas da tela (Eq. 9). As molduras de alumínio fundido ou extrudado são os mais utilizados no processo de screen-printing.

$$A = \frac{(\text{área da malha})^2}{(\text{diâmetro dos fios} + \text{abertura da malha})^2} \times 100\% \quad (\text{Eq. 9})$$

9)

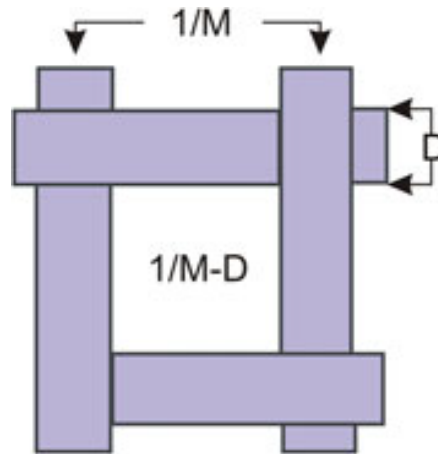
A malha da tela tem muitas propriedades importantes que favorecem ótimas qualidades do material impresso, já que age como uma rede de suporte que permite sustentar a estampa no lugar correto durante todo o ciclo de impressão (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). A escolha do material para a malha é fundamental para se obter uma tela de impressão precisa e detalhada (PENG et al., 2002; ROTUREAU et al., 2005). A Figura 22 apresenta um exemplo de malha, numa imagem óptica, para produção de eletrodos. É possível observar a distância entre a malha e o substrato através da diferença de tamanho entre as malhas.



**Figura 22** - Imagem óptica de uma malha de aço para um eletrodo de trabalho (a) e um contra eletrodo (b). (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015)

Um fator muito importante para a criação de uma tela de malha é a contagem da malha,  $M$ , ou seja, a quantidade de fios por unidade de comprimento (Figura 23) (BANKS;

FOSTER; KADARA, 2015). Relacionando a quantidade de malhas e o diâmetro dos fios,  $D$ , a abertura da malha pode ser calculada a partir da Eq. 10. Esse cálculo é vital para determinar as medidas de quantidade e tamanho da suspensão que pode ser passada através da tela (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015).



**Figura 23** - Esquema da abertura da malha. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015)

$$O = \frac{1}{M} - D \quad (\text{Eq. 10})$$

Três tipos de materiais são mais utilizados na fabricação das malhas, o nylon, o poliéster e aço inoxidável. A Tabela 7 Apresenta os benefícios relacionados as propriedades esperadas para estes materiais.

**Tabela 7** - Capacidade dos três principais materiais na aplicação como malhas da tela. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015)

Propriedades requeridas	Poliéster	Aço inoxidável	Nylon
Flexibilidade	1	2	3
Resiliência	1	2	3
Porcentagem de área aberta	2	1	2
Estabilidade no tamanho da impressão	2	1	3
Danos causados pelo “rodo”	2	3	1
Danos acidentais	2	3	1
Custo	1	3	1
Mínima pressão sobre grandes áreas	2	1	3

Ranking de 1-3, no qual 1 corresponde a pior e 3, melhor.

Outro fator importante é a quantidade de material de impressão que pode ser transferido através da abertura da tela e a espessura sobre o substrato. O volume da pasta ( $V$ ) pode ser calculado usando a Eq. 11. Para o sucesso da impressão é necessário que se exerça uma pressão mínima sobre a tela, ou seja, uma tensão específica que permita que a pasta seja transferida para o substrato de maneira controlada (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015; PIJOLAT, 2012; RIED et al., 2008).

$$V = (2D)x\left(\frac{1}{M} - D\right)^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

### 2.6.1.2. O Rodo

Durante o ciclo de impressão o movimento constante (velocidade e pressão suficiente) do material de impressão em direção ao substrato é um fator muito importante, no qual o rodo é o responsável por esse processo (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). Como dito anteriormente, o rodo aplica uma pressão para forçar a suspensão através da estampa, criando uma impressão sobre o substrato de maneira controlada.

Para isso, o material constituinte do rodo deve possuir flexibilidade e resiliência. O material utilizado comumente é o poliuretano. Este possui longa vida (cerca de 20000 ciclos de impressão) antes que o material seja danificado (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). Entretanto, telas de aço inoxidável possui uma superfície de fricção maior durante a aplicação da tensão, danificando o ponto de contato. A Figura 24 apresenta o ciclo de impressão e o movimento do rodo nesse processo.

Rodo



Tela

**Figura 24** - *Esquema do movimento do rodo no ciclo de impressão e o efeito do atrito no tamanho do rodo.* (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015)

O ângulo de aplicação de pressão do rodo também é um parâmetro importante para o sucesso da transferência da suspensão para o substrato. Se o ângulo é muito alto, a transferência da suspensão não irá ser suficiente para preencher toda a área de impressão (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). Se o rodo estiver com um ângulo muito raso a hidrodinâmica da pressão aumenta e ocorre uma maior transferência de tinta/pasta sobre o substrato impedindo a pressão de fluxo no preenchimento da área de impressão (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015; PIJOLAT, 2012). A Figura 25 apresenta os ângulos utilizados no

processo de serigrafia, mostrando as vantagens e desvantagens de cada um deles (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015).



**Figura 25** - Ângulos do rodo e seus efeitos sobre a serigrafia. (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015)

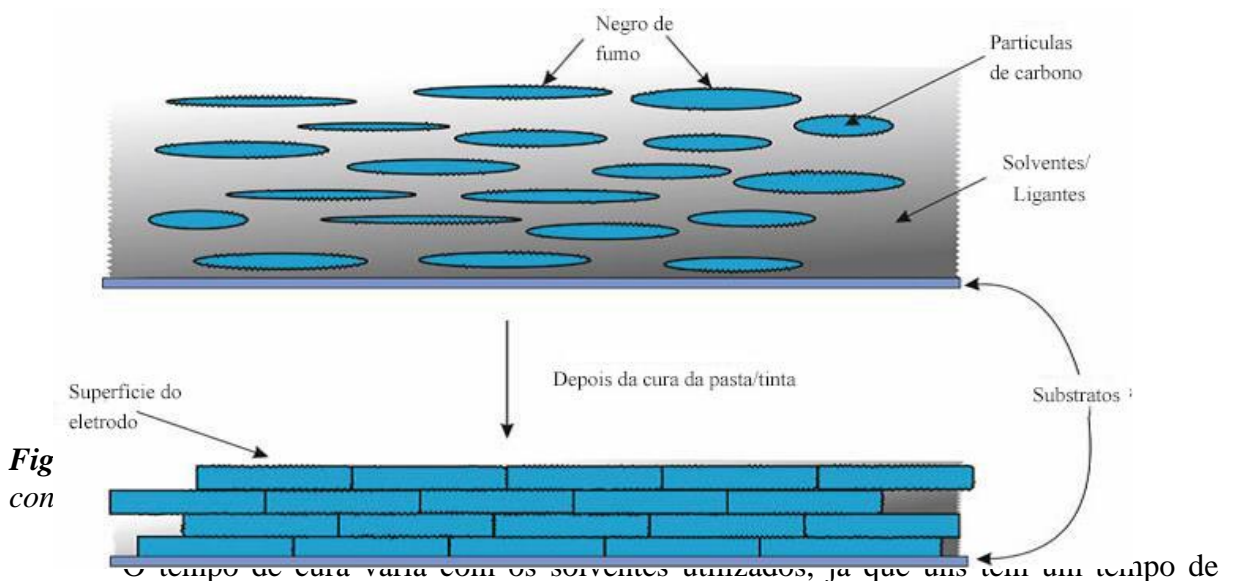
### 2.6.1.3. Haste de Distribuição

A distribuição da tinta/pasta é outro ponto importante durante o processo de serigrafia. Hastes de distribuição são projetadas utilizando aço inoxidável, onde são sensivelmente maiores que o “rodo”, fixados atrás destes e sobre a primeira transição do ciclo de impressão (PIJOLAT, 2012). A haste de distribuição irá transportar a tinta/pasta sobre a área de impressão.

Estes, necessariamente, precisam estar um pouco acima ou tocando a tela, mantendo constantemente em contato com a tinta (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). Geralmente, no movimento de retorno do “rodo” promove também a retirada do excesso de tinta sobre a tela, recomeçando assim o processo novamente.

#### 2.6.1.4. Cura

Naturalmente, os materiais que são utilizados na suspensão necessitam passar pelo processo de cura para obter suas propriedades finais. Muitas falhas de fabricação são oriundas da condução da suspensão na tela, que por consequência são originadas da escolha errada do solvente (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015). Os solventes devem ser selecionados de acordo com a natureza do pigmento (ou pó) utilizado de forma que a suspensão tenha a viscosidade suficiente para preencher a área de impressão, além de prever o tempo de cura e temperatura ideais na situação determinada. A Figura 26 apresenta um exemplo específico da cura do material após a impressão. Pode-se observar que ocorre um decaimento do volume inicial, levando a completa pilha de condução sobre o substrato.



isso, é necessário controlar o processo de secagem na reprodutibilidade da superfície dos

eletrodos. Assim, em muitos casos um solvente com baixo ponto de ebulição seria ideal (BANKS; FOSTER; KADARA, 2015).

## 2.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é um método relativamente novo, capaz de caracterizar muitas das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces, através do auxílio de eletrodos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; NAKAMURA; HOMMA; TACHIBANA, 2011). Esta técnica pode ser utilizada para investigar as características das cargas em qualquer tipo de material, sólido ou líquido: iônicos, semicondutores, isoladores mistos (eletrônicos e iônicos), e mesmo dielétricos.

Este tipo de caracterização vem tendo uma importância fundamental na pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois possui a capacidade de associar diversas variáveis complexas dos materiais, como microestrutura e composição, com as propriedades elétricas e os processos de transporte de massa (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; MACDONALD, 1987).

Macdonald (2005) afirma que por espectroscopia de impedância é possível prever o desempenho de sensores químicos e células a combustível, além de investigar o comportamento de membranas em células vivas.

Basicamente, a medida de impedância consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal  $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ , de frequência variável, fornecendo como resposta uma corrente  $I(t) = I_{\text{máx}} \exp(j\omega t + j\phi)$ , onde  $j$  é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância  $Z^*$  pode ser escrita segundo a Eq. 12:

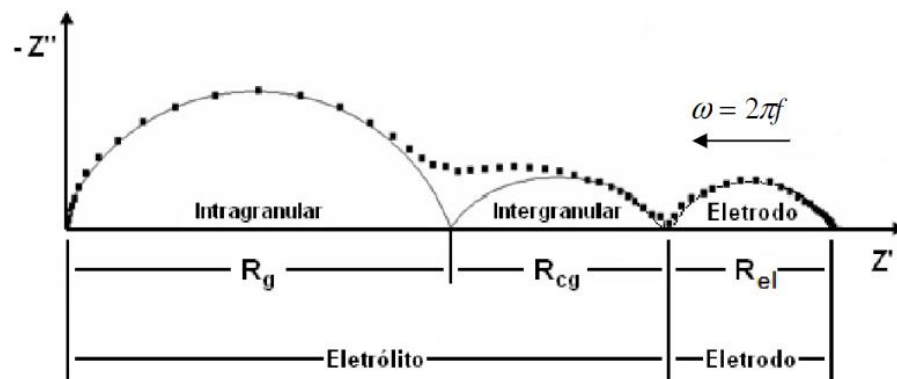
$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z' + jZ'' \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde,  $\text{Re}(Z)$  é a parte real,  $\text{Im}(Z)$  é a parte imaginária da impedância  $Z$  e  $j$  é o operador imaginário  $\sqrt{-1}$ .

Em um trabalho com a zircônia estabilizada com ítria (BAUERLE; HRIZO, 1969), que o diagrama de impedância para as cerâmicas policristalinas é constituído por três

semicírculos. O semicírculo na região de altas frequências está relacionado à condutividade no interior dos grãos; o semicírculo na região de frequências intermediárias está relacionado às reações nas interfaces do eletrólito (contornos de grão) e, o semicírculo na região de baixas frequências está relacionado às reações da interface eletrólito-eletrólito (GROSSO, 2012).

A Figura 27 apresenta um diagrama de impedância esquemático para uma cerâmica policristalina ideal, no qual é analisado o componente imaginário  $-Z''$ , da impedância em função do componente real,  $Z'$ .  $R$  representa a resistência do grão ( $R_g$ ), do contorno de grão ( $R_{cg}$ ) e interfacial eletrólito-eletrólito ( $R_{el}$ ). O sentido do aumento da frequência angular ( $\omega$ ) também é indicado no diagrama.



**Figura 27** - Esquema de um diagrama de impedância idealizado contendo três semicírculos. (GROSSO, 2012)

Diante disto, para cada semicírculo, o diagrama de impedância permite extrair informações sobre resistência, capacitância, frequência no ponto de máxima amplitude e ângulo de descentralização, em relação ao eixo real (GROSSO, 2012). De modo geral, a modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material (BAUERLE; HRIZO, 1969). A partir das informações obtidas em um diagrama de impedância, podemos calcular as condutividades elétricas dos materiais cerâmicos.

A resistência das amostras, obtida através das medidas de espectroscopia de impedância se relaciona com a resistividade ( $\rho$ ) ou com a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) do material através da Eq. 13, onde  $L$  é a espessura do material e  $A$  é a área seccional da amostra.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. 13})$$

A partir da resistividade elétrica, é possível obter o valor de condutividade elétrica utilizando a Eq. 14:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{Eq. 14})$$

O comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura pode ser estudado a partir de uma equação do tipo Arrhenius (Eq. 15):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde:  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação para o processo de condução,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

A condutividade elétrica total ( $\sigma_T$ ) dos sólidos é dada pela soma das contribuições de todos os portadores de carga. Se o sólido apresentar diferentes tipos de portadores, a condutividade pode ser relacionada com cada portador de carga [121bb]. Com isso, a condutividade elétrica é dada pela soma das condutividades eletrônica ( $\sigma_{el}$ ) e iônica ( $\sigma_{ion}$ ), como indicado na Eq. 16:

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (\text{Eq. 16})$$

Nos eletrólitos sólidos a contribuição eletrônica deve ser desprezível e a condutividade elétrica deve ser predominante devido à contribuição iônica. Com o auxílio da espectroscopia de impedância é possível calcular as condutividades elétricas associadas ao grão ( $\sigma_g$ ) e ao contorno de grão ( $\sigma_{cg}$ ), obtidas a partir das Eq. 17 e 18:

$$\sigma_g = \frac{L}{A.R_g} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\sigma_{cg} = \frac{L}{A.R_{cg}} \quad (\text{Eq. 18})$$

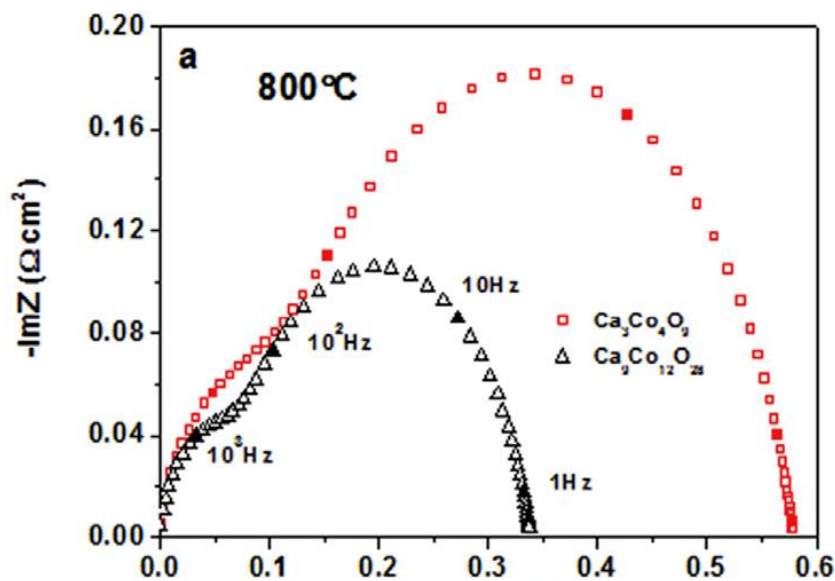
De forma semelhante, a condutividade total ( $\sigma_{total}$ ) pode ser calculada usando a Eq. 19:

$$\sigma_{total} = \frac{L}{A.R_{total}} \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde:  $R_{total} = R_g + R_{cg}$ .

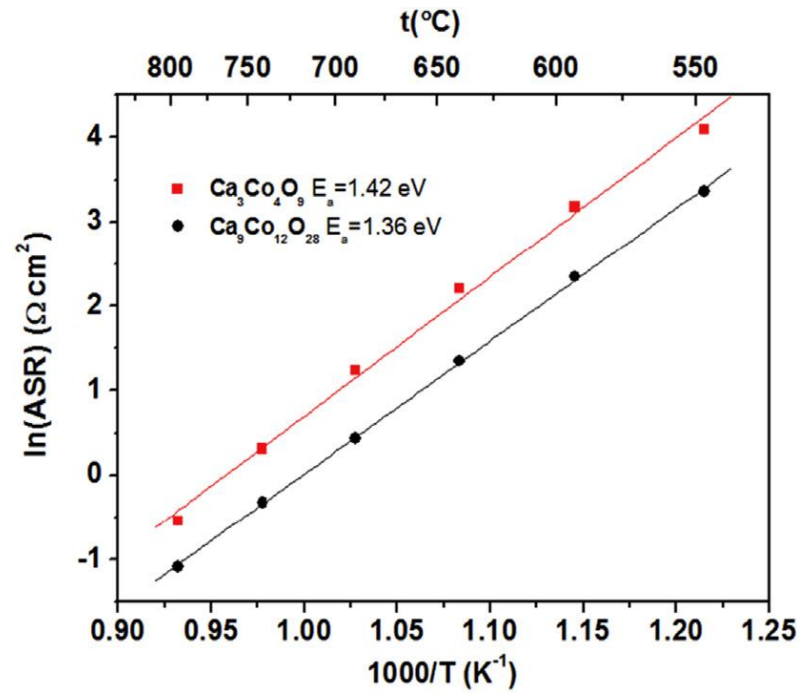
### 2.7.1. Aplicação da Espectroscopia de Impedância na Cobaltita de Cálcio

O uso da espectroscopia de impedância na caracterização eletroquímica de cobaltitas de cálcio é de fundamental interesse. Estudos nessa área reportam a obtenção de valores promissores de resistência específica de área na faixa de temperatura entre 500 e 800 °C (SAMSON et al., 2011; YU et al., 2015). A Figura 28 apresenta espectros de impedância típicos para cobaltitas de cálcio analisadas a 800 °C.



**Figura 28** - Espectros de impedância para cobaltitas de cálcio. (SAMSON et al., 2011)

Yu, *et al.*, obtiveram valores de resistência específica de área para o C349 em torno de  $0,58 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 800 °C. Quando comparado com outros cátodos, os valores do C349 são maiores em uma temperatura maior, como exemplos, o  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{(3-\delta)}$  ( $0,137 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 700°C) (ZHAO et al., 2010),  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{(3-\delta)}$  ( $0,23 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 700°C) (WEI et al., 2008) e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{(3-\delta)}$  ( $0,50 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 700°C) (ZHU et al., 2005). A Figura 29 apresenta curvas de Arrhenius típicas para os valores de resistência específica (SAMSON et al., 2011).



**Figura 29** - Curvas de Arrhenius de cobaltitas de cálcio. (SAMSON et al., 2011)

### 3. METODOLOGIA

Pós de cobaltita de cálcio de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1$  e  $0,2$ ) foram obtidos utilizando o método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial.

*Tabela 8 - Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos, procedência e pureza.*

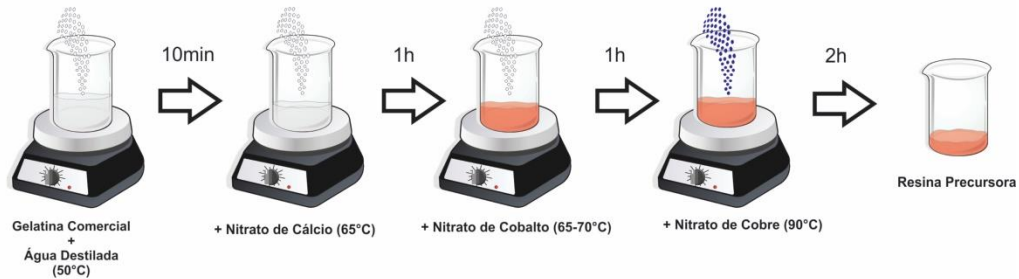
Reagentes	Origem	Pureza (%)
Nitrato de Cobalto hexa-hidratado	Aldrich Chem	99%
Nitrato de Cálcio	Aldrich Chem	99%
Nitrato de Cobre	Aldrich Chem	98%
Gelatina (sem sabor)	Comercial	
CGO	Comercial	

#### 3.1. Obtenção dos Pós

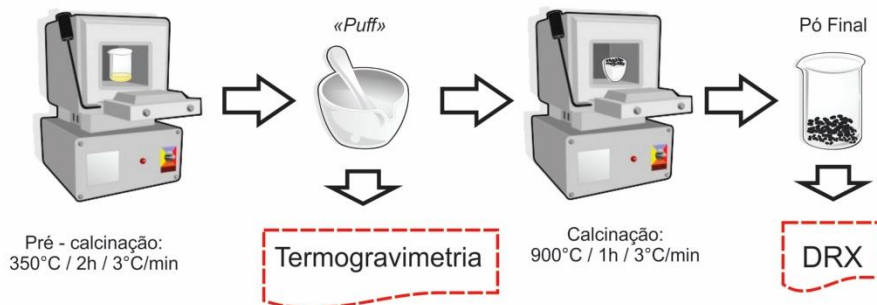
Pós de cobaltita de cálcio de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1$  e  $0,2$ ) foram obtidos utilizando o método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial. A Figura 30 apresenta de maneira esquemática todas as etapas envolvidas na obtenção dos pós, desde a dissolução da gelatina e mistura dos nitratos até a calcinação dos pós precursores. As estequiometrias das composições desenvolvidas neste trabalho são representadas nas Eq. 20 e 21.



## 1ª Etapa



## 2ª Etapa



**Figura 30** – Esquema da obtenção dos pós utilizando o método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial.

A primeira etapa da síntese consiste em diluir a gelatina a uma temperatura aproximada de 50 °C, até sua total homogeneização. Após isso, adiciona-se o formador da rede, o nitrato de cálcio, sob agitação constante a uma temperatura de 65-70 °C por 10 minutos. A seguir adiciona-se o modificador da rede, o nitrato de cobalto e o sistema é homogeneizado por mais 10 minutos. Nas amostras dopadas com o cobre, o nitrato de cobre é o último a ser adicionado ao sistema. Por fim, a solução é mantida a 90 °C por aproximadamente 1 h. A resina polimérica obtida é pré-calcinada em um forno do tipo mufla

a 350 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, a fim de se eliminar parte da matéria orgânica. Os pós precursores foram calcinados a 900°C por 2 h usando uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

### 3.2. Caracterização dos Pós

Os pós calcinados foram caracterizados por Difratomia de Raio X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a análise da estrutura cristalina, envolvendo a determinação dos parâmetros de rede, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X. O equipamento utilizado durante o ensaio foi o SHIMADZU, modelo XRD-7000. Os parâmetros utilizados foram: varredura angular  $2\theta$  entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática  $K\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Para tratamento dos resultados obtidos, foi realizado um refinamento através do método Rietveld, que é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes (KÖNIG; PÖLLMANN; ANGÉLICA, 2002). Neste trabalho, o refinamento Rietveld dos dados de difração foi feito usando o software MAUD.

A caracterização morfológica de pós calcinados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os pós foram metalizados com ouro e as imagens foram geradas com tensão de 15 kV em um equipamento da marca *Zeiss* (modelo LEO1430).

### 3.3. Obtenção dos Filmes de cobaltita de cálcio por serigrafia

A deposição de filmes de cobaltita de cálcio foi realizada utilizando-se os recursos da serigrafia (“screen-printing”). Neste processo foi utilizada uma tela de nylon<sup>®</sup> esticada e fixada em armação de madeira. Foram preparadas suspensões cerâmicas à base de pós calcinados e de PEG 400 na proporção de 1 mL do solvente para 1 g de pó de cada composição. A homogeneização foi realizada manualmente por aproximadamente cinco minutos em um pequeno frasco de plástico com tampa.

As suspensões cerâmicas foram forçadas através da abertura no molde da tela (Figura 31a), entrando em contato com um substrato cerâmico de céria dopada com gadolínia (CGO). Os filmes como obtidos foram secos a 100 °C por 2 h e em seguida sinterizados a 950 °C por 2 h usando taxa de aquecimento de 2 °C/min. A Figura 31b ilustra os filmes sinterizados, apresentando uma área efetiva de eletrodo de 0,2 cm<sup>2</sup>. Os procedimentos de deposição, secagem e sinterização de filmes de cobaltita de cálcio foram realizados em ambas as faces de substratos de CGO, originando células simétricas (catodo/eletrólito/catodo) para posterior caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.



(a)

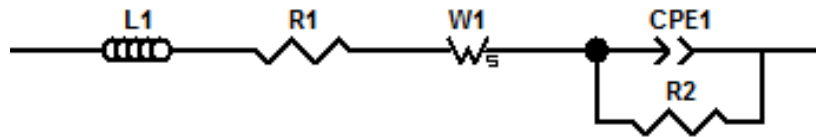


(b)

**Figura 31** – (a) tela serigráfica usada na deposição dos filmes; (b) células simétricas (cátodo/eletrólito/cátodo) obtidas após serigrafia e sinterização de eletrodos em substratos de céria dopada com gadolínia.

### 3.4. Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância

A caracterização eletroquímica de células simétricas (cátodo/eletrólito/cátodo) foi realizada por espectroscopia de impedância entre 600 e 800 °C em atmosfera de ar. O circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância (com o auxílio do software Zview) é apresentado na Figura 32.



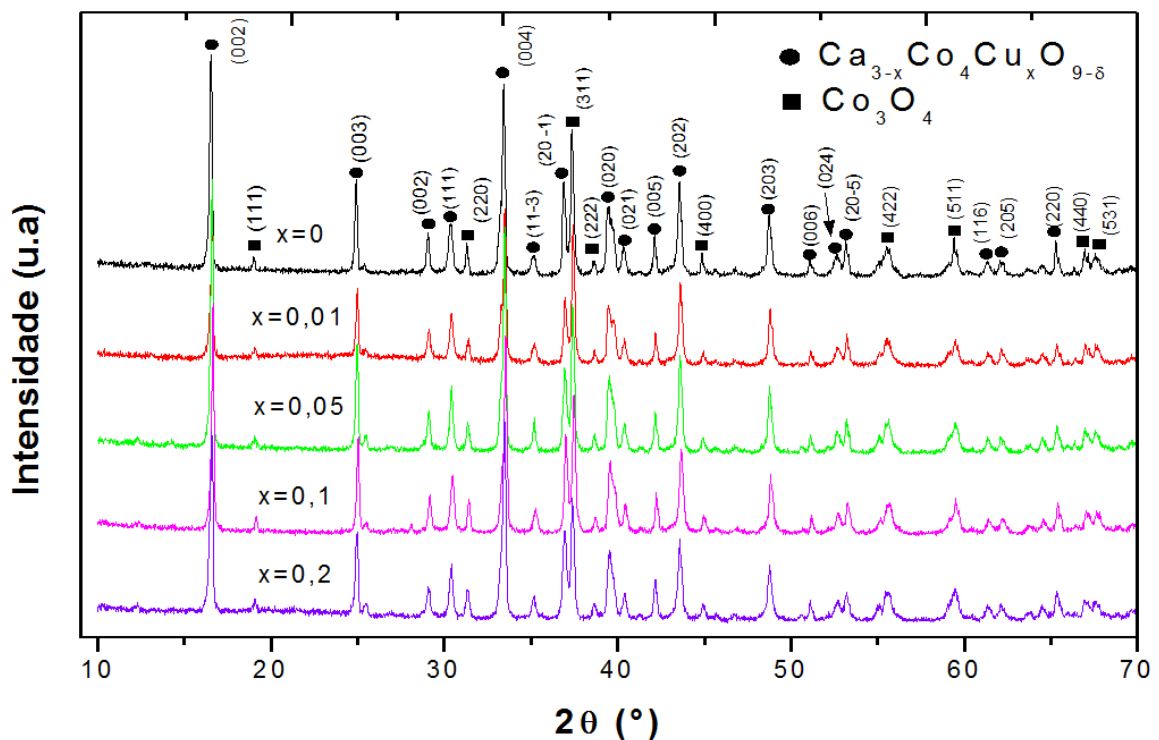
**Figura 32** - Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.

Onde: L corresponde à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e os fios de platina,  $R_1$  corresponde a resistência ôhmica em série com uma combinação de um elemento de Warburg ( $R_3$ ) e uma associação em paralelo de R e CPE. R é uma resistência (expressa em ohm) e CPE é um elemento de fase constante (Constant Phase Element), usado como uma generalização de um capacitor.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização estrutural por difratometria de Raios X

Pós de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) obtidos pelo método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial foram calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 1 h e tiveram suas características estruturais (estrutura cristalina e parâmetros de rede) determinadas por difratometria de raios X (DRX). De acordo com os resultados de DRX (Figura 33), observa-se que todos os pós calcinados, com e sem adições de CuO, apresentam as fases cristalinas  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os dados de difração podem ser comparados com as cartas JCPDS 21-0139 e JCPDS 73-1701, caracterizando as estruturas obtidas como monoclinica (cobaltita de cálcio) e cúbica simples (óxido de cobalto). A ausência de fases cristalinas contendo cobre, tais como  $\text{CaCuO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$  e  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  reportadas por Lee et al., (2013) para a composição  $\text{Ca}_{2,76}\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_4\text{O}_9$  obtida por um método de combustão, sugere que o método de síntese usado no presente trabalho é uma rota química promissora para obter soluções sólidas do sistema CaO-CoO dopadas com CuO.



**Figura 33** – Padrões de difração de raios X de pós calcinados a 900 °C.

Um estudo comparativo entre os parâmetros cristalográficos e a quantificação volumétrica de fases, realizado por refinamento Rietveld usando o programa Maud, é apresentado na Tabela 9. Os arquivos de informação cristalográfica (CIF) números ICSD 151437 (MIYAZAKI et al., 2004) e ICSD 24210 foram utilizados para refinar as estruturas da cobaltita de cálcio e do óxido de cobalto, respectivamente

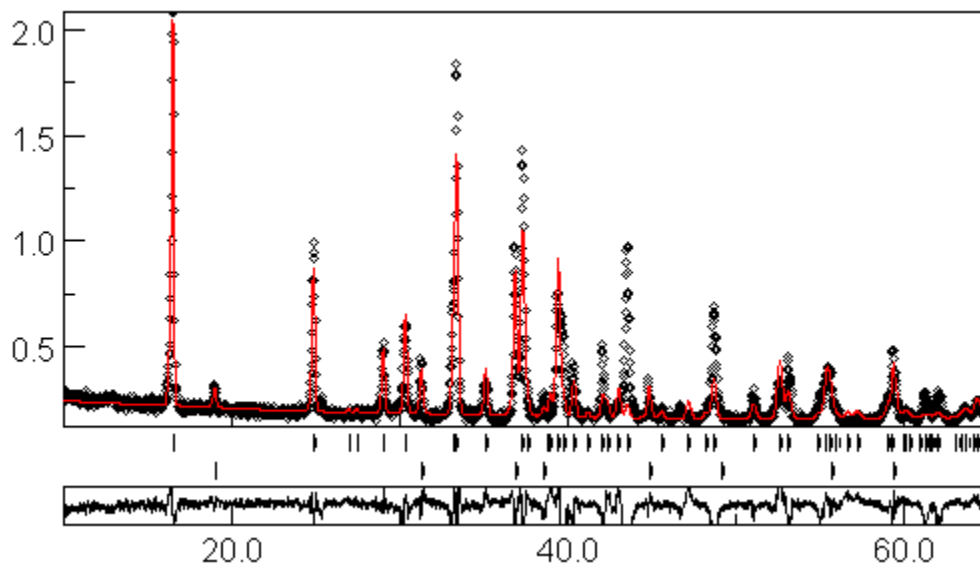
**Tabela 9** - Parâmetros cristalográficos, quantificação volumétrica de fases e índices de refinamento para as composições em estudo.

Parâmetros	ICSD 151437	x = 0	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,1	x = 0,2
		Ca <sub>3-x</sub> Co <sub>4</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>9</sub>				
a (nm)	0,4832	0,4831	0,4834	0,4833	0,4835	0,4835
b (nm)	0,4565	0,4567	0,4570	0,4572	0,4570	0,4566
c (nm)	1,0842	1,0836	1,0843	1,0841	1,0843	1,0842
β	98,131	98,151	98,153	98,138	98,160	98,183
Vol. (%)		97,70	97,70	98,11	98,29	97,66
	ICSD 24210	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				
a (nm)	0,8083	0,8079	0,8083	0,8083	0,8083	0,8083
Vol. (%)		2,30	2,30	1,89	1,71	2,44
Rwp (%)		17,776	17,080	15,879	17,290	15,279
Rexp (%)		6,536	6,484	6,322	6,354	6,203
χ <sup>2</sup>		2,719	2,634	2,511	2,721	2,463

Como pode ser observado a partir da Tabela 9, os valores de parâmetro de rede para as diversas composições em estudo, independente do teor de Cu, são muito próximos aos reportados nos padrões ICSD, novamente atestando que íons Cu<sup>2+</sup> (raio iônico 0,073 nm) substituíram íons Ca<sup>2+</sup> (raio iônico 0,1 nm) na rede cristalina da cobaltita de cálcio (SHANNON, 1976). A quantificação de fases indica a obtenção de compósitos Ca<sub>3-x</sub>Co<sub>4</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>9</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com aproximadamente 2% em volume de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Delorme et al., 2015 relatam os efeitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (até 50% em volume) nas propriedades elétricas de compósitos Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com base neste trabalho espera-se que o pequeno teor de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indicado

pelo refinamento Rietveld não afete a condutividade elétrica da cobaltita de cálcio, apesar da menor condutividade elétrica do óxido de cobalto (BORDENEUVE et al., 2009). Os efeitos da dopagem com CuO no comportamento termoelétrico de cobaltitas de cálcio são bem conhecidos (LEE et al., 2013; PARK; NAM, 2011; PARK et al., 2006), mas ainda não há relatos do desempenho eletroquímico destes materiais como cátodos de células a combustível de óxido sólido.

A qualidade do refinamento Rietveld pode ser monitorada pelo valor de  $\chi^2$  ( $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$ ). Neste trabalho, este indicador de qualidade apresentou valores entre 2,4 e 2,7, considerados satisfatórios para uma estrutura com alta complexidade estrutural como é o caso da cobaltita de cálcio. A Figura 34 apresenta uma comparação entre os difratogramas calculado, observado experimentalmente e residual (residual = observado – calculado) do pó de  $Ca_3Co_4O_9$  ( $CaCoO$ ) calcinado a 900 °C. A boa qualidade gráfica do refinamento coincide com o baixo valor de  $\chi^2$  ( $\chi^2 = 2,719$ ) para esta amostra representativa.

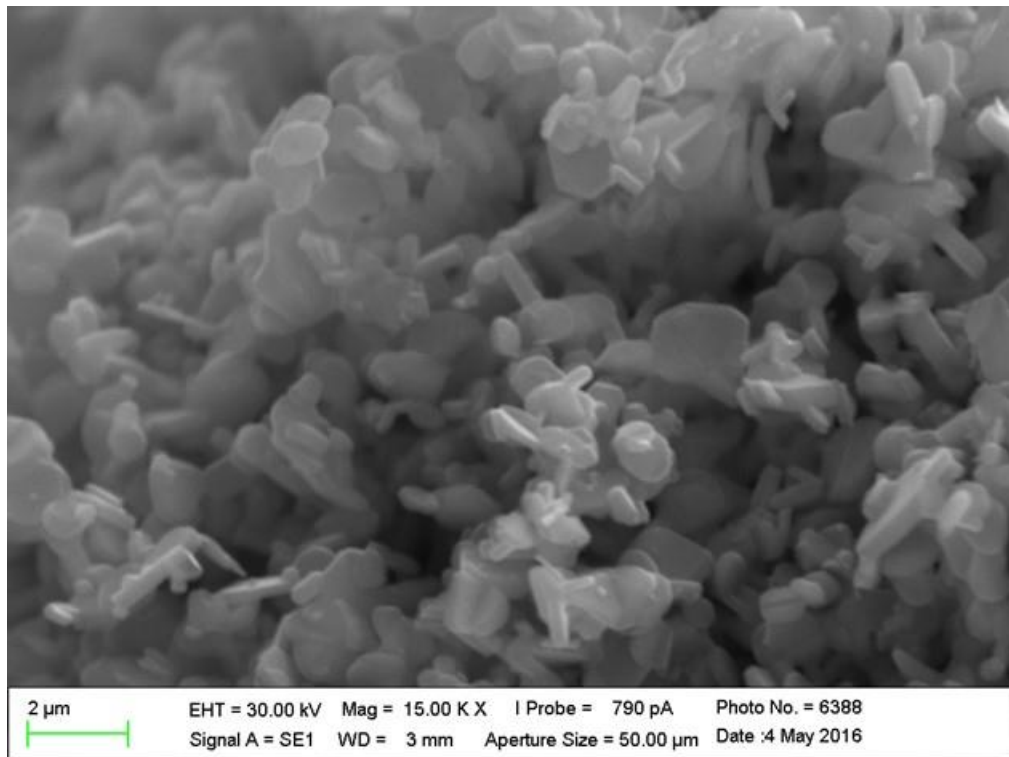


**Figura 34**– Difratogramas observado, calculado e residual obtidos para o pó de  $Ca_3Co_4O_9$  ( $CaCoO$ ) calcinado a 900 °C.

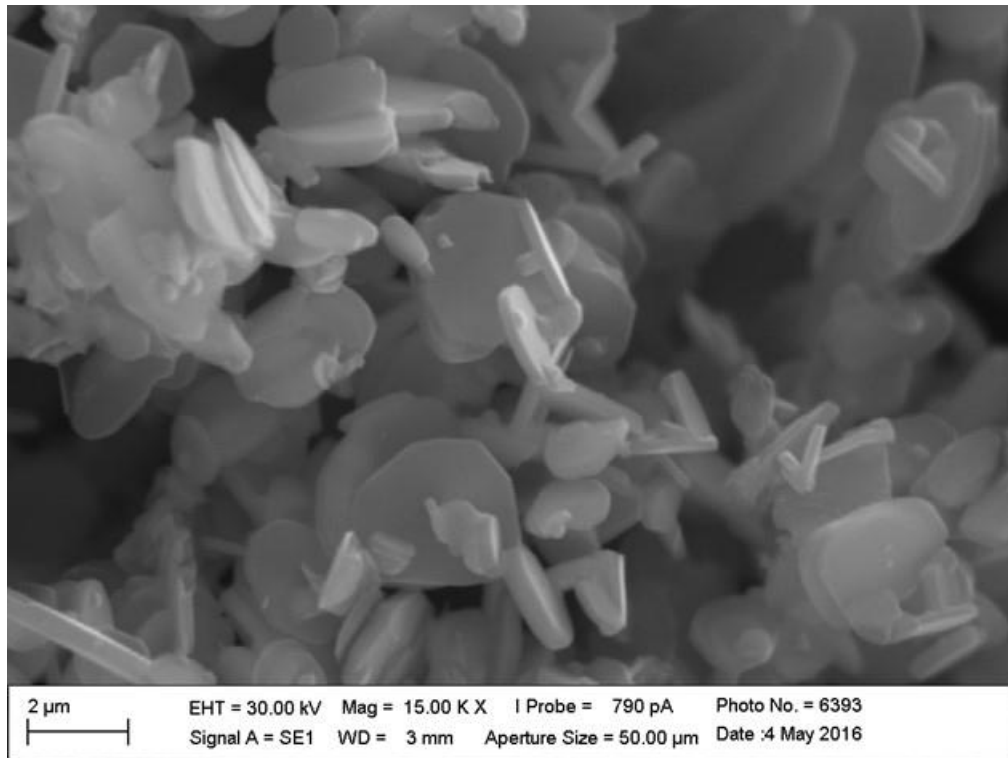
#### 4.2. Caracterização Morfológica de pós e eletrodos

A caracterização morfológica de pós de composição  $Ca_{3-x}Cu_xCo_4O_9$  ( $x = 0$  e  $0,2$ ) é apresentada nas Figuras 34 e 35. Como pode ser observado, independente da dopagem com CuO, os pós são formados por microplacas com formato irregular medindo até

aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro e centenas de nanômetros de espessura. Observa-se um leve aumento do tamanho de partícula como resultado da dopagem com íons de cobre. Partículas de cobaltita de cálcio com características morfológicas similares às sintetizadas neste trabalho foram obtidas por Mei et al., 2012, para pós obtidos pelos métodos de co-precipitação e reação no estado sólido.



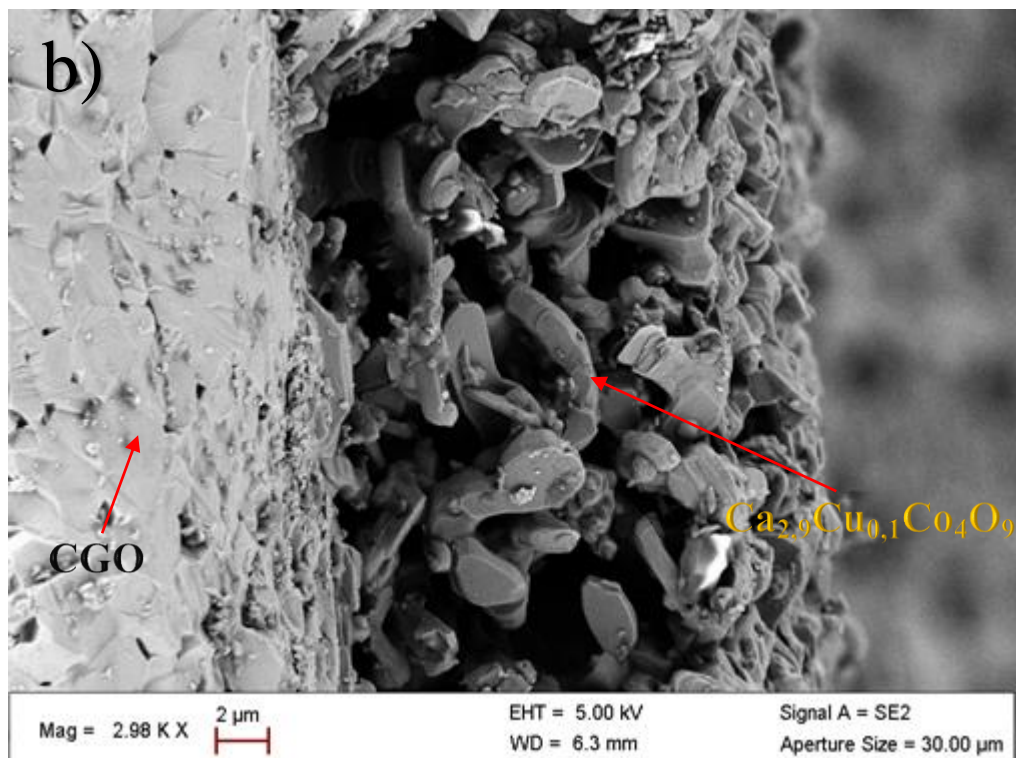
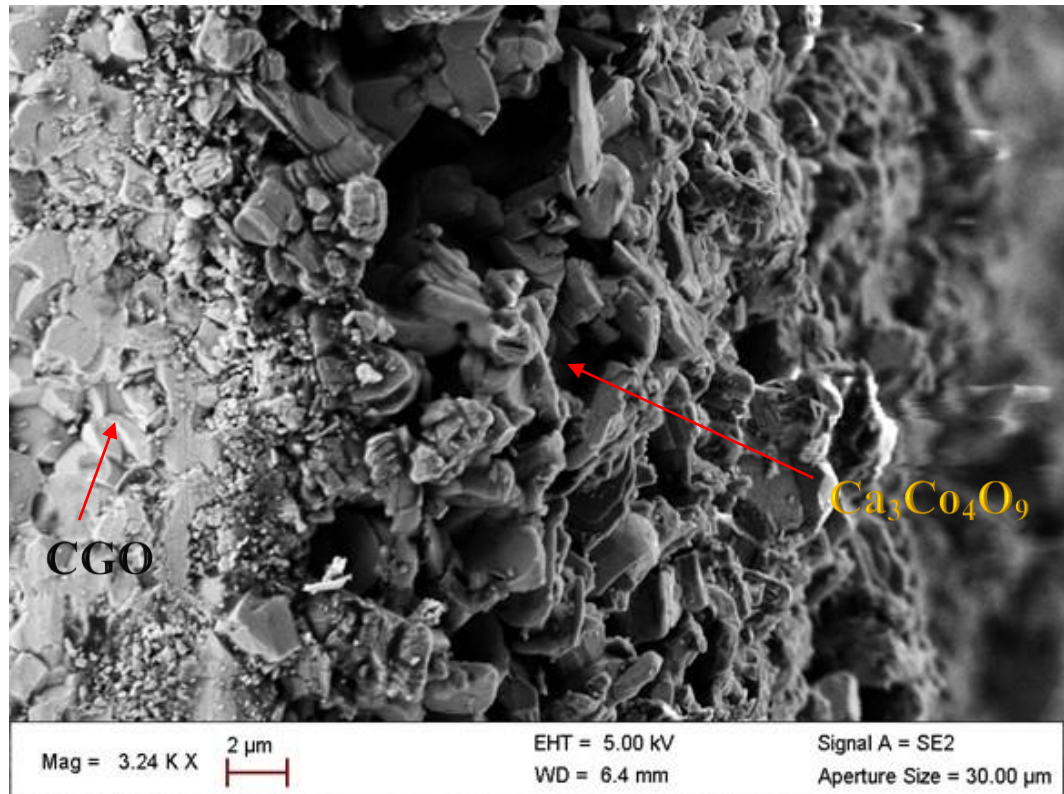
**Figura 35**– Micrografia do pó de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0$ ).



**Figura 36**– Micrografia do pó de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $x = 0,2$ ).

Micrografias das interfaces cátodo/substrato para cátodos de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0$  e  $0,1$ ) são apresentadas na Figura 37. Como pode ser observado, estes cátodos representativos são porosos e apresentam boa aderência com o substrato de céria-gadolínia. A espessura dos eletrodos é de aproximadamente  $20\ \mu\text{m}$ . A literatura relata que a faixa de espessura ideal para um eletrodo atuar como camada funcional catódica em uma SOFC é entre  $10$  e  $20\ \mu\text{m}$ , por não apresentar mudanças significativas na sua atividade eletroquímica (BELARDI et al., 2008; GARCIA et al., 2013). A ausência de trincas indica que há boa compatibilidade térmica entre os materiais que compõem as bicamadas. A dopagem com cobre parece aumentar a densificação do eletrodo, um feito que também foi observado em cátodos de composição  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) sinterizados entre  $975$  e  $1050\ ^\circ\text{C}$  (WANG et al., 2016).

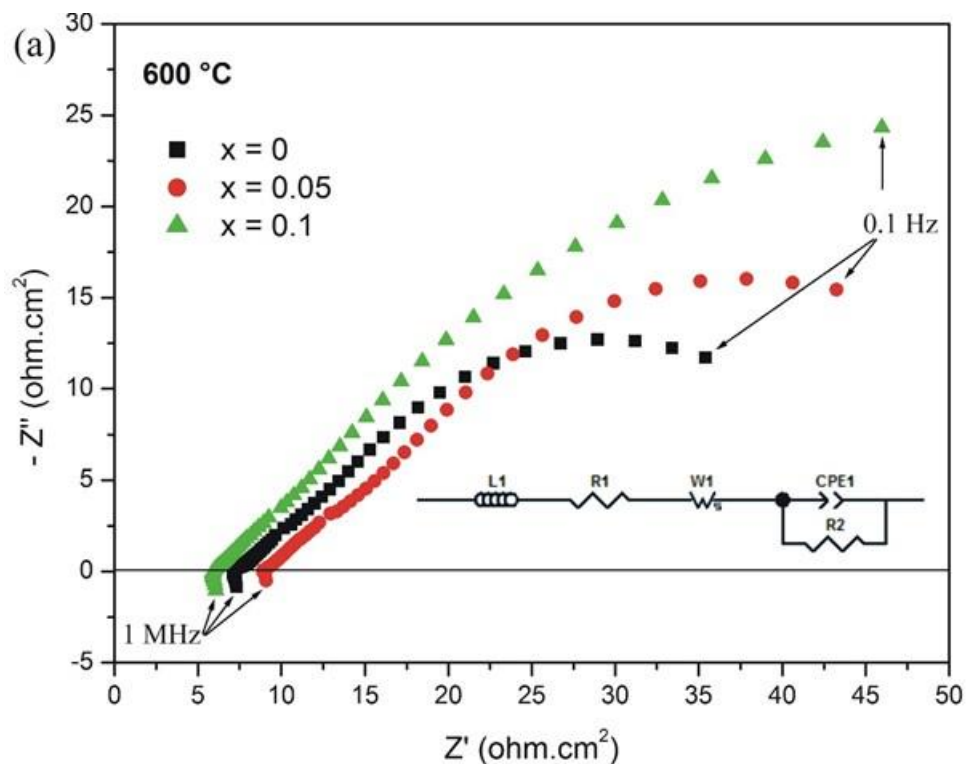
a)

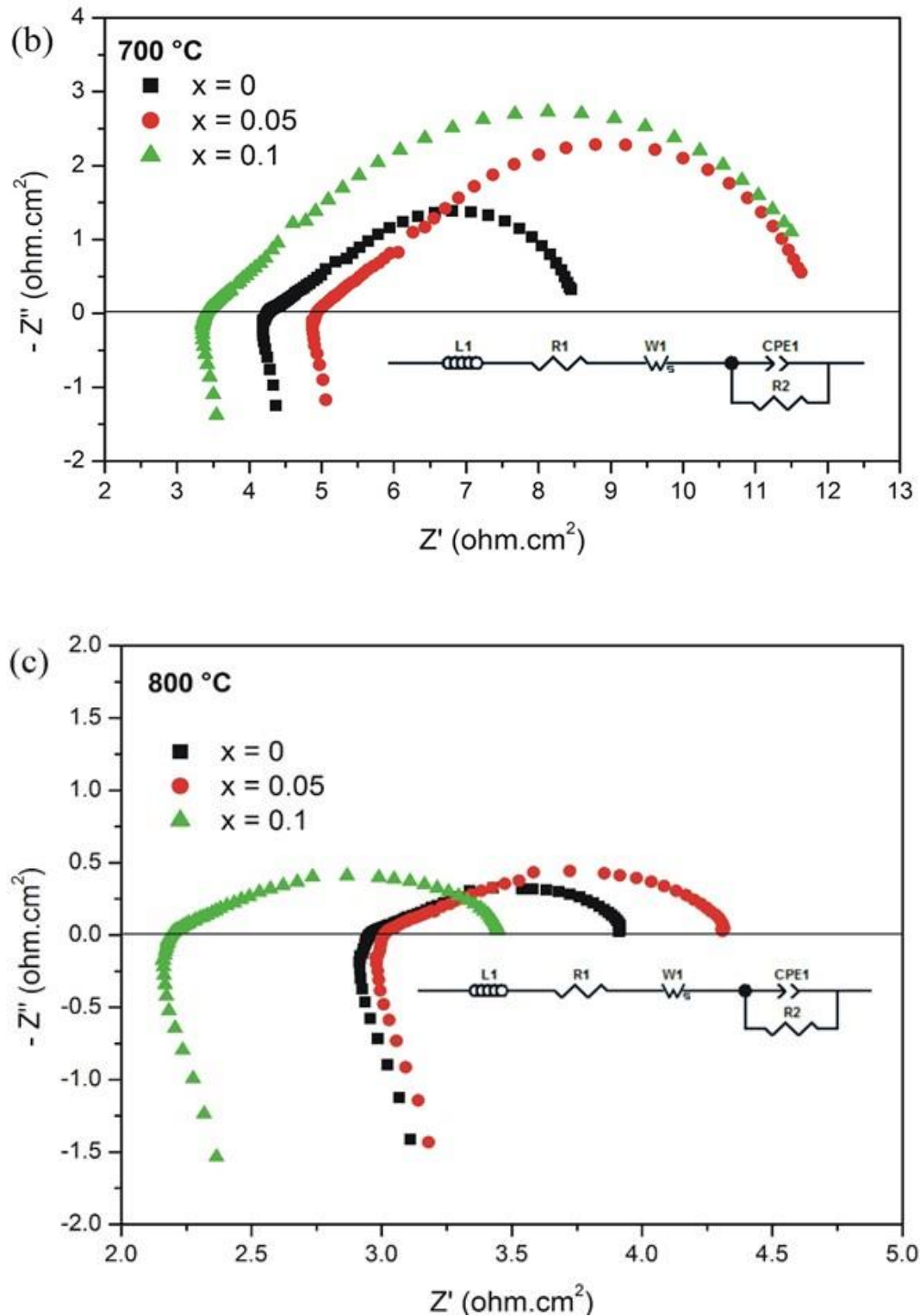


**Figura 37** - Micrografias das interfaces cátodo/substrato para cátodos de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0$ ) (a) e ( $x = 0,1$ , inferior) (b).

### 4.3. Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância

Espectros de impedância de células simétricas contendo cátodos de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0, 0,05$  e  $0,1$ ), medidos em ar entre  $600$  e  $800$  °C são apresentados na Figura 38. Os eixos das abscissas e das ordenadas correspondem às partes real e imaginária da impedância, respectivamente, e os valores de frequência aumentam da direita para a esquerda. Como pode ser observado, os espectros são caracterizados por um único arco de impedância interceptando o eixo real em aproximadamente  $45^\circ$  na região de alta frequência, característico da impedância de um elemento de Warburg. Cada elemento presente no circuito tem uma função específica na eletroquímica do sistema. O elemento L1 está relacionado à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e fios de platina que, mesmo com o sistema aterrado ainda produzem este efeito a altas temperaturas de medida, tipicamente acima de  $500^\circ\text{C}$ . R1 representa a resistência ôhmica do eletrólito (substrato de CGO), CPE1 é um elemento de fase constante (do inglês *Constant Phase Element*), W<sub>1</sub> e R2 são resistências associadas a processos de eletrodo ocorrendo em alta e baixa frequência, respectivamente.





**Figura 38** – Espectro de impedância de células simétricas de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0, 0,05$  e  $0,1$ ) como cátodo em ar sintético: (a) 600 °C, (b) 700 °C e (c) 800 °C.

A contribuição de baixa frequência (R2) pode ser atribuída a processos de difusão, incluem adsorção-dessorção de oxigênio, difusão de oxigênio na interface gás – filme e difusão superficial de espécies de oxigênio. A contribuição de alta frequência ( $W_1$ ) está

associada a processos de transferência de carga, com destaque para a difusão de íons de O<sub>2</sub> a partir do eletrodo para o eletrólito (FERCHAUD et al., 2011). O aumento da temperatura de operação favorece os processos de condução na estrutura, já que ocorre a redução da resistência do material; Siebert; Hammouche; Kleitz, 1995 mostraram que a resistência de Warburg obedece a Equação 22:

$$R_W = \frac{RT}{4F^2} \frac{\varepsilon}{C^o D} \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde,  $\varepsilon$  é o comprimento de difusão, D é o coeficiente de difusão das vacâncias do oxigênio e C<sup>o</sup> é a concentração das vacâncias do oxigênio, que pode ser afetada pela substituição de íons Ca por Cu na estrutura da cobaltita de cálcio.

Em função da geometria de célula simétrica, a Resistência Específica de Área (ASR, do inglês *Area Specific Resistance*) foi calculada a partir da resistência total do eletrodo (R =

---

**Resistências Normalizadas ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )**

W<sub>1</sub> +

R<sub>2</sub>)

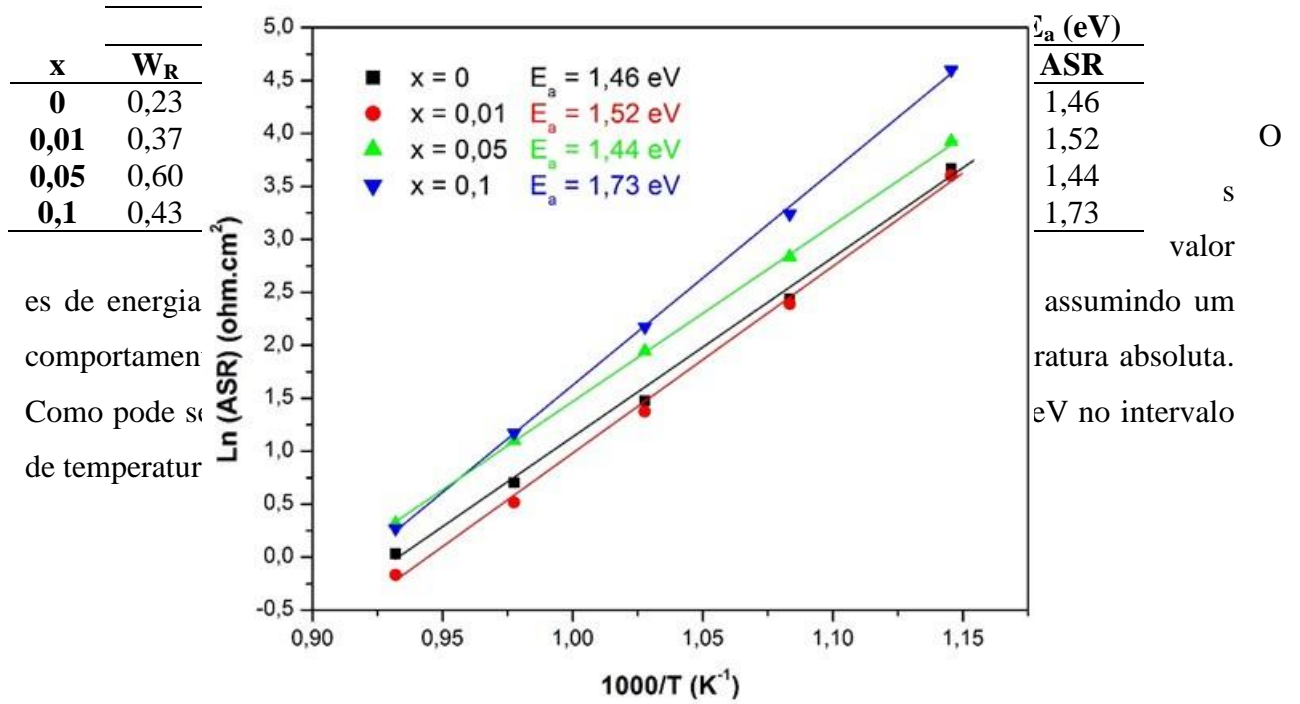
e

área

do

eletrodo (A), usando a expressão  $ASR = (R \times A)/2$ . Os valores de W<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (normalizadas pela razão A/2) e ASR em função da temperatura de medida (entre 600 e 800 °C) e do teor de cobre (entre 0 e 0,1) são apresentados na Tabela 10. De acordo com esta Tabela, as resistências são otimizadas (assumem os menores valores) para a composição Ca<sub>2,99</sub>Cu<sub>0,01</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. O melhor desempenho eletroquímico desta composição específica pode estar relacionado com o ajuste de porosidade (otimização microestrutural) resultante da pequena adição de cobre. Para a composição Ca<sub>2,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, o teor de cobre relativamente elevado acelera a densificação do eletrodo e, como resultado, a resistência associada à difusão gasosa (R<sub>2</sub>) chega a ser 2 (a 700 °C) a 3 (a 600 °C) vezes superior àquela da cobaltita livre de cobre.

**Tabela 10** – Resistências de polarização normalizadas e energias de ativação das amostras de Ca<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.



**Figura 39** - Gráfico de Arrhenius da resistência específica por área (ASR) em função da temperatura e a energia de ativação do catodo  $Ca_{3-x}Cu_xCo_4O_9$  calculada entre 600 e 800 °C.

A Tabela 11 apresenta um comparativo entre os valores de ASR para diversos cátodos à base de cobaltita de cálcio (NAGASAWA et al., 2009; ROLLE et al., 2011, 2012; ZOU et al., 2013). Estes valores indicam que a dopagem com cobre, associada ao uso do método dos precursores poliméricos modificado com gelatina, proporcionam a obtenção de cobaltitas de cálcio com grande potencial para aplicação como cátodos de SOFC. O composto com melhor desempenho eletroquímico deste trabalho ( $\text{Ca}_{2,99}\text{Co}_4\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{9-\delta}$ ) destaca-se entre compósitos  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  + 30 wt.% CGO contendo  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  obtido por reação de estado sólido.

**Tabela 11** - Comparativo do desempenho eletroquímico (ASR medida a 700 °C em ar) de diversos cátodos à base de cobaltita de cálcio.

Composição do cátodo	Método de preparação do eletrodo	ASR (ohm.cm <sup>2</sup> )	Ref.
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	Síntese por Pechini Modificado e calcinação a 900 °C por 1 h. Serigrafia e sinterização a 950 °C por 2 h.	4,37	Este trabalho
$\text{Ca}_{2,99}\text{Co}_4\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{9-\delta}$	Síntese por Pechini Modificado e calcinação a 900 °C por 1 h. Serigrafia e sinterização a 950 °C por 2 h.	3,95	Este trabalho
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	Reação de estado sólido a 880 °C por 12 h em ar. Serigrafia e sinterização a 700 °C por 2 h.	4,00	(NAGASAWA et al., 2009)
70 wt.% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ + 30 wt.% CGO	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ por reação de estado sólido a 880 °C. Serigrafia e sinterização a 800 °C.	4,50	(ROLLE et al., 2011)
70 wt.% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ + 30 wt.% CGO	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ por reação de estado sólido a 880 °C. Serigrafia e sinterização a 700 °C.	5,60	(ROLLE et al., 2012)
$\text{Ca}_{2,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{9-\delta}$	Reação de estado sólido a 880 °C por 20 h em ar. Serigrafia e sinterização a 950 °C por 4 h.	4,09	(ZOU et al., 2013)
$\text{Ca}_{2,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{3,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{9-\delta}$	Reação de estado sólido a 880 °C por 20 h em ar. Serigrafia e sinterização a 950 °C por 4 h.	~ 9,00	(ZOU et al., 2013)

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, a gelatina comercial demonstrou um excelente desempenho com direcionador da reação quando aplicada na síntese de pós cerâmicos pelo método de Pechini.

Os pós de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) obtidos pelo método de Pechini modificado com gelatina comercial apresentaram duas fases cristalinas:  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$  (monoclínica) e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cúbica). Não foram detectadas fases contendo o elemento cobre, sendo este um indicativo da formação de soluções sólidas  $\text{CaO-CoO-CuO}$ .

Os filmes obtidos por serigrafia foram porosos e apresentaram boa aderência com o substrato de céria-gadolínia. A espessura dos eletrodos é de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . A ausência de trincas indica que há boa compatibilidade térmica entre os materiais que compõem as bicamadas. A dopagem com cobre parece aumentar a densificação do eletrodo.

Nos cátodos de composição  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Cu}_x\text{O}_9$ , a otimização microestrutural ocorre para  $x = 0,01$  ( $\text{ASR} = 0,84 \Omega.\text{cm}^2$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para maiores valores de cobre acelera-se o processo de densificação do eletrodo, e como resultado, dificulta-se a difusão gasosa.

## REFERÊNCIAS

ABDELLAHI, M.; BAHMANPOUR, M.; BAHMANPOUR, M. Modeling Seebeck coefficient of  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Pr}, \text{Ga}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ag}$ ) thermoelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 345–352, 2014.

ABHAT, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. **Solar Energy**, v. 30, n. 4, p. 313–332, 1983.

ADLER, S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4791–4843, 2004.

ADLER, S. B.; LANE, J. A.; STEELE, B. C. H. Electrode Kinetics of Porous Mixed – Conducting Oxygen Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 11, p. 3554–3564, 1996.

AGUILAR-ARIAS, J. **Células a Combustível de óxido sólido planares: Processamento e avaliação do desempenho usando álcool como combustível.** [s.l.: s.n.].

AKHMAT, G. et al. Does energy consumption contribute to climate change? Evidence from major regions of the world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 123–134, 2014.

AMADO, R. S. et al. **Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações.** *Quimica Nova*, 2007.

AQUINO, F. M. **Preparação e Caracterização de Filmes Cerâmicos para Cátodos de Células a Combustível de Óxido Sólido.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

ARMSTRONG, P. Hydrogen Power - Science Fact or Science Fiction. **Borderlands**, v. 52, n. 04, 1996.

ASAHI, R. et al. Electronic structure of misfit-layered calcium cobaltite. **International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings**, v. 2002-Janua, n. October, p. 203–206, 2002.

AZAD, A. K.; KIM, J. H.; IRVINE, J. T. S. Structure–property relationship in layered perovskite cathode  $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Pr, Nd) for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 17, p. 7333–7337, 2011.

BANKS, C. E.; FOSTER, C. W.; KADARA, R. O. **Screen-Printing Electrochemical Architectures.** [s.l.] Springer, 2015.

BAÑOS, R. et al. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1753–1766, 2011.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy.** 2<sup>a</sup> Edição ed. Canadá: John Wiley & Sons, 2005.

BAUERLE, J. E.; HRIZO, J. Interpretation of the resistivity temperature dependence of high purity  $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 3, p. 565–570, 1969.

- BELARDI, R. M. et al. A importância da camada funcional em meia células catódicas para. **Revista matéria**, v. 13, n. 3, p. 522–532, 2008.
- BERNARDI, M. I. B. et al. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 463–466, 2009.
- BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; MALOS, J. H. Preparação, Caracterização e Propriedades Elétricas de Eletrólito Sólido para Célula a Combustível de Óxido Sólido. **Espaço Energia**, v. 12, p. 17–21, 2010.
- BHATTACHARYA, S. et al. Anisotropic electrical transport studies of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystals grown by the flux method. **Journal of Crystal Growth**, v. 277, n. 1-4, p. 246–251, 2005.
- BILGEN, S. Structure and environmental impact of global energy consumption. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 890–902, 2014.
- BORDENEUVE, H. et al. Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  sintered classically and by spark plasma sintering (SPS). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 2, p. 396–401, 2009.
- BOSE, B. Global Energy Scenario and Impact of Power Electronics in 21st Century. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, v. 60, n. 7, p. 1–1, 2012.
- BOSE, B. K. Power Electronics And Motor Drives. **Power Electronics And Motor Drives**, v. 56, n. 2, p. 649–729, 2006.
- BUTT, S. et al. High-temperature thermoelectric properties of La and Fe co-doped Ca-Co-O misfit-layered cobaltites consolidated by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 277–283, 2014.
- CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001.
- CHAKRABORTY, A. Advancements in power electronics and drives in interface with

growing renewable energy resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1816–1827, 2011.

CHAKRABORTY, S.; KRAMER, B.; KROPOSKI, B. A review of power electronics interfaces for distributed energy systems towards achieving low-cost modular design. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2323–2335, 2009.

CHÁVEZ, F. V.; HELLSTRAND, E.; HALLE, B. Hydrogen exchange and hydration dynamics in Gelatin gels. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 43, p. 21551–21559, 2006.

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

DELORME, F. et al. Effect of Ca substitution by Sr on the thermoelectric properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2311–2315, 2011.

DELORME, F. et al. Thermoelectric properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10038–10043, 2015.

DEMIREL, S.; AKSAN, M. A.; ALTIN, S. Low temperature electrical and thermal transport properties of the Ca<sub>3</sub>–xSbxCo<sub>4</sub>O<sub>9</sub> system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 12, p. 2251–2256, 2012.

DIEZ, J. C. et al. Enhancement of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> thermoelectric properties by Cr for Co substitution. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6051–6056, 2013.

DING, H. et al. High performance layered SmBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+??</sub> cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 815–817, 2009.

DING, X. et al. Synthesis and characterization of doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, n. 1-2, p. 346–350, 2008.

DUCONSEILLE, A. et al. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 360–376, 2014.

DUONG, A. T.; MUMM, D. R. Microstructural Optimization by Tailoring Particle Sizes for LSM-YSZ Solid Oxide Fuel Cell Composite Cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 1, p. B40, 2012.

DURÁN, P. et al. Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 9-10, p. 1711–1721, 2002.

EG&G TECHNICAL SERVICES, I. Fuel Cell Handbook. **Fuel Cell**, v. 7 Edition, n. November, p. 1–352, 2004.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 01–106, 2011.

FERCHAUD, C. et al. High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 1872–1879, 2011.

FERREIRA, B. G. P. **Estudo da sinterização de eletrólito sólido de céria dopada com gadolínia**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE PROGRAMA, 2012.

FIELD, C. B.; CAMPBELL, J. E.; LOBELL, D. B. Biomass energy: the scale of the potential resource. **Trends in Ecology and Evolution**, v. 23, n. 2, p. 65–72, 2008.

FJELLVA, H. Crystal Structure and Possible Charge Ordering. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 194, n. 124, p. 190–194, 2007.

FLORIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, 2004.

FUKUNAGA, H. et al. The relationship between overpotential and the three phase boundary length. **Solid State Ionics**, v. 86-88, n. PART 2, p. 1179–1185, 1996.

GARCIA, L. M. P. et al. Citrate-hydrothermal synthesis, structure and electrochemical performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes for IT-SOFCs. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 8385–8392, 2013.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., ET AL. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. **Trends in Food Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 3–16, 2009.

GROSSO, R. L. **Densificação e Condutividade da Zircônia-Escândia-Céria**. [s.l.] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2012.

GUO, L. et al. Kinetics of triple helix formation in semidilute gelatin solutions. **Macromolecules**, v. 36, n. 26, p. 9999–10008, 2003.

GUO, P. et al. A New Composite Material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  Developed for Intermediate-Temperature SOFC Cathode. **Fuel Cells**, n. 5, p. n/a–n/a, 2013.

GUSSO, C. **Preparação , caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$** . [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2008.

HAILE, S. M. Materials for fuel cells. n. March, p. 24–29, 2003.

HARRINGTON, W. F.; RAO, V. Collagen Structure in Solution. **Biochemistry**, v. 9, n. 19, p. 3714–3724, 1964.

HJALMARSSON, P.; SOGAARD, M.; MOGENSEN, M. Oxygen transport properties of dense and porous  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . **Solid State Ionics**, v. 180, n. 23-25, p. 1290–1297, 2009.

HJALMARSSON, P.; SØGAARD, M.; MOGENSEN, M. Defect structure, electronic conductivity and expansion of properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 8, p. 1853–1862, 2010.

HOFMAN, K. et al. High-throughput quantification of hydroxyproline for determination of collagen. **Analytical Biochemistry**, v. 417, n. 2, p. 289–291, 2011.

IM, H.-N. et al. Investigation of Oxygen Reduction Reaction on  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Electrode by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 7, p. F728–F735, 2015.

IWASAKI, K. et al. Power factors of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  -based solid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 358, p. 210–215, 2003.

JIANG, S. P. Issues on development of  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  cathode for solid oxide fuel cells.

**Journal of Power Sources**, v. 124, n. 2, p. 390–402, 2003.

KANG, M. G. et al. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials. **Acta Materialia**, v. 73, p. 251–258, 2014.

KAWAMOTO, H. Research and Development Trends in Solid Oxide Fuel Cell Materials. **Science & Technology Trends**, p. 52–70, 2008.

KENFAUI, D. et al. Texture, mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1-2, p. 472–479, 2010.

KENJO, T.; NISHIYA, M.  $\text{LaMnO}_3$  air cathodes containing  $\text{ZrO}_2$  electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 57, n. 3-4, p. 295–302, 1992.

KIM, J. H. et al. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ , a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 704–711, 2009.

KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, p. 111–114, abr. 2002.

KONTOROVICH, A. E.; EPOV, M. I.; EDER, L. V. Long-term and medium-term scenarios and factors in world energy perspectives for the 21st century. **Russian Geology and Geophysics**, v. 55, n. 5-6, p. 534–543, 2014.

KREUER, K. D. proton-conducting oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003.

KROPOSKI, B. et al. Benefits of Power Electronic Interfaces for. **IEEE Transactions on Energy Conversion**, vol 25 No.3, September 2010, p. 901–908, 2010.

LANKHORST, M. H. R.; BOUWMEESTER, H. J. M.; VERWEIJ, H. High-Temperature Coulometric Titration of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ : Evidence for the Effect of Electronic Band Structure on Nonstoichiometry Behavior. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 133, n. 2, p. 555–567, 1997.

LAPA, C. **CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS BASEADOS EM**

**CÉRIA NANO E MICROCRISTALINOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL.** [s.l.]  
Univeridade Federal de São Carlos, 2008.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained.** [s.l: s.n.]. v. 93

LEE, G. W. et al. Electrical conductivity and thermoelectric power studies of solution-combustion-processed  $\text{Ca}_{2.76}\text{Cu}_{0.24}\text{Co}_4\text{O}_9$ . **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1397–1402, 2013.

LI, F.; LI, J. F. Effect of Ni substitution on electrical and thermoelectric properties of  $\text{LaCoO}_3$  ceramics. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 105–110, 2011.

LI, S. et al. High temperature thermoelectric properties of oxide  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ . **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 1659–1660, 1999.

LI, S. et al. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  + ?? ( $x = 0.0-1.0$ ). **Ceramics International**, v. 27, n. 3, p. 321–324, 2001.

LIMELETTE, P. et al. Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 71, n. 23, p. 4–7, 2005.

LIN, Y. H. et al. High-temperature electrical transport and thermoelectric power of partially substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 132–136, 2007.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems.** [s.l.] John Wiley and Sons, 1987.

MAGUIRE, E. et al. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 127, n. 3, p. 329–335, 2000.

MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.

MAIGNAN, A. et al. Thermoelectric power in misfit cobaltites ceramics: Optimization by chemical substitutions. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 45, n. 3, p. 122–125, 2006.

- MALIC, B. et al. **Ferroelectric Thin Films for Energy Conversion Applications**. [s.l: s.n.].
- MARTÍNEZ, J. M. G. **Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>, para Aplicações em Células a Combustível**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2013.
- MASSET, A. C. et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. **Physical Review B**, v. 62, n. 1, p. 166–175, 2000.
- MEI, T. et al. Preparation of mixed oxides Ca<sub>9</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> and their electrochemical properties. **Materials Letters**, v. 82, p. 1–3, 2012.
- MENEZES, E. L. DE; PINTO, D. P. **Fontes de Energia Alternativa no Brasil**, 2006.
- MENZLER, N. H. et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 12, p. 3109–3135, 2010.
- MIYAZAKI, Y. Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides. **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1-4 SPEC. ISS., p. 463–467, 2004.
- MIYAZAKI, Y. et al. Modulated Structure of Misfit Layered Cobalt Oxide [(Ca<sub>0.90</sub>Bi<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>(Co<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub>. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 9A, p. 6252–6258, 9 set. 2004.
- MIZUSAKI, J.; MIWA, Y. Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxides La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 80, p. 102–111, 1989.
- MURRAY, E. P.; TSAI, T.; BARNETT, S. A. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study. **Solid State Ionics**, v. 110, n. 3-4, p. 235–243, 1998.
- NAGASAWA, K. et al. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-: A thermoelectric material for SOFC cathode. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 19, p. 4738–4745, 2009.
- NAKAMURA, T.; HOMMA, K.; TACHIBANA, K. Impedance spectroscopy of manganite films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, n. 9, p. 8408–11, 2011.
- NAN, J. et al. Thermoelectric properties of La-doped Ca-Co-O misfit cobaltites. **Solid State Communications**, v. 124, n. 7, p. 243–246, 2002.

- NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 46–52, 2009.
- NEJAT, P. et al. A global review of energy consumption , CO 2 emissions and policy in the residential sector ( with an overview of the top ten CO 2 emitting countries ). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 843–862, 2015.
- NOUDEM, J. G. et al. Thermoelectric ceramics for generators. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 1, p. 41–48, 2008.
- OAKENFULL, D.; SCOTT, A. Gelatin gels in deuterium oxide. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 2, p. 207–210, 2003.
- OKUYAMA, K. et al. Crystal structure of (Gly-Pro-Hyp)<sub>9</sub>: Implications for the collagen molecular model. **Biopolymers**, v. 97, n. 8, p. 607–616, 2012.
- ONO, Y. et al. Crystal Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Cobaltite  $\beta$ -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 166, n. 1, p. 177–181, 2002.
- PACHECO, F. Energias Renováveis : breves conceitos. **Conjuntura e Planejamento**, v. SEI, n. 149, p. 4–11, 2006.
- PARK, K. et al. High-temperature thermoelectric properties of Cu-doped Ca<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (0 < x < 0.4). **Journal of the Korean Physical Society**, v. 49, n. 4, p. 1553–1557, 2006.
- PARK, K.; NAM, S. W. Thermoelectric properties of Ca<sub>2.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics fabricated by solution combustion method. **Current Appl. Phys.**, v. 11, n. 3, p. 939–944, 2011.
- PECHINI, M. P. **US Patent# 3.330.697**, 1967.
- PENA, R.; CLARE, J. C.; ASHER, G. M. Doubly fed induction generator using back-to-back PWM converters and its application to variable-speed wind-energy generation. **IEE Proceedings - Electric Power Applications**, v. 143, n. 3, p. 231, 1996.
- PENG, R. et al. Prepared By Screen-Printing. **Solid State Ionics**, v. 153, p. 561–565, 2002.
- PERES, E. et al. Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento. **Solar Energy**, p. 1–22, 2003.

PIJOLAT, C. **16 - Screen-printing for the fabrication of solid oxide fuel cells (SOFC)**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012.

PRASOETSOPHA, N. et al. The effect of Cr substitution on the structure and properties of misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9+\delta}$  thermoelectric oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 199–205, 2014.

PREVEL, M. et al. Textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric oxides by thermoforging process. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 2–6, 2005.

RAMACHANDRAN, G. N.; KARTHA, G. Structure of Collagen. 1954, 1955. **The National medical journal of India**, v. 19, n. 6, p. 348–352, 2006.

RASEKH, S. et al. Effect of Cu by Co substitution on  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 7, p. 2309–2314, 2013.

RICARD-BLUM, S. The Collagen Family. **Cold Spring Harbor Perspectives in Biology**, v. 3, n. 1, p. 1–19, 2011.

RIED, P. et al. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 9, p. 1801–1808, 2008.

ROLLE, A. et al. Optimisation of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material  $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9-\delta}$ . **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7328–7332, 2011.

ROLLE, A. et al. Evidence of the current collector effect: Study of the SOFC cathode material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . **Fuel Cells**, v. 12, n. 2, p. 288–301, 2012.

ROTUREAU, D. et al. Development of a planar SOFC device using screen-printing technology. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12 SPEC. ISS., p. 2633–2636, 2005.

SAIDI, K.; HAMMAMI, S. The impact of CO<sub>2</sub> emissions and economic growth on energy consumption in 58 countries. **Energy Reports**, v. 1, p. 62–70, 2015.

SAMSON, A. J. et al. Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell

cathode using  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 24, p. 10606–10610, 2011.

SCHRIEBER, R.; GAREIS, H. Introduction. **Gelatine Handbook**, p. 1–44, 2007.

SEDMIDUBSKÝ, D. et al. Phase equilibria in Ca-Co-O system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 194, p. 199–205, 2012.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Progress in Materials Science Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804–874, 2012.

SIEBERT, E.; HAMMOUCHE, A.; KLEITZ, M. Impedance spectroscopy analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 11, p. 1741–1753, 1995.

SINGAL, S. C. **High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2004.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 305–313, 2000.

SINGHAL, S. C. Solid Oxide Fuel Cells. **The Electrochemical Society Interface**, p. 41–44, 2007.

SKINNER, S. J. Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes. **Fuel Cells Bulletin**, v. 4, n. 33, p. 6–33, 2001.

SOMIYA, S. ET AL. **Handbook of Advanced Ceramics**. [s.l.] Elsevier, 2003.

SONG, X. et al. Significant enhancement of electrical transport properties of thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  through Yb doping. **Solid State Communications**, v. 152, n. 16, p. 1509–1512, 2012.

SOTELO, A. et al. Effect of synthesis methods on the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramic

- performances. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 221, n. 9, p. 247–254, 2015.
- SUGIURA, S. et al. Role of oxygen vacancy in dissociation of oxygen molecule on SOFC cathode: Ab initio molecular dynamics simulation. **Solid State Ionics**, v. 285, p. 209–214, 2016.
- SUGIYAMA, J. et al. A common behaviour of thermoelectric layered cobaltites: incommensurate spin density wave states in. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 15, p. 8619–8630, 2003a.
- SUGIYAMA, J. et al. Hidden magnetic transitions in the thermoelectric layered cobaltite  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ . **Physical Review B**, v. 68, n. 13, p. 134423, 2003b.
- TAKADA, K.; SAKURAI, H.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. Superconductivity in two-dimensional  $\text{CoO}_2$  layers. **Nature**, v. 422, n. March, p. 53–55, 2003.
- TANG, G. et al. Improving the spin entropy by suppressing  $\text{Co}^{4+}$  concentration in thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1341–1344, 2013.
- TERRY A. RING. **Ceramic Powder Synthesis, In Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. San Diego: Academic Publisher, 1996.
- TIETZ, F. Peculiarities in the thermal expansion behavior of ceramic fuel cell materials. **Advances in science and technology**, p. 61–70, 1999a.
- TIETZ, F. Thermal expansion of SOFC materials. **Ionics**, v. 5, p. 129–139, 1999b.
- ULLMANN, H. et al. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1-2, p. 79–90, 2000.
- VARGAS, R. A. **SÍNTESE , PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DE CÁTODO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA REINALDO**. [s.l.] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2012.
- VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o brasil no contexto mundial. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009.

WACHSMAN, E.; SINGHAL, S. Solid oxide fuel cell commercialization, research and challenges.. **The Electrochemical Society Interface**, n. Fall, p. 38–43, 2009.

WANG, H.; LISERRE, M.; BLAABJERG, F. Toward reliable power electronics: Challenges, design tools, and opportunities. **IEEE Industrial Electronics Magazine**, v. 7, n. 2, p. 17–26, 2013.

WANG, S.-F. et al. Characteristics of Cu and Mo-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9-\delta$  cathode materials for use in solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 11239–11247, 2016.

WEI, B. et al. Synthesis, electrical and electrochemical properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxide for IT-SOFC cathode. **Journal of Power Sources**, v. 176, n. 1, p. 1–8, 2008.

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

WOERMANN, E.; MUAN, A. Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 1455–1459, 1970.

XU, G. et al. High temperature transport properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  system. **Solid State Communications**, v. 124, n. 3, p. 73–76, 2002.

XU, H. M.; YAN, H. G.; CHEN, Z. H. Low-temperature combustion synthesis and sintering of nanosized  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powders. **Materials Characterization**, v. 59, n. 3, p. 301–305, 2008.

XU, X. et al. Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 17-18, p. 1513–1520, 2005.

YU, S. et al. Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 581–587, 2015.

ZHANG, Y. F. et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  nanoparticles by citrate sol-gel method. **Materials Letters**, v. 60, n. 20, p. 2443–2446, 2006.

ZHANG, Y.; ZHANG, J.; LU, Q. Synthesis of highly textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics by spark

plasma sintering. **Ceramics International**, v. 33, n. 7, p. 1305–1308, 2007.

ZHAO, L. et al. Electrochemical performance of novel cobalt-free oxide  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  for solid oxide fuel cell cathode. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 1859–1861, 2010.

ZHOU, Y. et al. Thermoelectric properties of highly grain-aligned and densified Co-based oxide ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 5, p. 2653–2658, 2003.

ZHU, G. et al. Preparation and electrical properties of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  using a glycine nitrate process. **Ceramics International**, v. 31, n. 1, p. 115–119, 2005.

ZOU, J. et al. Preparation and evaluation of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) as novel cathodes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 10, p. 8592–8602, 2012.

ZOU, J. et al. Effects of transition metal ion dopants on the performance of  $\text{Ca}_{2.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  cathode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 558, p. 188–194, 2013.

ZUEV, A. Y.; SEREDA, V. V.; TSVETKOV D. Defect Structure and Defect-Induced Expansion of MIEC Oxides - Doped Lanthanum Cobaltites. **ECS Transactions**, v. 45, n. 1, p. 63–73, 2012.

ZUO, C. et al. A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors. **Advanced Materials**, v. 20, n. 17, p. 3280–3283, 2008.