



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE
COBALTITA DE CÁLCIO COMO CÁTODO DE CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

JAKELINE RAIANE DORA DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

João Pessoa - PB
Fevereiro – 2018

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE COBALTITA DE CÁLCIO COMO CÁTODO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

JAKELINE RAIANE DORA DOS SANTOS

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais

ORIENTADOR: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
AGÊNCIA FINANCIADORA: CAPES

João Pessoa - PB
Fevereiro – 2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237c Santos, Jakeline Raiane Dora dos.

Caracterização estrutural e eletroquímica de cobaltita de cálcio como cátodo de célula a combustível de óxido sólido / Jakeline Raiane Dora dos Santos. - João Pessoa, 2018.

95 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Célula combustível - óxido sólido. 3. Polarização catódica. I. Macedo, Daniel Araújo de. II. Título.

UFPB/BC

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE COBALTITA DE CÁLCIO COMO CÁTODO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

JAKELINE RAIANE DORA DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado avaliada em 22 / 02 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Daniel Araújo de Macedo

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Orientador
DEMAT – UFPB

Dr. Thiago Araujo Simões
Examinador interno
PPCEM – UFPB

Fabiane de Carvalho Fim

Prof.^a Dr.^a Fabiana de Carvalho Fim
Examinador(a) externa ao PPCEM
DEMAT - UFPB

Prof.^a Dr.^a Auristela Carla de Miranda
Examinador(a) externa ao PPCEM
DEMAT - UFPB

“Se você não construir o seu sonho, alguém vai contratar você para ajudar a construir o dele.”

Morgan Freeman

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela oportunidade de chegar até aqui e vencer todas as dificuldades e limitações.

Aos meus pais, Maria de Fátima e João Serafim, pelo generoso amor que me dedicam e pelas valiosas lições ao longo da vida.

Aos meus irmãos Juliana e João, pela força, compreensão, carinho e por serem os melhores irmãos que Deus me concedeu.

A minha querida avó Arlinda e meu tio Afonso, por todo amor e ajuda, ao longo da minha vida e dos meus estudos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Macedo, pelo exemplo de profissional, pela experiência, auxílio e orientação em todas as etapas desta jornada, para que enfim esse trabalho pudesse ser concluído.

As minhas antigas casas, UFCG e UEPB, por todo o aprendizado recebido.

A minha orientadora do PIBIC e estágio, Ana Cristina de Figueiredo Melo Costa, por todo aprendizado de vida e profissional, ao longo dos 5 anos em que trabalhamos juntas, e que eu levarei para sempre comigo.

Ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo conhecimento adquirido e empenho em transmitir o saber.

Aos amigos da UFPB, que contribuíram no meu caminhar acadêmico, e com os quais muito aprendi, Luciena, Nathalia, Divania, Glageane, Thayse, Rennah, Aline, André, Christiano, Jacy, Wenya e Rinaldo, pela amizade e companheirismo em todas as horas e pelo apoio.

A equipe do laboratório LACOM da UFPB, especialmente, Laís, Suelen, Jô e Katiane, pela acolhida, apoio e disposição em me ajudar.

Aos meninos, Grilo, Francisco, Thiago e Rafael, pelas análises concebidas.

Aos professores membros da banca examinadora, pela disponibilidade de estarem presentes neste momento e pelas valiosas contribuições.

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

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos meus Pais que sempre enxergaram
virtudes nos meus defeitos. **DEDICO.**

RESUMO

Nas últimas décadas, principalmente pelo advento de novas tecnologias, com o crescimento exponencial da população, a intensificação do uso de combustíveis fósseis tem gerado grandes impactos ao meio ambiente. Neste cenário, a busca por alternativas energéticas tem sido constante. Uma solução em ascensão é o uso da tecnologia de célula a combustível, que tem como princípio a conversão de energia química em energia elétrica. Este trabalho teve como objetivo estudar a cobaltita de cálcio como potencial material de cátodo para células a combustível de óxido sólido (SOFC). Pós de composição $\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) foram obtidos usando o método Pechini modificado pelo uso de gelatina. Os pós como obtidos foram calcinados a 900 °C por 2 h e caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os parâmetros de rede foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração. A caracterização eletroquímica foi realizada em condições de circuito aberto e sob polarização catódica usando uma configuração de 3 eletrodos. Os resultados de DRX e MEV indicaram a obtenção de partículas de soluções sólidas $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ livres de fases secundárias e com o formato de microplacas de até 5 μm de diâmetro. Os resultados eletroquímicos destacam o potencial da cobaltita de cálcio como material de cátodo de SOFC, apresentando resistência total de polarização (R_p de 2,8 $\Omega \text{ cm}^2$ a 700 °C em oxigênio) competitiva em relação a cobaltitas da literatura e baixos valores de polarização catódica (123 mV a 700 °C e 100 mA/cm²) em relação a cátodos alternativos para SOFC.

Palavras-chave: Cobaltita de cálcio; estrutura cristalina; espectroscopia de impedância; polarização catódica; célula combustível de óxido sólido.

ABSTRACT

In the last decades, mainly due to the advent of new technologies, with the exponential growth of the population, the intensification of the use of fossil fuels has generated great impacts to the environment. In this scenario, the search for energy alternatives has been constant. A rising solution is the use of the fuel cell technology, which has the principle of converting chemical energy into electrical energy. This work aimed to study calcium cobaltite as a potential cathode material for solid oxide fuel cells (SOFC). Powders of composition $\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9.5}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) were obtained using the Pechini method modified by using gelatin. The obtained powders were calcined at 900 °C for 2 h and characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The lattice parameters were determined by Rietveld refinement of the diffraction data. The electrochemical characterization was performed under open circuit conditions and under cathodic polarization using a 3 electrode configuration. The results of XRD and SEM indicated the attainment of particles of $\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9.5}$ solid solutions free of secondary phases and in the format of microplates up to 5 μm in diameter. The electrochemical results highlight the potential of calcium cobaltite as a cathode material of SOFC, presenting total polarization resistance (R_p of 2.8 $\Omega \text{ cm}^2$ at 700 °C in oxygen) competitive with cobaltites from literature and low values of cathodic polarization (123 mV at 700 °C and 100 mA/cm^2) in comparison to alternative cathodes for SOFC.

Keywords: Calcium cobaltite; crystalline structure; impedance spectroscopy; cathodic polarization; solid oxide fuel cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) William Robert Grove, Jurista e Professor. b) O primeiro experimento do Grove no desenvolvimento teórico e prático de células de combustível.	18
Figura 2 - Principais componentes de uma célula a combustível unitária.	21
Figura 3 - Diagrama de operação da célula a combustível.	22
Figura 4 - Queda de potencial de uma célula a combustível em operação.	25
Figura 5 - Tipos de células a combustível em função da temperatura de operação e do íon transportado.	27
Figura 6 - Comparação do sistema básico de combustão e a eficiência das células de combustível versus potência instalada.	30
Figura 7 - Esquema básico de funcionamento de uma SOFC.	33
Figura 8 - Microestrutura de uma seção transversal de uma célula a combustível de óxido sólido da Siemens Westinghouse. (Fonte: Singhal, 2000.)	35
Figura 9 - Diagrama esquemático do limite de fase tripla do cátodo.	39
Figura 10 - Mecanismo da reação de redução de oxigênio em (a) um cátodo convencional e (b) em um cátodo condutor misto.	43
Figura 11 - Progresso da pesquisa em componentes de materiais de SOFC de acordo com a web de ciência ISI.	45
Figura 12 - Estrutura em camadas das cobaltitas baseadas no sódio, cálcio e no par bismuto e estrôncio.	47
Figura 13 - Estrutura cristalina da cobaltita de cálcio. Os eixos a e c estão relacionados com os parâmetros de rede dos dois subsistemas enquanto que os eixos b_1 e b_2 correspondem aos parâmetros do subsistema de Ca_2CoO_3 e CoO_2 , respectivamente.	48
Figura 14 - Diagrama de fases teórico do sistema CaCo-O. T representa a temperatura em Kelvin e x a concentração do íon cobalto.	50
Figura 15 - Reações envolvidas no método Pechini.	54
Figura 16 - Técnica de Screen-Printing.	56
Figura 17 - Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária.	57
Figura 18 - Diagrama de Nyquits dos materiais policristalinos evidenciando as diferentes contribuições de impedância.	58
Figura 19 - Fluxograma da primeira parte da obtenção dos pós da cobaltita de cálcio.	61
Figura 20 - Fluxograma da segunda parte da obtenção dos pós da cobaltita de cálcio.	62
Figura 21 - 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.	64
Figura 22 - Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância. ...	65

Figura 23 – Difractogramas observado, calculado (vermelho) e residual (verde) de cobaltitas de cálcio com diferentes concentrações molares do dopante Cu^{+2}	66
Figura 24 – Micrografia do pó de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($x = 0$).	68
Figura 25 – Micrografia do pó de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($x = 0,15$).	69
Figura 26 – Micrografia da interface $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{CGO}$	69
Figura 27 - a) Diagramas de impedância do cátodo C349 medidos em $p\text{O}_2 = 1$ atm,	70
Figura 28 - Dependência das resistências de polarização do eletrodo (R_2 , R_3 e R_p) com o inverso da temperatura absoluta, medidas em $p\text{O}_2 = 1$ atm.	71
Figura 29 - Dependência com a diferença de potencial aplicada: a) R_{ohm} e b) R_p	74
Figura 30 - Polarização catódica entre 550 e 700 °C.	75
Figura 31 - Efeito da pressão parcial de oxigênio sobre: a) R_{ohm} , b) R_p e c) polarização catódica (η). Dados obtidos na faixa de temperatura de 550-700 ° C. ..	76

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Características dos principais tipos de células a combustível	28
Tabela II - Reagentes utilizados na síntese de cobaltitas de cálcio.....	60
Tabela III - Parâmetros de rede e índices de refinamento para as composições em estudo.....	67
Tabela IV - Valores de energia de ativação (E_a) e capacitância para as diferentes resistências de eletrodo, entre 550 e 700 °C a $pO_2 = 1$ atm	73
Tabela V - Comparação de polarização catódica (η) e densidade de corrente (J) para diferentes cátodos de SOFC, medidas a 700 °C.....	78

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

GEE - Gases do Efeito Estufa

OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

Mtep - Milhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo

OIE - Oferta Interna de Energia

OIEE - Oferta Interna de Energia Elétrica

BEN - Balanço Energético Nacional

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas

CO₂ – Dióxido de Carbono

PEMFC -Células a combustível de membrana polimérica

AFC -Células a combustível alcalinas

PAFC -Células a combustível de ácido fosfórico

MCFC -Células a combustível de carbonato fundido

SOFC - Célula a Combustível de óxido Sólido

PEG - Poli (etileno glicol)

θ - Ângulo de difração

YSZ - Zircônia estabilizada com ítria

LSM - Manganitas de Lantânio dopado com Estrôncio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. Células à Combustíveis.....	18
2.1.1. História.....	18
2.1.2. Componentes de uma célula a combustível	21
2.1.3. Princípio de funcionamento	22
2.1.4. Tipos de Célula a combustível	26
2.2. Célula a Combustível de Óxido Sólido – SOFC	28
2.2.1. Propriedades das SOFCs.....	30
2.2.2. Princípio de funcionamento das SOFCs.....	32
2.2.3. Materiais para as SOFCs	34
2.2.3.1. Eletrólitos	34
2.2.3.2. Anodo.....	37
2.2.3.3. Catodo	38
2.3. Desenvolvimento e algumas Pesquisas em Materiais para Cátodos.....	43
2.4. Cobaltitas	45
2.4.1. Cobaltita de cálcio	47
2.4.2. Método de ajuste das propriedades da cobaltita de cálcio	51
2.4.3. Método de síntese dos pós	52
2.4.3.1. Método dos precursores poliméricos (Pechini)	53
2.4.3.2. Método dos precursores poliméricos modificado com gelatina.....	55
2.5. Processo de deposição – SCREEN-PRITING	55
2.6. Espectroscopia de Impedância	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1. Materiais	60
3.2. Metodologia	60
3.2.1. Obtenção dos pós	60
3.2.2. Moagem.....	62
3.2.3. Caracterização dos Pós	62
3.2.3.1. Difratomia de raios X (DRX).....	63
3.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63

3.2.4. Obtenção dos Filmes de cobaltita de cálcio por serigrafia	63
3.2.5. Caracterização eletroquímica	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Caracterização estrutural	66
4.2. Caracterização morfológica	68
4.3. Caracterização Eletroquímica	69
CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história, diversas foram as fontes e as formas de energia utilizadas: força humana, tração animal, vapor, carvão, petróleo e derivados, biomassa, água, vento, eletricidade, dentre outras. Elas foram empregadas como meio para a produção de bens e serviços. Se, por um lado, o uso da energia contribui para a sociedade como um todo, por outro, apresenta limites, questionamentos e desafios na medida em que gera impactos sobre o meio ambiente e os indivíduos. Neste sentido, destaca-se a energia gerada a partir de combustíveis fósseis, como o petróleo em função dos limites de suas reservas mundiais (SCHUTZ; MASSUQUETTI; ALVES, 2013).

A combustão desses combustíveis provoca emissões de poluentes como o NO_x, SO_x e os gases do efeito estufa (GEE). Acredita-se que as emissões de GEE associadas à geração de energia é uma das principais causas das mudanças climáticas. O aumento da concentração de gases do efeito estufa implica no aumento da temperatura média global com mudanças climáticas potencialmente irreversíveis, contribuindo com impactos adversos sobre os recursos hídricos, os ecossistemas, a saúde humana, à segurança alimentar e a vida aquática próximas à costa. Esses fatores tem incentivado pesquisas na busca de novas tecnologias e fontes de energia que sejam capazes de suprir a demanda energética ao redor do mundo (GOMES, 2017). Então, diante dessa maior preocupação pela proteção ambiental e pelo uso eficiente de energia, elevou-se o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias que atendam a essa demanda crescente de energia, possuindo simultaneamente caráter renovável e não poluidor. Algumas alternativas, como energia eólica e solar, atendem ao critério de baixa poluição, no entanto apresentam limitações devido à saída instável de energia e à dificuldade de interligação com a rede energética já existente. (LIM et al, 2015; CHEN et al, 2011). Em geral, ainda existem barreiras que impedem a total substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energias renováveis. Apesar dos desafios, há um crescente interesse em energias renováveis em todo o mundo, principalmente porque algumas dessas fontes podem ser produzidas continuamente, o que aumenta a segurança no fornecimento (GOMES, 2017).

Dentre as formas alternativas de produzir energia, a tecnologia de células a combustível destaca-se pela capacidade de gerar energia elétrica mediante reações

químicas e com baixa emissão de poluentes. As células a combustível podem operar a partir de diversas fontes de combustíveis primários, como hidrogênio, gás natural, hidrocarbonetos, biomassa, entre outros. (LIM et al, 2015; CHEN et al, 2011).

As células a combustível são tecnologias promissoras para uso em diversas aplicações, tais como, automóveis, dispositivos eletrônicos, missões espaciais, equipamentos para soldados, drones, aeroplanos e barcos de pequeno porte, entre outras (GOMES, 2017). Atualmente existem vários tipos de células a combustível. Elas operam em diferentes regimes de temperatura, incorporam diferentes materiais e diferem em suas características de performance, mas possuem o mesmo princípio de funcionamento. Os tipos podem ser subdivididos em células a combustível de baixa temperatura, até 450 °C (Célula Alcalina; Célula de Membrana Polimérica e Célula Ácido Fosfórico) e células a combustível de alta temperatura, acima de 500 °C (Célula de Carbonatos Fundidos e Célula a Combustível de Óxido Sólido) (OUBA, 2016).

Células a combustível de óxido sólido SOFC (*solid oxide fuel cell*) são altamente eficientes e com baixa emissão de poluentes. Flexibilidade de combustível e rápida cinética de eletrodos estão entre as principais características das SOFCs que trabalham na faixa de temperatura entre 600 e 800 °C. Dentre os diversos materiais de cátodo para SOFC, destacam-se as perovskitas à base de La, Sr, Co e Fe (LEE; KIM, 2015). Recentemente, óxidos à base de Ca e Co (cobaltitas de cálcio: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$) também têm sido estudados como materiais de cátodo (LI et al., 1999; LIMELETTE et al., 2005; LIN et al., 2007; LIMA et al., 2017; FULGÊNCIO et al., 2017). Estes compostos apresentam uma estrutura desajustada 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 (NAGASAWA et al., 2009).

Neste contexto, este trabalho de mestrado teve como objetivo estudar a cobaltita de cálcio como potencial material de cátodo para SOFC. A inovação do trabalho reside na caracterização eletroquímica usando uma configuração de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência) com a finalidade de simular o funcionamento de uma SOFC completa. Os materiais particulados foram obtidos via um método de precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina. Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- ✓ Estudar a estrutura cristalina e a morfologia de pós de cobaltita de cálcio com adições de íons Cu ($\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,15$);
- ✓ Estudar o desempenho eletroquímico em função da temperatura e da diferença de potencial aplicado à célula. A caracterização eletroquímica inclui: determinação de resistências, capacitâncias e energias de ativação em condições de circuito aberto; resistências em função da diferença de potencial; resistências e polarização (perda de potencial) em função da pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$ local) e polarização em função da densidade de corrente.

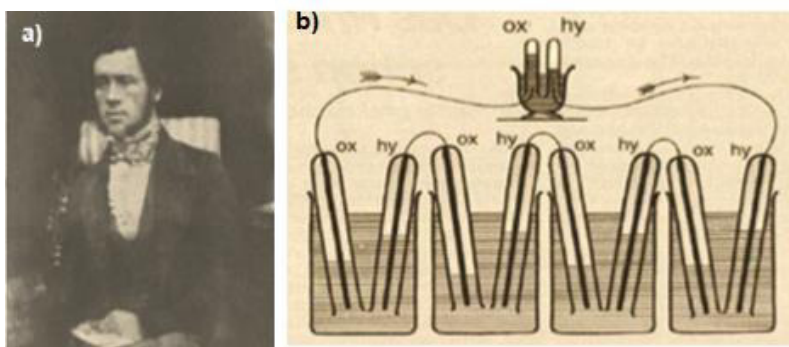
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Células à Combustíveis

2.1.1. História

A primeira suposta Célula a combustível foi construída em 1801 por Humphrey Davy, que realizou estudos em eletroquímica usando carbono (C) e ácido nítrico (HNO_3). Em 1838, o químico alemão Christian Friedrich Schönbein realizou a primeira pesquisa científica com uma célula a combustível. Porém, foi Sir William Robert Grove em 1839, que introduziu o conceito de células a combustível de hidrogênio, por meio, de imersão de dois eletrodos de platina sobre uma extremidade em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 (aq)) e as outras extremidades isoladas separadamente em recipientes de oxigênio e hidrogênio (Figura 1). Grove observou que existia ali uma corrente constante que fluía entre os eletrodos. Com isso, percebeu que a combinação de pares de eletrodos conectados em série produzia uma queda de tensão superior, criando, assim, a primeira célula a combustível, que Grove chamou de bateria a gás, que consistia de 50 minicélulas com eletrodos de platina bidimensionais (31,75 milímetros de largura) (ANDÚJAR; SEGURA, 2009). Os tubos isolados e fechados produziam água e gases, e foi observado que o nível de água aumentava em ambos os tubos onde a corrente elétrica passava (AMADO et al. 2007a).

Figura 1 - **a)** William Robert Grove, Jurista e Professor. **b)** O primeiro experimento do Grove no desenvolvimento teórico e prático de células de combustível.



Fonte: Sedeño, 2006.

Um dos experimentos mais importantes para compreensão dos mecanismos físico-químicos e fundamentos teóricos das células a combustível foi realizado em

1893 na Alemanha pelo Friedrich Wilhelm Ostwald, que conseguiu determinar empiricamente a relação entre os principais componentes da célula a combustível, isto é, eletrodos e eletrólito, o agente oxidante, redutor utilizados, os ânions e cátions que participam das reações eletroquímicas (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

Já em 1896, o norte-americano Willian Jacques desenvolveu a primeira célula a combustível com potência apreciável para aplicação, ela trabalhava em altas temperaturas, acima de 400°C, onde o eletrólito era composto de NaOH fundido e o combustível era o ânodo de Carbono. Sua célula, composta de 100 unidades tubulares, atingiu uma potência de 1,5 KW (APPLEBY,1990). No entanto, sua eficiência eletroquímica era bastante baixa e os efeitos termoelétricos acabavam sendo mais predominantes na geração de corrente.

Logo mais tarde, Nernst em 1899 começou com a descoberta dos eletrólitos sólidos. O “composto Nernst” como um eletrólito até mesmo hoje representa a base para a promissora célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*) na produção estacionária de energia. Em 1935 ela foi proposta por Walther Schottky para esta aplicação (MÖBIUS, 1997).

No início do século 20 a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se mais importante devido ao crescente uso de eletricidade (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001). Emil Baur, na suíça, conduziu uma ampla pesquisa em diferentes tipos de célula a combustível durante a primeira metade do século 20. O trabalho de Baur inclui equipamentos com alta temperatura (usando prata fundida como um eletrólito) e uma unidade que usava um eletrólito sólido de argila e óxidos metálicos. Francis Thomas Bacon começou a pesquisa em células a combustível com eletrólito alcalino no fim dos anos de 1930. Em 1939, sua primeira célula foi construída. Desde 1945 os três principais grupos de pesquisa, na Alemanha, EUA e Rússia, em células a combustível melhoraram as suas tecnologias com propósitos industriais. Em conexão com o programa aeroespacial Apollo em 1960, a NASA gastou dezenas de milhões de dólares em um programa bem sucedido que usou célula a combustível baseada em hidrogênio como fonte energética para o sistema elétrico *on-board* na missão Apollo para a lua (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

Também nas décadas de 1950 e 1960, surgiram células que utilizavam ácido fosfórico e carbonatos fundidos como eletrólitos, as células de óxido sólido de alta temperatura que operam a 1000°C e as células de membrana polimérica hidratada de

baixa temperatura. Na década de 70 a busca era por eletrodos com maior área superficial e menor deterioração, aumentando o desempenho e tempo de vida dos dispositivos (ANDÚJAR; SEGURA, 2009) e na década de 1980 os principais países investindo na tecnologia das células a combustível eram Estado Unidos, Canadá e Japão (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

Já na década de 80, por motivo da redução do preço do petróleo, ocorreu um desinteresse pelas pesquisas das células a combustível, restringindo sua aplicação prática. As empresas que mais se destacaram neste período foram a *Siemens* da Alemanha, *Toshiba* e *Fuji* do Japão, *Westinghouse*, *United Technology Corporation* e *General Electric* (GE) dos Estados Unidos. Cabe destacar o desenvolvimento das células a combustível com eletrólito polimérico pela GE (STONE; MORRISON, 2002).

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

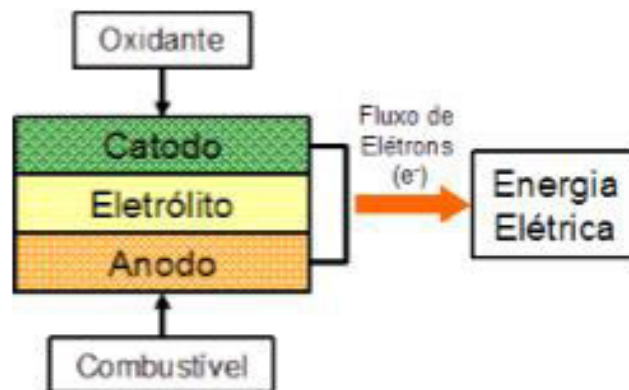
Em 2001 uma unidade de geração estacionária foi importada e instalada no estado do Paraná, sendo a primeira célula a combustível comercial em operação na América Latina, com capacidade de 200 kW. Em 2009, na cidade de São Paulo e com uma célula importada, o primeiro ônibus movido por uma célula a combustível começou a circular e, conjuntamente, foi instalado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio (HOTZA; DINIZ, 2008; LIN, 2009).

Diante deste contexto, ao longo dos anos, o surgimento de diferentes dispositivos classificados principalmente de acordo com a natureza do material eletrolítico, aplicação imediata, eficiência e temperatura de operação, bem como novos materiais usados como componentes das células a combustíveis.

2.1.2. Componentes de uma célula a combustível

A estrutura básica de todas as células a combustível é similar: a célula consiste em dois eletrodos separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo e, juntos, formam uma célula a combustível unitária (Figura 2). Os eletrodos são expostos a gás ou líquido combustível e/ou oxidante (FUEL CELL HANDBOOK, 2004). Além desses citados, tem os interconectores e os selantes.

Figura 2 - Principais componentes de uma célula a combustível unitária.



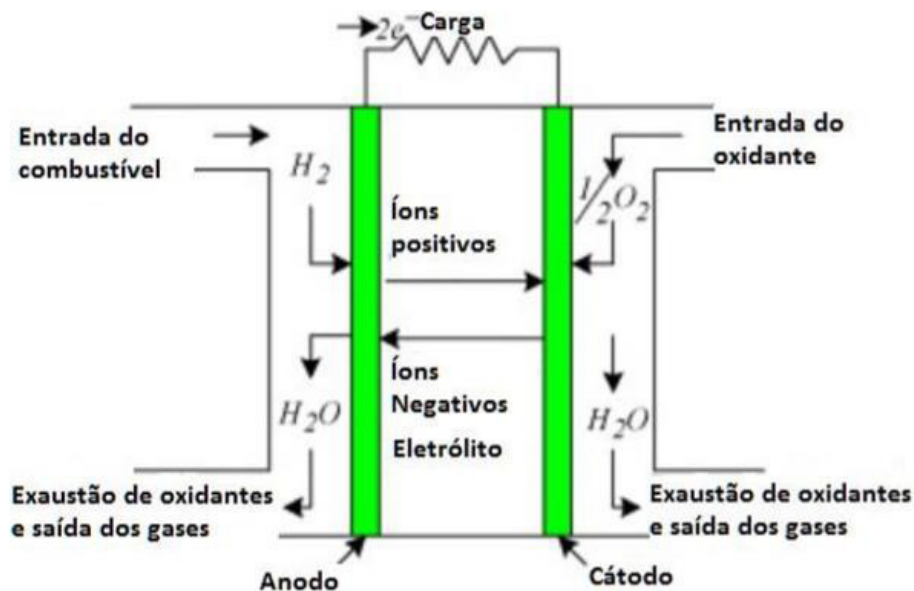
Fonte: Vargas et al., 2006.

Na prática, as células a combustível não são operadas individualmente. Ao contrário, elas podem ser configuradas em série, paralelo ou em circuito misto. Então, quando várias células são ligadas em conjunto tem-se uma pilha. Para isto, é necessário um componente, chamado de interconector, que faz a interligação entre as células unitárias (MINH, 1993). Cada um destes componentes tem propriedades específicas e deve atender a requisitos bastante rigorosos para a fabricação e funcionamento das células a combustíveis.

2.1.3. Princípio de funcionamento

As células a combustível são dispositivos para geração de energia elétrica que convertem energia química em trabalho elétrico e calor, sendo uma célula unitária constituída por três componentes: ânodo, cátodo e eletrólito. Para que as células a combustível sejam efetivamente utilizadas, deve-se fazer a interconexão entre as células a combustível unitárias, de modo a fornecer maior potência, por isso são necessários mais dois componentes: interconector para ligação elétrica e selante para manter o conjunto lacrado hermeticamente. Os eletrodos são permeados pelos gases, catalisando as reações eletroquímicas através da captação ou condução dos elétrons até os sítios das reações e o eletrólito, isolante elétrico, promove apenas a condução dos íons (AU, 2002). Na Figura 3 pode-se observar esquematicamente a operação de uma célula a combustível.

Figura 3 - Diagrama de operação da célula a combustível.



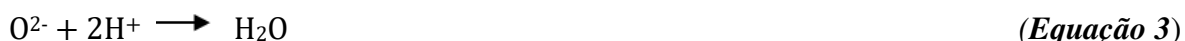
Fonte: Adaptado de Kirubakaran; Jain; Nema, 2009.

O processo envolve a exposição dos eletrodos a um combustível ou a um oxidante, ou seja, um eletrodo para o oxigênio (oxigênio é o oxidante) e um eletrodo para o combustível (combustível mais comum é o hidrogênio). No caso de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}), conforme a figura 3, operando em altas temperaturas ($T \geq 800^{\circ}C$) ou em temperaturas intermediárias (600

a 800°C), o gás oxigênio é reduzido no cátodo pelos elétrons que fluem no circuito externo. Em seguida, os íons oxigênio formados entram no eletrólito e são transportados para o anodo, onde se combinam com os prótons para formar água (AMADO et al., 2007a; FLORIO et al., 2004; MINH, 2004). A corrente é do tipo contínua e ela retorna para o ciclo de funcionamento, ajudando também a promover o aumento da redução do oxigênio

O processo de obtenção de energia das células a combustível pode variar de acordo com o tipo de célula utilizada, mas o princípio de operação é basicamente o mesmo, o que é a conversão da energia química diretamente em eletricidade, tendo como subprodutos água e calor proveniente da reação exotérmica (STEELE; HEINZEL, 2001).

Esta conversão é feita através das reações anódica e catódica, as quais representam a ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. Estas reações ocorrem nos eletrodos, sendo o anodo o polo negativo alimentado pelo combustível e o catodo do polo positivo e alimentado pelo oxidante (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000). A equação 1 apresenta a reação de redução de oxigênio no cátodo para uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}). A equação 2 mostra a oxidação de H_2 no anodo, formando íons H^+ . Ocorre o deslocamento de íons O^{2-} pelo eletrólito até a interface eletrólito/anodo onde acontece a reação com H^+ , com a formação da H_2O , como mostrado na equação 3. Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica (AMADO et al., 2007a; TARÓCO et al., 2009).



Diante disso, as células a combustível alcançam a produção de energia elétrica correspondente a diferença entre o cátodo e o anodo quando a célula é operada sob condição termodinamicamente reversível. Este potencial máximo é chamado potencial reversível da célula, que ocorre quando os reagentes do anodo e do cátodo são puros. Nas células a combustível a termodinâmica tem a função de prever se a

reação na célula a combustível é energeticamente espontânea. Embora não haja combustão em uma célula a combustível, valor de aquecimento de hidrogênio é utilizado como uma medida de entrada de energia numa célula a combustível (LARMINIE; DICKS, 2003). O trabalho elétrico máximo (W_{el}) obtido por uma célula operando sobre temperatura e pressão constante é dada pela mudança de energia livre de Gibbs (ΔG). A equação 4 demonstra o potencial teórico de uma célula a combustível em condições normais de temperatura e pressão (O'HAYRE et al. 2009).

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday

ΔE = 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. 5 a seguir.

$$\Delta E = E_c - E_a \quad (\text{Equação 5})$$

O potencial químico está relacionado com a concentração. Por tanto, alterar a concentração de espécies mudará a energia livre de Gibbs e, logo, a tensão reversível da célula a combustível. A equação de Nernst proporciona uma relação entre o potencial padrão ideal (E^0) para a reação nas células o potencial de equilíbrio ideal (E) e as pressões parciais dos reagentes e produtos.

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: E = Potencial em condições não padrão

E^0 = Potencial padrão

P = Pressões parciais dos gases inseridos no ânodo e no cátodo

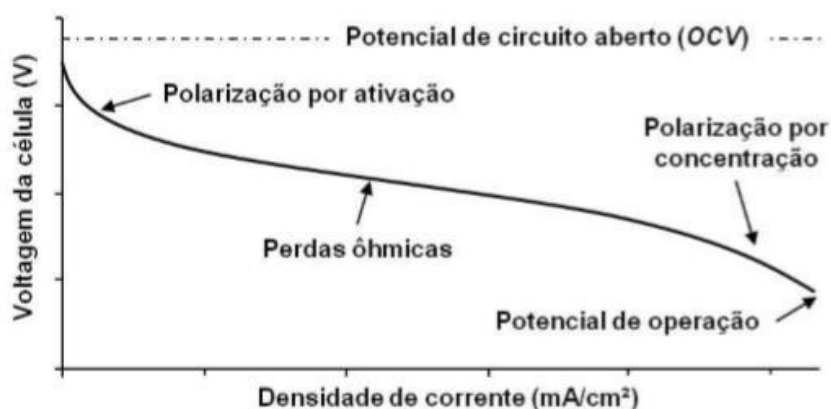
F = Constante de Faraday

T = Temperatura

R = Constante universal dos gases

Na prática, as células a combustível apresentam potenciais de operação menores, às vezes muito menores, do que aqueles previstos na Eq. 6 devido a perdas irreversíveis, mostradas na Figura 4. As polarizações têm origem em diferentes fenômenos sendo as quedas de potencial observadas em baixas e altas densidades de corrente são associadas às polarizações por ativação e concentração, respectivamente. A queda por ativação é influenciada por fenômenos que ocorrem na superfície dos eletrodos e ou na interface eletrodo/eletrólito, enquanto a queda por concentração depende da troca gasosa nos eletrodos. A faixa de queda mais ampla, a queda ôhmica, envolve a resistência dos componentes e, em alguns casos, também a passagem de combustível através do eletrólito, fenômeno conhecido como *crossover* (LARMINIE; DICKS, 2003).

Figura 4 - Queda de potencial de uma célula a combustível em operação.



Fonte: Larminie; Dicks, 2003.

A polarização por ativação está diretamente relacionada com as taxas em que ocorrem as reações eletroquímicas e é controlada pela cinética destas reações na superfície dos eletrodos, principalmente no cátodo, onde as reações são mais lentas.

As perdas por polarização no ânodo se tornam mais expressivas quando outros combustíveis além do hidrogênio são utilizados, no caso de hidrogênio puro o potencial do ânodo é muito próximo ao teórico, e os processos que precisam ser ativados no cátodo controlam a reação global da célula. Outros processos como transferência dos elétrons através da dupla camada, dessorção dos produtos e natureza da superfície dos eletrodos também contribuem para este tipo de queda. O aumento da temperatura de operação da célula tende a diminuir os efeitos da polarização por ativação (HOOGERS, 2003; LARMINIE; DICKS, 2003).

Nota-se então que há uma diferença na resposta elétrica de células funcionando em baixas e em altas temperaturas, sendo que para as primeiras, a polarizações podem ser mais expressivas, pois em temperaturas elevadas a maior atividade dos eletrodos favorece a cinética das reações químicas, melhora a condutividade dos componentes e favorece a troca gasosa (LARMINIE; DICKS, 2003). Embora o potencial de circuito aberto das células de baixa temperatura seja maior, estas tendem a possuir um potencial de operação mais baixo que as células de alta temperatura devido ao fato destas últimas apresentarem perdas menores quando em operação. Dessa forma, buscar a diminuição das perdas ôhmicas e por polarização significa atuar, por exemplo, no design e montagem das células a combustível, na melhoria da microestrutura dos eletrodos, na busca de eletrólitos mais condutores e mesmo na estruturação das células utilizando filmes finos, pois são fatores que podem resultar em melhoras significativas no desempenho final das células a combustível (HOOGERS, 2003).

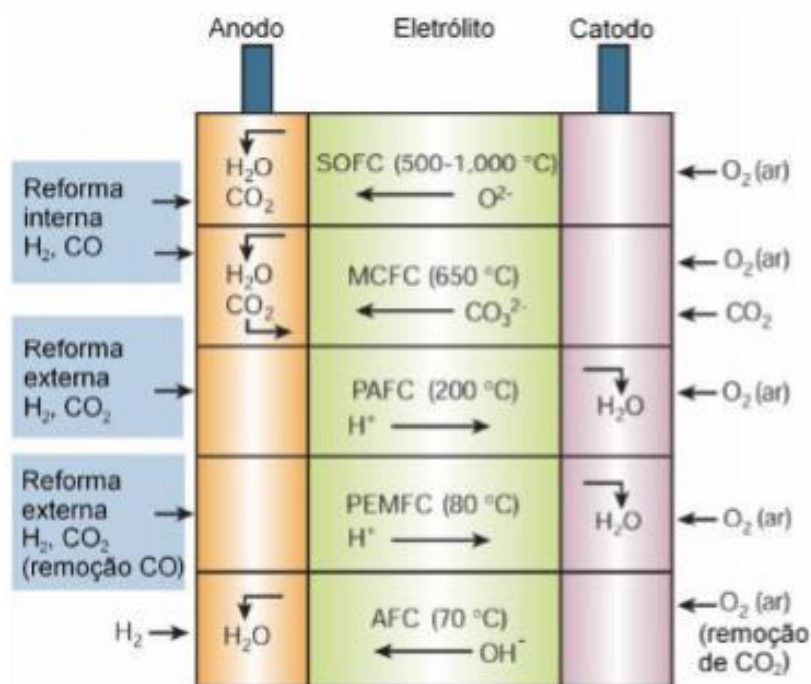
Notoriamente com boa eficiência, as células a combustível operam silenciosamente e com baixa emissão de poluentes e podem ser fabricadas em diferentes tamanhos o que possibilita a construção de dispositivos de alta e baixa potência, sem perder sua eficiência (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002; HOOGERS, 2003).

2.1.4. Tipos de Célula a combustível

Muitos tipos de células a combustível foram desenvolvidos, sendo as células classificadas geralmente de acordo com o tipo de eletrólito (FLORIO et al., 2004). Na Figura 5 são mostrados esquematicamente os principais tipos de célula a combustível:

membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) e óxidos sólidos (SOFCs). A temperatura de operação é um fator de extrema importância para a determinação do modo de operação da célula, pois ela influencia na escolha do material para a construção do dispositivo. Uma estreita ligação com o tipo de eletrólito é verificada, tendo em vista que os eletrólitos líquidos são adequados para baixas temperaturas e os sólidos, em sua maioria trabalham melhor em altas temperaturas (PEREIRA, 2009).

Figura 5 - Tipos de células a combustível em função da temperatura de operação e do íon transportado.



Fonte: Gil, 2006.

Para cada tipo de célula, a figura acima identifica o íon responsável pelo transporte de carga elétrica através do eletrólito, os elementos que permeiam os eletrodos, os quais são necessários ao funcionamento da célula, bem como a temperatura de operação de cada uma delas.

As células do tipo PEMFC, AFC e PAFC, operam em baixas temperaturas, sendo neste tipo de células onde os íons hidroxilos e H⁺, são os portadores de carga no eletrólito. Para as células que operam em altas temperaturas, MCFC e SOFC, os portadores de carga são os íons óxido (O²⁻), respectivamente (PEREIRA, 2009). Os

diferentes tipos de células a combustível não se diferem apenas na característica de seu eletrólito, mas também na forma que acontece o processo de condução do íon e o tipo de íon que são transportados através do eletrólito (Tabela 1). Além disso, da temperatura de operação e dos materiais utilizados nos seus componentes.

Tabela 1 - Características dos principais tipos de células a combustível. Adaptado de (Pereira, 2009; Araujo, 2011; Wendt; Gotz; Linardi, 2000).

Células	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Membrana polimérica	Carbonato fundido	Cerâmicas densas
Temperatura de operação	50-120°C	180-210°C	60-100°C	630-650°C	600-1000°C
Íon transportado	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Eficiência	35-55%	35-45%	55-45%	45-55%	55-60%
Potência	5kW	200Kw	5-250kW	200kW-MW	2kW-MW
Algumas aplicações	Espaçonaves, aplicações militares	Veículos de passageiros	Veículos residenciais, equipamentos portáteis	Unidades estacionárias	Unidades estacionárias, geração híbrida

As características de operação das células de combustível determinam sua aplicação - por exemplo, células de combustível de baixa temperatura são usadas para alimentar veículos de passageiros, enquanto células de combustível de temperatura mais alta são usadas para geração de energia estacionária. Atualmente, os pesquisadores continuam a melhorar as tecnologias de células a combustível, examinando diferentes catalisadores e eletrólitos, a fim de melhorar o desempenho e reduzir os custos. Outros tipos de células de combustível também estão emergindo em escala de laboratório, como células a combustível de óxido sólido (MONTIEL, 2017).

2.2. Célula a Combustível de Óxido Sólido – SOFC

As SOFCs vieram 60 anos depois dos princípios reportados por William Robert Grove e se iniciaram com a descoberta do eletrólito de óxido sólido por Walther Hermann Nerst, em 1899 (LINARDI, 2010). A primeira suposta SOFC operando a, aproximadamente, 1000°C foi construída por Baur e Preis em 1937 (SINGHAL;

KENDALL, 2003; EG&G Technical Services, 2004). Em uma parceria com Preis, Baur experimentou eletrólitos de óxido sólido com Zircônio, Ítrio, Cério, Lantânio e Tungstênio. Os dois cientistas conseguiram executar com sucesso a SOFCs com um eletrólito de Zircônia estabilizada com ítria a 1000°C. Porém, a alta temperatura de operação e a redução natural do gás combustível levaram a reações químicas indesejáveis entre o eletrólito e vários gases, incluindo o monóxido de carbono (ORMEROD, 2003).

Após 1960, vários fatores resultaram novamente ao interesse da tecnologia de célula a combustível. Os avanços na preparação e produto de materiais cerâmicos colocou as SOFCs no foco. Na década de 1970, foram desenvolvidos eletrólitos finos, o que deu uma melhoria significativa no desempenho (ORMEROD, 2003). No início da década de 1980, os modelos planar e monolítico foram desenvolvidos, e no final da década, demonstradas como de maior densidade energética do que as de configuração tubular, porém, ainda em estágio tecnológico prematuro (LIN et al., 2007a).

Nos últimos anos a célula a combustível de óxido sólido tem atraído muita atenção devido a sua alta eficiência na conversão de energia, que devido a alta temperatura de operação oferece a mais alta eficiência dentre todas as células a combustível (LIN et al., 2007a). Devido a todos estes fatores, as células a combustível de óxido sólido são consideradas uma das tecnologias mais importantes de geração de energia para o futuro (MENG; LEUNG; LEUNG, 2007; PRAKASH et al., 2007).

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são dispositivos eletroquímicos capazes de converter, de forma direta, energia química em energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes. Estas células têm se mostrado altamente promissoras como fontes de “energia limpa” (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). As SOFCs se diferenciam dos outros tipos por ser o único dispositivo inteiramente no estado sólido (FLORIO et al., 2007). A combinação destes componentes e materiais sólidos gera inúmeras características e vantagens únicas para este tipo de célula, incluindo a flexibilidade do projeto da célula e do empilhamento, processo de fabricação, e tamanho das plantas de energia (MINH, 2004).

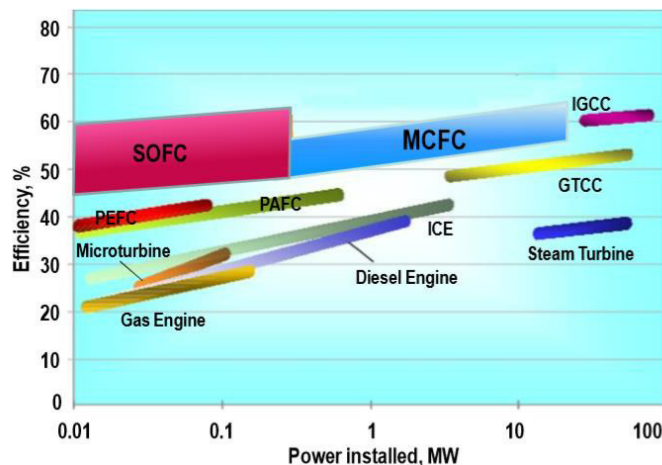
2.2.1. Propriedades das SOFCs

➤ Alta Eficiência

As células de combustível de óxido sólido (SOFC) são tecnologias de ponta para converter a energia química em energia elétrica em combustíveis de hidrocarbonetos e calor por meio de uma reação eletroquímica. A tecnologia SOFC tem muitas vantagens em relação aos sistemas convencionais, como os motores de combustão (MCPHAIL; KIVIAHO; CONTI, 2017).

Essas células operam em altas temperaturas, entre 800 e 1000°C, o que é uma vantagem sob diversos aspectos, pois aumenta a cinética das reações químicas, a eficiência da troca gasosa e melhora a condutividade dos componentes, diminuindo todas as polarizações e ainda permitem reforma interna, com baixa contaminação do anodo. Além disso, a saída de vapores em altas temperaturas facilita a cogeração elevando a eficiência (Figura 6) destas células para cerca de 80% (HOOGERS, 2003; EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004).

Figura 6 - Comparação do sistema básico de combustão e a eficiência das células de combustível versus potência instalada.



Fonte: Mcphail; Kiviaho; Conti, 2017. (ICE = motor de combustão interna, GTCC = ciclo combinado turbina a gás-vapor, IGCC = ciclo combinado de gaseificação integrada, SOFC-GT = SOFC e ciclo de base da turbina a gás).

As tecnologias baseadas em combustíveis só podem atingir 55% de eficiência elétrica em usinas de energia de grande escala (de centenas ou milhares de megawatts). A eficiência da SOFC é única em ser praticamente independente da

escala, e os sistemas foram demonstrados com eficiência líquida de 60% (MCPHAIL; KIVIATO; CONTI, 2017).

➤ **Flexibilidade do Combustível**

Graças à alta temperatura de operação da SOFC (600-900 °C), os hidrocarbonetos de baixo peso molecular podem ser reformados internamente, sem a necessidade de um reformador externo. Com o condicionamento apropriado, para remover contaminantes nocivos e garantir um equilíbrio adequado dos compostos de carbono específicos, vários combustíveis podem ser utilizados como gás natural, biogás, etanol, metanol, propano, GLP (gás de petróleo liquefeito) e até mesmo diesel e combustível para jatos (MCPHAIL; KIVIATO; CONTI, 2017).

➤ **Emissão Insignificante**

Estas células têm se mostrado altamente promissoras como fontes de “energia limpa”, pois as emissões de CO₂ são extremamente baixas quando da utilização de combustíveis que possuam carbono em sua composição. Por se tratar de um processo independente do ciclo de Carnot, como é o caso dos motores a combustão, a SOFC fornece maior eficiência, o que é necessário menos combustível primário, o que significa que menos CO₂ é emitido para a atmosfera (Figura 7) (HUANG; GOODENOUGH, 2009). Se o combustível é obtido a partir de fontes renováveis, como o biogás, a operação do SOFC é efetivamente neutra em carbono e ultra-limpa. Sendo assim, SOFC não produz gases NO_x, SO_x ou partículas finas. Desta forma, também é garantido que nenhum composto nocivo seja liberado para o meio ambiente, deslocando o ônus do controle de emissão para o alimentador de combustível, onde ele pode ser tratado de forma eficiente (MCPHAIL; KIVIATO; CONTI, 2017).

➤ **Operação Silenciosa**

A conversão eletroquímica do combustível renuncia à necessidade de peças móveis para a geração de energia, o que significa que um sistema SOFC funciona essencialmente sem vibração e sem ruído: uma característica desejável tanto em espaços abertos quanto em áreas fechadas, ou seja, Suas partes constituintes são fixas operando livre de ruídos, tornando-as viáveis para uso doméstico, podendo

também ser utilizadas em aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

A fim de atender essas necessidades operacionais e técnicas, os materiais com os quais são projetados os componentes básicos das células a combustível devem ter expansões térmicas compatíveis, compatibilidade química com o ar, com o combustível, entre os diferentes materiais de cada componente da célula que entram em contato e também resistência mecânica especificada. Além dessas propriedades físicas e químicas é desejável que se investiguem materiais e processos de fabricação que minimizem os custos visando a viabilidade econômica destes sistemas (OHL, 2013).

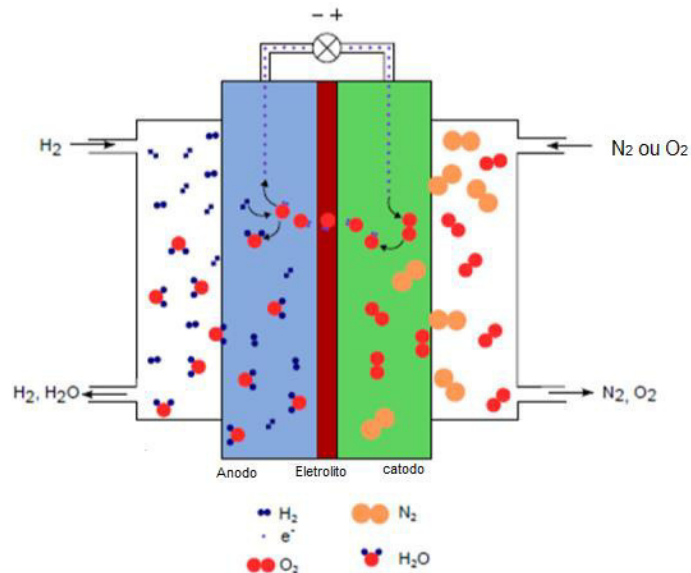
2.2.2. Princípio de funcionamento das SOFCs

Cada célula unitária é constituída basicamente de um eletrólito denso em contato direto de dois eletrodos porosos, o anodo e o catodo. Devido a sua elevada densidade o eletrólito é impermeável aos gases que são difundidos nesses eletrodos, impedindo que eles se misturem (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). Esse sistema, no qual todos os componentes estão no estado sólido, pode trabalhar em temperaturas mais elevadas que em outros tipos de célula, de modo que a faixa de temperatura de operação dos eletrólitos da SOFC seja de 600°C podendo chegar até 1000°C (AMADO et al., 2007b). Isso permite que a célula faça a reforma interna e aceleração da eletrocatalise sem a necessidade de utilizar metais nobres, ou seja, no interior da célula é possível a extração de hidrogênio para a reforma do gás natural ou outros combustíveis de hidrocarbonetos, dispensando dessa forma a necessidade de um reformador externo, como em outros tipos de células a combustível (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002). Além disso, é possível fazer diversas configurações do design do dispositivo.

Então, durante o funcionamento da SOFC, o oxigênio do ar, por exemplo, O_2 , é introduzido em cada célula unitária pelos catodos e reduzido a O^{2-} . Através dos anodos, o combustível, H_2 , por exemplo, entra nas células e é oxidado a H^+ . Os íons O^{2-} deslocam-se pelos eletrólitos até as interfaces eletrólito/anodo onde reagem com H^+ formando H_2O , um dos produtos da reação da célula. Os elétrons gerados pela

oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica (TARÔCO et al., 2009). A Figura 7 apresenta o esquema de funcionamento da célula unitária de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC).

Figura 7 - Esquema básico de funcionamento de uma SOFC.



Fonte: Adaptada de Navasa, 2016.

Nessas células, o gás combustível é continuamente alimentado no ânodo enquanto o oxigênio, do ar, é alimentado no cátodo (FUEL CELL HANDBOOK, 2002). Nesse último o oxigênio é reduzido a íons O^{2-} , segundo a reação (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000):



No eletrodo oposto (ânodo) o combustível é oxidado liberando elétrons conforme a reação seguinte:



A reação global, acompanhada por liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:



As reações 7, 8 e 9 são observadas nas células, independentemente dos gases combustíveis (hidrogênio, hidrocarbonetos, etanol e metanol) e oxidantes (O^2 ou ar) utilizados. O rendimento da reação global não é de 100% e a energia liberada na

forma de calor ajuda a manter a temperatura de funcionamento dessas células (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Todos estes componentes das células a combustível de óxido sólido apresentam funções diferentes, apresentando para cada qual, propriedades particulares e específicas, sendo importante estudá-las individualmente, principalmente na região das interfaces entre os componentes, influenciadas pelo tipo de técnicas de processamento. Além disso, existem desafios quanto à compatibilidade de materiais e estabilidade química entre os componentes que constituem a célula unitária (MINH; SINGHAL; WILLIAMS, 2009; FLORIO et al., 2004) (CHEN, Y. et al., 2011). Como será explicado no próximo tópico.

2.2.3. Materiais para as SOFCs

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). Nas SOFCs seus componentes podem ser constituídos por materiais cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos, onde os mesmos têm que possuir comportamento de expansão térmica ajustado, compatibilidade química e ser estável em atmosfera redutora e oxidante (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

A seguir serão citados os materiais que são usados em cada componente na célula a combustível de óxido sólido.

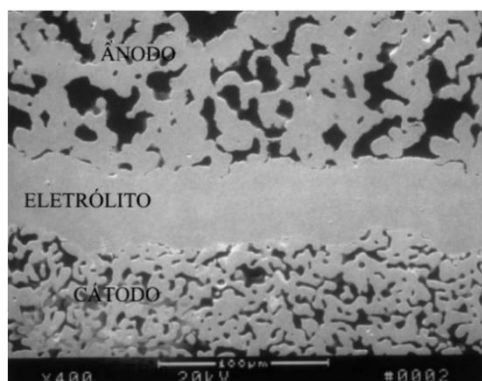
2.2.3.1. Eletrólitos

O eletrólito é o componente responsável pela condução do íon oxigênio (O^{2-}) que migra do cátodo para o ânodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

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

bem mais estáveis e por isso são empregados em dispositivos que atuam em altas temperaturas (AMADO, et al., 2007b). Com isso, os materiais de eletrólito utilizados em SOFCs devem apresentar entre suas principais propriedades: elevada condutividade iônica não permitindo a migração de elétrons do ânodo para o cátodo, estabilidade química mesmo a altas temperaturas e em atmosfera oxidante e redutora, impermeabilidade gasosa e coeficiente de expansão térmica próximo ao dos eletrodos (WINCEWICZ; COOPER, 2005). A Figura 8 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.

Figura 8 - Microestrutura de uma seção transversal de uma célula a combustível de óxido sólido da Siemens Westinghouse. (Fonte: Singhal, 2000.)



Fonte: Singhal, 2000.

Entre os materiais mais usados na fabricação do eletrólito podemos citar: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolínio (CGO) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) (FLORIO, et al., 2004).

Na sua forma pura a zircônia não serve como um bom eletrólito, uma vez que sua condutividade iônica é muito baixa. A zircônia estabilizada, especialmente a estabilizada com ítria, é o eletrólito mais utilizado em SOFC, pois possui um adequado nível de condutividade iônica, devido aos íons óxido, e exibe estabilidade em ambas atmosferas, oxidante e redutora, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas (ADACHI; IMANAKA; TAMURA, 2002; BOIVIN; MAIRESSE, 1998; BADWAL; FOGER, 1996). A zircônia, à pressão atmosférica, apresenta três formas polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até 1170°C, a partir da qual se transforma em tetragonal, que é estável até 2370°C e, a

partir dessa temperatura, a fase estável é a cúbica tipo fluorita, que se mantém até o ponto de fusão, por volta de até 2680°C. Apesar de serem transformações reversíveis, no caso da transformação do resfriamento da estrutura monoclinica para a tetragonal, esta transformação é acompanhada por uma grande variação volumétrica, que pode levar à desintegração do material cerâmico (VIEIRA, 2017).

A fim de estabilizar as fases polimórficas de temperaturas elevadas em temperatura ambiente, estabilizadores são adicionados à estrutura da zircônia. Esta estabilização é feita através da substituição de parte dos cátions Zr^{4+} por cátions divalentes ou trivalentes, de tamanho apropriado. Esta substituição não somente estabiliza a estrutura cúbica, mas também cria vacâncias de oxigênio, de maneira que ocorra a compensação de cargas. Logo, a presença de uma quantidade adequada de vacâncias de oxigênio cria um aumento na mobilidade dos íons óxido na rede, entretanto, uma concentração muito alta de vacâncias acaba provocando uma diminuição desta mobilidade. Conseqüentemente, condutividade elétrica da zircônia estabilizada depende da concentração do dopante e segue o comportamento de Arrhenius, como função da temperatura, sendo independente da pressão de oxigênio (STEVENS, 1986).

Os dopantes mais utilizados são o óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de cério (CeO_2), óxido de escândio (Sc_2O_3), óxido de itérbio (Yb_2O_3) ou até mesmo uma mistura de óxidos de terras raras. Estes óxidos exibem uma elevada solubilidade em ZrO_2 e, em temperatura ambiente, podem manter a estrutura cúbica tipo fluorita (VIEIRA, 2017).

Então, a zircônia cúbica é preferencialmente utilizada como eletrólito em células do tipo SOFC por ter maior condutividade iônica, se comparada com as zircônias tetragonal ou monoclinica. O uso da fase cúbica também diminui o problema da transição de fase que ocorre em materiais parcialmente estabilizados, durante a operação da célula (ADACHI; IMANAKA; TAMURA, 2002; BOIVIN; MAIRESSE, 1998).

Já os materiais de eletrólito a base de cério como a céria dopada com gadolínio (GDC), céria dopada com samário (SDC) e céria dopada com cálcio (CDC), têm condutividade maior que eletrólitos a base de zircônio. Entretanto eles tendem a desenvolver condutividade eletrônica em atmosfera redutora. Além disso, entre a céria dopada e a zircônia (utilizada no ânodo) existe a tendência de formação de soluções

sólidas a temperaturas de 1200 °C, com condutividade iônica muito menor que aquela observada em eletrólitos de zircônia (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

São apontados também como materiais de eletrólito em SOFCs uma família de condutores iônicos a base de galato de lantânio (LaGaO_3). Em materiais onde o La é substituído pelo Sr e o Ga pelo Mg (LSGM) foi observada uma elevada condutividade iônica ($\sim 0,17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 800 °C) tanto em atmosfera redutora quanto oxidante e coeficientes de expansão térmica compatíveis com os demais componentes da célula. Além dessas características esse composto também apresenta número de transporte iônico muito elevado. O grande problema com os materiais a base de lantânio, é que eles são instáveis em atmosfera redutora, sendo observado a perda de Ga tanto no galato de lantânio dopado quanto no puro. O Ga é perdido pela difusão de íons gálio através do material e por vaporização do óxido de gálio na sua superfície (YAMAJI et al., 1999).

Existem outros materiais usados para eletrólitos, como: Óxidos com estrutura perovskita ABO_3 (A, B: cátions) (LaGaO_3 dopado com Ca, Sr ou Mg, LaAlO_3 dopado com Ca e titanato de cálcio dopado com alumínio) • Óxidos com estrutura Aurivillius (BIMEVOX – óxidos a base de bismuto) • Óxidos com estrutura relacionada a fluorita, como os compostos com estrutura do tipo pirocloro ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, A: metal de terra rara, B: cátion, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) (FLORIO et al., 2004) entre outros.

2.2.3.2. Anodo

Nas células a combustível, o ânodo se caracteriza como a interface entre o eletrólito e o combustível. De acordo com o combustível utilizado, o ânodo pode apresentar materiais particulados e contaminantes (FLORIO et al, 2004). Logo, o uso eficiente de hidrocarbonetos como combustíveis para SOFC é um dos aspectos mais relevantes a ser considerado no atual estágio de desenvolvimento desses dispositivos, pois o ânodo é o eletrodo que trabalha com o combustível e, portanto, fica exposto a todas as impurezas contidas nele e também a qualquer produto que possa se formar de sua decomposição. Assim, a flexibilização no combustível passa principalmente pelo material que compõe o ânodo da SOFC, isto é, o material deve catalisar a oxidação do combustível e, ao mesmo tempo, suportar a presença das

eventuais impurezas e dos produtos da reação, sem modificação microestrutural ou perda de propriedades. Além disso, o material deve manter sua composição e microestrutura estáveis durante a operação da célula, deve possuir o coeficiente de dilatação térmica similar ao dos outros componentes e também não reagir com os mesmos (HOOGERS et al., 2003; EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004).

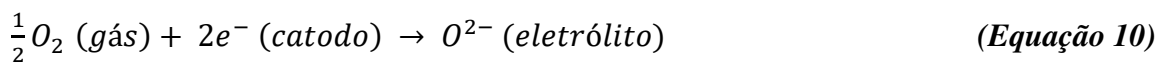
Os ânodos possuem a função de prover sítios para reações catalíticas de oxidação do combustível com os íons originários do eletrólito, permitir a difusão do combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários da reação e transportar por meio do circuito externo (interconector) os elétrons gerados (FLORIO et al, 2004).

O material de anodo deve possuir nas condições de operação da célula a combustível boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade eletrônica e iônica e atividade catalítica para a oxidação do combustível (MINH, 1993; IRVINE et al., 1997). Um aspecto importante da estabilidade exigida é a manutenção da integridade estrutural em toda a faixa de temperatura a que este componente está sujeito: da temperatura de sinterização durante a fabricação até as condições normais de operação e ciclagens até a temperatura ambiente (MINH, 1993). A compatibilidade com os demais componentes implica na ausência de interdifusão dos elementos constituintes ou a formação de camadas de produtos de reação que possam interferir na funcionalidade do anodo (ATKINSON, et al., 2004). Ela também implica em uma compatibilidade de propriedades, como o coeficiente de expansão térmica, para minimizar tensões durante as variações de temperatura na operação da célula a combustível. De maneira geral, o desempenho do anodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura (LEE, et al., 2003). Desta forma, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de poros é muito importante para a otimização do desempenho do material de anodo de uma célula a combustível de óxido sólido (LEE, et al., 2003).

2.2.3.3. Catodo

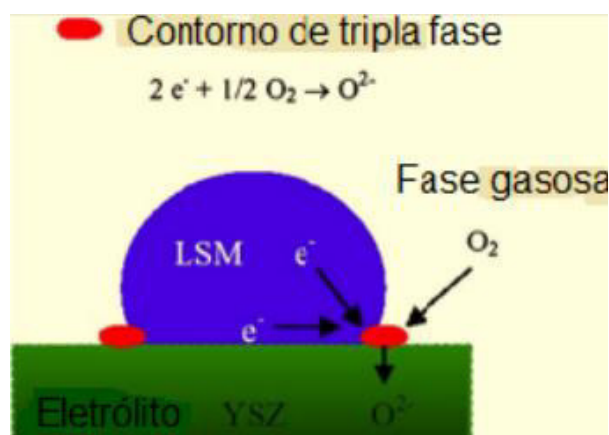
Os cátodos de uma célula a combustível caracterizam-se como a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito. A reação acontece em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo, assim como, nas interfaces cátodo/eletrólito e no contorno da fase tripla, que é a interface entre os poros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

Na superfície do cátodo, a redução do oxigênio pode ser descrita da seguinte maneira:



Os sítios mais favoráveis para a redução do O_2 são aqueles onde o fluxo de gás encontra os materiais do cátodo e do eletrólito em contato, esta zona é chamada contorno de fase tripla (TPB – *triple phase boundary*) (Figura 9) e sua extensão, juntamente com a alta energia de ativação da redução do O_2 no cátodo, são dois dos principais fatores que influenciam o desempenho global das SOFC (FLORIO et al., 2004; STEELE, 1997).

Figura 9 - Diagrama esquemático do limite de fase tripla do cátodo.



Fonte: Adaptado de Sun; Hui; Roller, 2010.

A observação *in-situ* do comportamento das espécies no TPB sob polarização catódica foi reportada por Backhaus-Ricoult et al. (BACKHAUS-RICOULT et al., 2008) e, segundo o mecanismo descrito, a ativação eletroquímica do cátodo é relacionada com a extensão da área ativa para incorporação do oxigênio, que por sua vez depende dos íons que enriquecem localmente parte da superfície do eletrólito no TPB. No entanto, o baixo coeficiente de difusão dos íons oxigênio na LSM é o fator que restringe a quantidade de sítios ativos na TPB para reação de redução do O₂, tendo em vista que as vacâncias ocupadas por íons oxigênio que não estão em contato com o eletrólito difundem muito lentamente, enquanto aqueles oxigênios que são reduzidos nas vacâncias e que estão em contato com o eletrólito são rapidamente transportados para o ânodo (WANG et al., 1997).

O cátodo terá um melhor desempenho quando sua microestrutura porosa favorecer o fluxo de gás em seu interior e, ainda mais importante, aumentar as zonas de reação pelo aumento da área de TPB (FLORIO et al., 2004; HAANAPPEL et al., 2005). Dessa forma, o método de obtenção desses materiais deve ser ajustado de modo a favorecer não apenas a formação da fase desejada, mas também seus aspectos morfológicos buscando a formação de uma nanoestrutura com grãos e poros bastante finos para aumentar a área superficial específica (HOTZA; DINIZ, 2008). No caso do cátodo, a taxa de catálise do O₂ pode ser aumentada pela criação de mais sítios ativos, como resultado de um aumento considerável de área superficial específica (DARBANDI; ENZ; HAHN, 2009). A formação de uma estrutura porosa onde os poros estão bem distribuídos e em escala nanométrica previne o crescimento de grão no material, ajudando a preservar os grãos o mais fino possível nas temperaturas de processamento dos componentes e durante a operação da célula. Se obtida essa estrutura mesoporosa é possível que haja uma diminuição na energia de ativação para a redução de O₂ (GROZA, 1999). Quando são utilizados pós nanocristalinos e com alta área superficial específica como matéria-prima de partida para a fabricação dos eletrodos, pode-se conseguir baixar a temperatura de processamento, prevenindo crescimento de grão e reações indesejadas, devido a melhor sinterabilidade dos pós nanoestruturados (CHEN et al., 2008).

Os materiais convencionais utilizados como catodos são as manganitas de lantânio (LaMnO₃), que apresentam estrutura do tipo Perovskita. A dopagem do LaMnO₃ com Sr (La_{1-x}Sr_xMnO₃ - LSM) é preferível para uso como catodos em SOFCs

devido a sua elevada condutividade eletrônica em atmosferas oxidantes (MINH, 1993; RICHTER et al., 2009; JIANG, 2008). A dopagem com Sr aumenta a condutividade eletrônica do LaMnO_3 devido ao aumento da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pela substituição dos íons La^{3+} por Sr^{2+} , que cria portadores eletrônicos, garantindo a neutralidade elétrica da estrutura (MINH, 1993; JIANG, 2008). Segundo TARRAGÓ (2016), isso pode ocorrer tanto em sítios A quanto nos sítios B da estrutura perovskita, embora a dopagem nos sítios A seja mais usualmente feita com cátions bivalentes como Sr^{2+} pelo fato desse elemento conseguir estabilizar a manganita perante a YSZ, além de melhorar a condutividade. Já a dopagem no sítio B, apesar de favorecer um aumento da condutividade iônica, ela aumenta excessivamente o coeficiente de dilatação térmica da LSM, fazendo com que a dopagem nos sítios A seja preferível. A quantidade de Sr^{2+} presente na LSM pode determinar algumas características do material. Se estiver em quantidades relativamente pequenas, o Sr^{2+} pode melhorar a sinterabilidade do pó. Porém, se o Sr^{2+} estiver em excesso pode haver uma piora das propriedades mecânicas da LSM (TARRAGÓ, 2016).

Assim como a condutividade elétrica, o coeficiente de expansão térmica do LSM também cresce com o aumento da quantidade de íons Sr^{2+} substituído. Devido a isto, as composições da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ de interesse para SOFCs são $0,4 \leq x \leq 0,2$, para evitar diferentes coeficientes de expansão térmica com o eletrólito. Dependendo do nível de dopagem a família de compostos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pode apresentar três diferentes estruturas cristalinas: romboédrica ($0 \leq x \leq 0,5$), tetragonal ($x = 0,5$) e cúbica ($x = 0,7$) (JIANG, 2008).

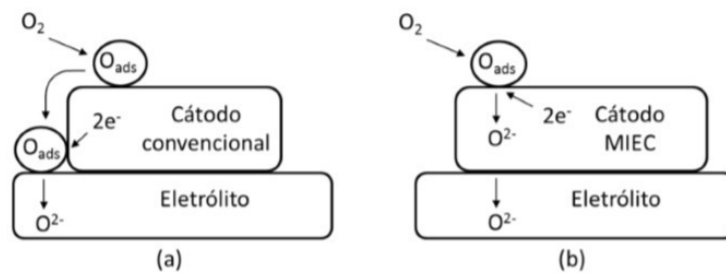
Além disso, a incorporação de partículas de zircônia, estabilizada com ítria (YSZ), a um eletrodo de LSM aumenta seu desempenho, uma vez que diminui a sobretensão no eletrodo. Este fato torna possível sua aplicação também em células que operam a temperaturas intermediárias (IT) (para o caso de temperaturas entre 650 e 800 °C; MINH, 1993; SINGHAL, 2000; STEELE, 2001). Para as IT-SOFC, a diminuição da temperatura de operação prejudica o desempenho da LSM, principalmente pela redução da quantidade de sítios ativos, uma vez que estes dependem da difusão das vacâncias de oxigênio. Para melhorar o desempenho do cátodo em temperaturas mais baixas discutem-se algumas soluções, sendo uma delas a mistura de pós de YSZ com os de LSM durante seu processamento, formando um cátodo compósito ou ainda uma fina camada funcional compósita que será

posteriormente recoberta com LSM puro (HAILE, 2003; SUN et al., 2010). Com isso há um aumento da área de TPB, melhorando o desempenho e compensando as perdas cinéticas devido à baixa atividade catalítica da LSM em temperaturas inferiores a 800°C (CHANG et al., 2011; MOGENSEN; SKAARUP, 1996). Porém, a utilização dos cátodos compósitos pode aumentar a queda ôhmica da célula durante a sua operação. O controle da microestrutura e uma boa adesão do eletrodo ao eletrólito são também fatores primordiais no desempenho dos cátodos, que podem ser aprimorados pela utilização de nanoestruturas (BEBELIS et al., 2006; GONG et al., 2011). Também já foi reportado que a utilização de camadas intermediárias de condutores de O² depositadas entre o eletrólito e o cátodo podem, apesar de aumentar a resistência interna da célula, diminuir significativamente a polarização catódica da célula, o que irá colaborar com o aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis (YANG et al., 2010). Outra dificuldade na aplicação de camadas intermediárias funcionais é que os materiais que promovem uma queda significativa na polarização catódica podem possuir coeficientes de dilatação térmica muito elevados, diminuindo sua compatibilidade físicas com eletrólitos de YSZ e requerendo altas temperaturas de processo para promover a adesão entre os materiais (TIETZ, 1999; MORENO et al., 2014).

Uma alternativa atraente na tentativa de diminuir a temperatura das SOFC é a utilização de condutores mistos (La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} - LSCF assim como uma grande variedade de composições alternativas incluindo (Sm, Sr)CoO_{3-δ} e (Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}) materiais que podem conduzir simultaneamente elétrons e íons. Os elétrons são transportados até os sítios das reações e, em seguida, as espécies reduzidas de oxigênio são transportadas até o eletrólito, assim os sítios das reações de redução do oxigênio não estão mais restritos ao TPB, mas ocorrem ao longo de toda a superfície exposta do material dependendo apenas da troca gasosa e da difusão no estado sólido (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; TARANCÓN et al., 2010). A Figura 10 mostra um desenho esquemático da reação catódica em cátodo convencional, que possui apenas atividade catalítica e condutividade eletrônica, e um cátodo condutor misto (MIEC – *Mixed ionic and electronic conductivity*). As moléculas de oxigênio penetram na porosidade do cátodo e, no primeiro caso, têm de ser adsorvidas e transportadas até o sítio ativo do TPB para poderem ser reduzidas e injetadas no eletrólito (Figura 10.a). No segundo caso, a redução da oxigênio pode

ocorrer ao longo da superfície do cátodo, muito próxima ao local de adsorção, pois a condutividade iônica do material pode, após a redução, transportar os íons até a interface com o eletrólito (Figura 10.b). Essa alteração no mecanismo físico da reação eletroquímica tende a melhorar o desempenho dos cátodos condutores mistos, pois aumentam sua área ativa tornando-os melhores catalisadores (RICHTER et al., 2009).

Figura 10 - Mecanismo da reação de redução de oxigênio em (a) um cátodo convencional e (b) em um cátodo condutor misto.



Fonte: Richter et al., 2009.

As principais desvantagens que podem surgir do uso de MIECs em cátodos das SOFC é a sua estabilidade química frente à YSZ, podendo reagir e formar fases indesejadas que, além de serem normalmente isolantes elétricos, também podem possuir um coeficiente de dilatação térmica elevado ocasionando a formação de trincas no componente, o que leva a um aumento da polarização no eletrodo e na interface cátodo/eletrólito, diminuindo o desempenho da SOFC (BADWAL et al., 2001; KOSTOGLLOUDIS; TSINIARAKIS; FTIKOS, 2000). Para amenizar os efeitos dessa incompatibilidade alguns autores sugerem a utilização de uma camada de compatibilização na interface cátodo/eletrólito que impeça a reação entre eles e ainda possua uma dilatação térmica intermediária, para diminuir as tensões térmicas. Ou ainda, é possível também a utilização de outros materiais no eletrólito, baseados em óxido de cério ou galatos de lantânio (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012; BAQUÉ et al., 2008).

2.3. Desenvolvimento e algumas 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 (KIM et al., 2009). Esses fatores são fundamentais para se direcionar as pesquisas, tanto na célula como um todo, como para os cátodos.

Yu e colaboradores (YU et al., 2015) observaram que o estado de oxidação do Co aumenta com a temperatura de calcinação, resultando na formação de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ e $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ a 800 e 900 ° C, respectivamente. O que torna benéfico para o transporte de carga e reação de redução de oxigênio, resultando em um aumento na condutividade eletrônica e no desempenho eletroquímico do cátodo $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ em comparação com o cátodo $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Eles concluíram que o controle do estado de oxidação do metal de transição é uma estratégia promissora no desenvolvimento de materiais catódicos de SOFC (YU et al., 2015).

WANG et al (2016) doparam $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ com os elementos Cu e Mo a fim de melhorar a condutividade elétrica e o comportamento eletroquímico de uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC) com anodo de NiO-SDC e eletrólito de SDC. A substituição de Cu na cobaltita de cálcio aumentou efetivamente a densificação, o tamanho do grão e desencadeou a formação de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$; No entanto, nenhuma segunda fase foi encontrada na cerâmica porosa modificada $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ mesmo quando a temperatura de sinterização atingiu 1050 ° C. A substituição de íons de Cu causou um ligeiro aumento nos teores de Co^{3+} e Co^{4+} e diminuiu o teor de Co^{2+} ; no entanto, a dopagem com íons Mo mostrou o oposto. Sem otimizar a microestrutura do cátodo eles conseguiram uma densidade de potência de $0,367 \text{ Wcm}^{-2}$ a 750 ° C, demonstrando que $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ dopado com Cu é um potencial material de cátodo para IT- SOFCs.

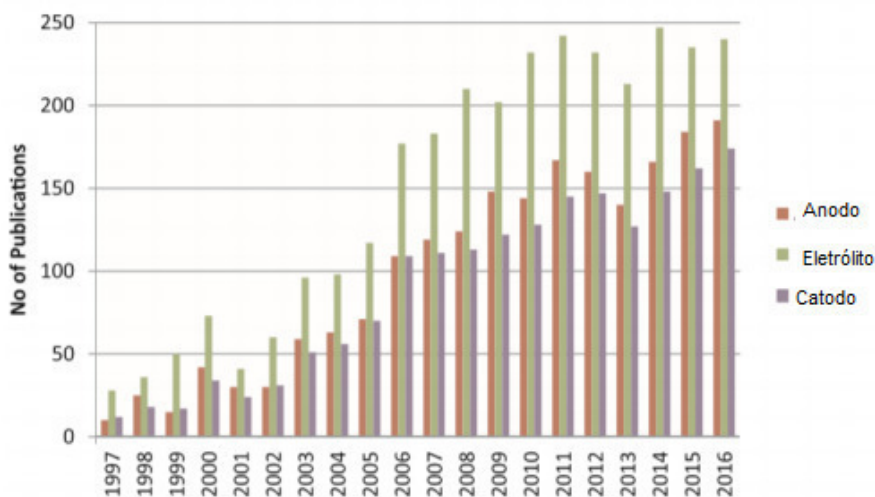
Samson et al (2011) reportaram a performance eletroquímica do material catodo com potencial para SOFC, usando a temperatura intermediária para SOFCs (IT-SOFCs) na estrutura desajustada $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ e o compósito $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ com $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$). A espectroscopia de impedância das células simétricas com o eletrodo puro $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ exibiu uma resistência de polarização (R_p) de $12.4 \Omega\text{cm}^2$ a 600°C em ar. Já para o compósito (CGO/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) com 50% em volume de CGO foi reduzido para um fator de 19, isto é, $R_p = 0,64 \Omega\text{cm}^2$, esse foi o menor valor reportado da família do composto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Os autores concluíram que

a compatibilidade termo-química com o CGO faz da cobaltita de cálcio um material promissor para cátodo de IT-SOFCs.

Segundo Nascimento & Mohallem (2009), o comportamento dos materiais que constituem o cátodo é muito dependente da 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.

Devido à importância das SOFC, muitos cientistas têm-se concentrado no desenvolvimento e aprimoramento dos componentes dos materiais SOFC (ânodo, eletrólito e cátodo), como pode ser observado na Figura 11 que amostra a taxa de progresso da pesquisa desde 1997 até 2016. Vale chamar atenção para a quantidade de publicações de materiais usados como catodo (ABDALLA et al., 2018).

Figura 11 - Progresso da pesquisa em componentes de materiais de SOFC de acordo com a web de ciência ISI.



Fonte: Abdalla et al., 2018.

A utilização da nanociência no setor de energia, especificamente na tecnologia de células de combustível, pode ser notada de forma clara de acordo com a figura 11 e como aumentou rapidamente desde as décadas anteriores.

2.4. Cobaltitas

O elemento químico cobalto está presente em diversos minerais. O cobalto metálico foi isolado pela primeira vez em 1735 pelo químico sueco Georg Brandt

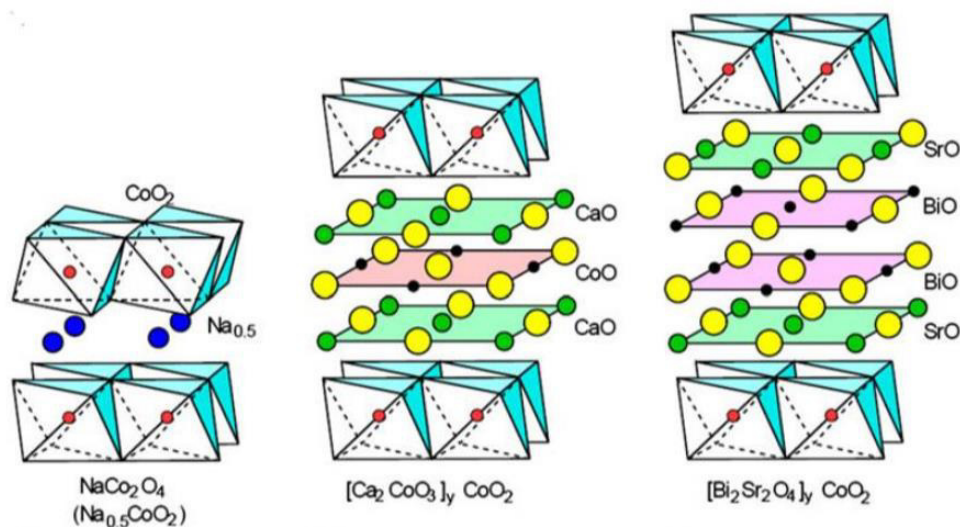
(1694-1768) a partir de uma amostra de esmaltita. O cobalto, 30º elemento mais abundante na crosta terrestre, só é encontrado na natureza combinado a outros elementos na forma de mais de 200 minerais (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997), dos quais apenas alguns apresentam interesse comercial: esmaltita – CoAs_2 , cobaltita CoAsS , linneíta – Co_3S_4 e eritrita – $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Na maioria desses minerais, o cobalto ocorre associado a outros elementos metálicos, tais como níquel, cobre, chumbo, ferro e prata (MEDEIROS, 2013). Diversos estudos foram realizados até hoje, com base para se compreender o comportamento dos óxidos a base de cobalto, principalmente em aplicações que utilizam altas temperaturas. Como exemplo as cobaltitas sintéticas.

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 550-700°C (NAGASAWA et al., 2009; SAMSON et al., 2011; ZOU et al., 2012).

As cobaltitas são óxidos, à base de cobalto, com grande potencial para conversão de energia. Possuem alta estabilidade térmica e química em atmosferas oxidantes e baixa toxicidade, além de bons índices da figura de mérito termoelétrica (ZT) (BHATTACHARYA et al., 2005). São bastante utilizados como materiais para sistemas termoelétricos devido às suas propriedades elétricas e magnéticas (BHATTACHARYA et al., 2005; MASSET et al., 2000; ONO et al., 2002; SUGIYAMA et al., 2003a, 2003b).

Essas propriedades físicas das cobaltitas são derivadas de uma estrutura cristalina estratificada e com um desajuste estrutural (ONO et al., 2002). Os primeiros estudos estruturais foram feitos por Masset et al., 2000; cujo modelo estrutural sugerido é citado por muitos artigos. A figura 12 mostra as possíveis estruturas da família cobaltita (HOCHBAUM, et al., 2008). 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 (BHATTACHARYA et al., 2005) (TANG et al., 2013).

Figura 12 - Estrutura em camadas das cobaltitas baseadas no sódio, cálcio e no par bismuto e estrôncio.



Fonte: (He; Liu; Funahashi, 2011).

No caso do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ verifica-se que entre cada camada de octaedros de CoO_6 existe um subsistema de 4 camadas associadas ao Bi e Sr, alternadamente. A estrutura destes sistemas é normalmente designada como desalinhada e composta por subsistemas com simetria monoclínica. Para o caso da cobaltita de cálcio, com a composição química $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, o subsistema distorcido possui três camadas, duas camadas de Ca-O e uma de Co-O (MIYAZAKI, 2004).

2.4.1. Cobaltita de Cálcio

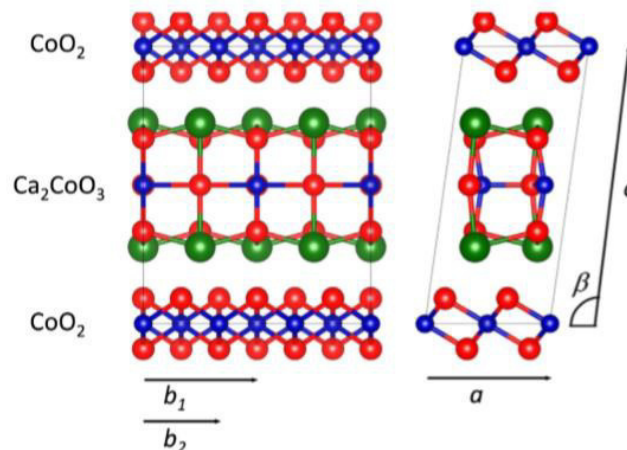
Os primeiros trabalhos realizados com cobaltitas envolveram a cobaltita de sódio (TERASAKI; SASAGO; UCHINOKURA, 1997). Porém essa cobaltita e também a de bismuto, são instáveis a elevadas temperaturas devido à volatilidade dos íons de sódio e bismuto (DELORME et al., 2011), fato que favoreceu o desenvolvimento da cobaltita de cálcio, a qual apresenta uma maior estabilidade química.

A cobaltita de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) é um material que pertence à família das cobaltitas e o interesse no desenvolvimento de materiais termoelétricos e para cátodos em células a combustíveis de óxido sólido, baseia-se na sua estrutura complexa, em camadas, apresentando uma camada favorável à condução elétrica e outra desfavorável ao transporte dos fonões. Salienta-se que algumas das cobaltitas

possuem essas camadas desalinhadas, como as baseadas no sistema Ca-Co-O, o que contribui para uma maior redução da condução térmica (MIYAZAKI, 2004).

A figura 13 é um outro tipo de representação da estrutura da cobaltita de cálcio. Nesta verifica-se que os dois subsistemas possuem os mesmos valores para os parâmetros de rede a , c e b (4.8376 (7) Å, 10.833(1) Å e 98.06 (1) Å respectivamente) mas diferentes valores para b_1 e b_2 (4.5565(6) Å e 2.8189(4) Å respectivamente) (MASSET et al., 2000). Os parâmetros a e b são aproximadamente iguais na camada de Ca_2CoO_3 , o que é característico das estruturas de sal-de-rocha. Na camada de CoO_2 a razão entre os parâmetros a e b é igual à $\sqrt{3}$, sendo por isso classificada como uma estrutura hexagonal. Deve-se ainda o desalinhamento da estrutura, e a diferente periodicidade ao longo do eixo b , às diferentes dimensões deste eixo (BUTT et al., 2014).

Figura 13 - Estrutura cristalina da cobaltita de cálcio. Os eixos a e c estão relacionados com os parâmetros de rede dos dois subsistemas enquanto que os eixos b_1 e b_2 correspondem aos parâmetros do subsistema de Ca_2CoO_3 e CoO_2 , respectivamente.



Fonte: Adaptada de Butt et al., 2014.

A existência destes dois subsistemas estruturais, que possuem propriedades distintas, garante ao material uma elevada condutividade elétrica e uma reduzida condutividade térmica. É atribuído à camada de CoO_2 a elevada condutividade elétrica, por ela ser comum a todos os termoelétricos de cobaltita (SUGIYAMA; XIA; TANI, 2003c) e a camada de Ca_2CoO_3 é considerada como uma camada isolante térmico mas também como um reservatório de portadores de carga para a camada condutora (TYSON et al., 2009). Além disso e devido ao desalinhamento do eixo b a

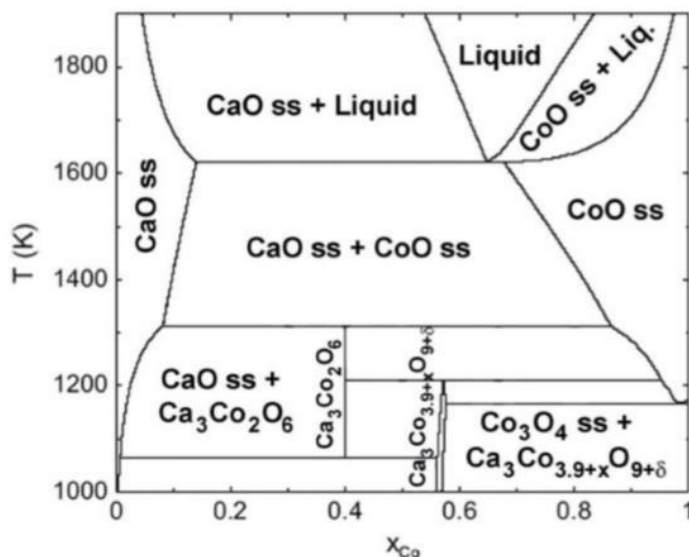
condutividade elétrica do material é muito maior no plano ab em comparação à condutividade ao longo do eixo c (MASSET et al., 2000).

Devido à interação potencial mútua entre os 2 subsistemas (Figura 38), verifica-se das posições atômicas (SORET; LEPETIT, 2012) relativamente a uma estrutura base com simetria de grupo espacial. Estas interações são mais significativas na camada Co-O do subsistema de sal-de-rocha embora também possam ser observadas nas camadas Ca-O do mesmo subsistema e na camada do subsistema constituído por CoO₂, mas de menor intensidade. Verifica-se também que ambos os átomos de cobalto situados nos diferentes subsistemas contribuem para a densidade de estados próximos do nível de Fermi, através do nível energético 3d. Os estados 3d do cobalto não estão totalmente ocupados e são inferiores ao nível de Fermi, enquanto nas camadas de CoO₂ o nível de Fermi está no hiato do campo cristalino dos estados d, o que implica que os íons Co desta camada dominem o comportamento de transporte elétrico e caso estes íons sejam substituídos, há a modificação dos mecanismos de transporte devido a obstrução do percurso de condução (HUANG et al., 2012).

O comprimento das ligações entre os íons cobalto é reduzido podendo ser aumentada com a variação da temperatura. Caso a temperatura esteja abaixo de um limite característico o composto comporta-se como um condutor metálico. Caso a temperatura seja elevada a transição do comportamento tipo metal para semiconductor (~380 K) é atribuída ao aumento do comprimento da ligação entre íons cobalto, tratando-se dum sistema eletrónico fortemente correlacionado. Este aumento da distância entre os íons de cobalto eleva ainda mais esta correlação e a largura da banda eletrónica (WANG et al., 2010).

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 14 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.

Figura 14 - Diagrama de fases teórico do sistema CaCo-O. T representa a temperatura em Kelvin e x a concentração do íon cobalto.



Fonte: (Sedmidubský et al., 2012 ; Madre et al., 2013).

De acordo com Woermann e Muan (1970), a fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ pode ser estável até 925°C . Em temperaturas para além de 925°C no ar ambiente, a composição $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sofre uma transição de fase a uma solução sólida $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ e CoO . Além 1026°C , a composição tende a sofrer uma transição de fase a uma solução sólida de CaO e de CoO (KANG et al., 2014).

Recentemente, estudos indicaram que os óxidos a base de cobalto possuem ótima condutividade iônica entre 700 e 800°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 et al (2009) relatou boa compatibilidade química e mecânica entre o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (C349) e eletrólitos de céria dopada com gadolína (CGO). Testes eletroquímicos realizados em células simétricas a 700°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 céria dopada com gadolína.

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°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).

Existem vários métodos de preparação das cobaltitas de cálcio com o objetivo de melhorar as suas propriedades. Por exemplo, uma das formas de aumentar o valor da figura de mérito termoelétrica é através da dopagem, que vai ser explicado no próximo tópico.

2.4.2 Método de ajuste das propriedades 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.

A diferença entre as experiências feitas com o íon cálcio e o cobalto são justificadas com base na estrutura de bandas e nestes mecanismos. A substituição dos íons cálcio pouco afeta a estrutura de bandas em comparação com as experiências feitas com o íon cobalto. Adicionalmente, a dopagem pode modificar o comportamento de condução do material sendo que a transição metal - isolador é uma das mais importantes transições, já que é aí que o material apresenta melhor desempenho (WANG et al., 2010).

No caso do $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ existem duas formas de dopar, substituindo-se o íon cálcio ou o íon cobalto. No primeiro caso a dopagem é feita com íons lantanídeos, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos, verificando-se que na maioria dos casos estes dopantes contribuem para um aumento da figura de mérito termoelétrica. Quando o íon cobalto é substituído ambas as camadas da estrutura podem ser modificadas. No caso da camada CoO_2 , responsável pelo transporte de cargas (WANG et al., 2010), as propriedades de interesse do ponto de vista termoelétrico são beneficiadas. Normalmente esta substituição é feita por metais de transição do bloco 3d, sendo que já existem experiências envolvendo metais do bloco 5d. É preciso citar que a valência do íon substituído de cobalto é um fator importante na definição das propriedades termoelétricas deste material (PRAVARTHANA et al., 2013). Na camada

de CoO_2 há íons com valência Co^{3+} e Co^{4+} . Normalmente o primeiro íon é trocado nas experiências de substituição parcial. Na segunda camada da estrutura em pilhas há íons cobalto bivalentes cuja substituição não é favorável, mas, em contrapartida, há estudos feitos com os íons cobre que afirmam haver benefícios (HUANG et al., 2012).

Recentemente foram divulgados estudos em que o íon oxigênio foi substituído pelo íon cloro e, para uma elevada concentração destes íons, foi verificado o aumento da figura de mérito (WANG et al., 2010). Havendo já muitos estudos sobre a substituição parcial dos íons de cobalto e cálcio, a substituição do íon oxigênio e a utilização dos metais de transição do bloco 5d são uma alternativa a explorar na melhoria das características termoelétricas do material.

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., 2008; KIM et al., 2009; ROLLE et al., 2012; SAMSON et al., 2011).

Contudo, é necessário o tipo e características dos íons substitutos. Por exemplo, a massa dos íons inseridos na matriz é um fator importante, dado que quanto maior for a massa do íon inserido, maior é a dispersão por fonões. A substituição por íons de massa menor pode vir a reduzir, ou pelo menos restringir, a condutividade térmica do material. Porém, o coeficiente de Seebeck não é afetado pela substituição destes íons mas sim pela interação entre os elétrons da estrutura, que é elevada na maioria dos casos em que há dopagem (WANG et al., 2010). Há experiências onde foi verificado que a redução do raio atômico dos íons dopantes beneficia as propriedades térmicas (HUANG et al., 2013).

2.4.3 Método de síntese dos 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, 1997). Todos esses processos influenciam na morfologia e/ou estrutura desses componentes da célula a combustível de óxido sólido.

No contexto das SOFCs, geralmente para a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, os pós são obtidos através do aquecimento de uma mistura de CaCO_3 e Co_3O_4 a temperaturas próximas de 920°C (LI et al., 2001; XU et al., 2002; ZHANG et al., 2006). Porém 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 (ZHANG et al., 2006).

Por isso, as sínteses baseadas em reações químicas estão atraindo cada vez mais a atenção dos pesquisadores porque os pós obtidos são de alta pureza, pouco aglomerados ou de fácil desaglomeração, têm boa homogeneidade química e estreita distribuição de tamanho de partícula (MARTÍNEZ, 2013). Estas características dos materiais particulados proporcionam maior flexibilidade de processamento e controle microestrutural e elétrico dos materiais cerâmicos (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012). Um dos exemplos mais comuns é o uso do método dos precursores poliméricos.

2.4.3.1 Método dos precursores poliméricos (Pechini)

O método de síntese foi desenvolvido inicialmente por Maggio Pechini em 1967, é considerado como um dos métodos mais importantes utilizados para obtenção de materiais cerâmicos. O método Pechini faz uso de ácidos α -hidroxicarboxílicos, como ácido cítrico, láctico, glicólicos etc., e etileno glicol. Esta invenção permitiu a produção de pós em nanoescala, filmes finos e fibras, e obtenção de óxidos multicomponentes tendo composição homogênea, e também estimulou o uso das técnicas sol-gel. Contudo, o método foi popularizado por H. Anderson, em 1970 que inicialmente aplicou o método para fabricar pós de perovskitas (MARCHESI, 2007).

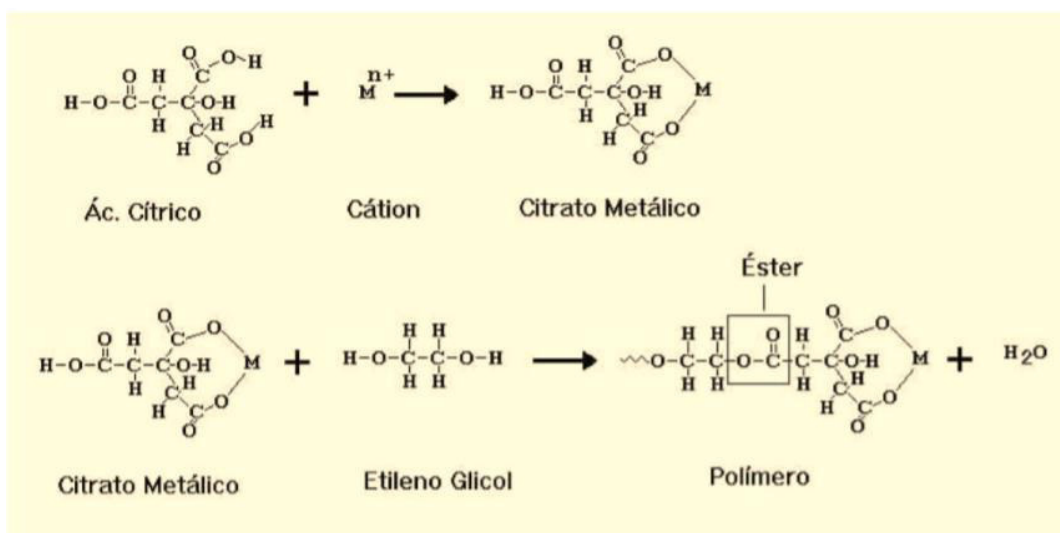
O método do Precursor Polimérico se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelado usando ácidos hidroxicarboxílicos, como por exemplo, o ácido cítrico. O processo de quelação ocorre quando os metais de interesse e o ácido cítrico são misturados em água. O ácido cítrico se coordena aos metais respeitando a quantidade de ligantes que a rede cristalina comporta (COSTA, 2007). Este ácido em solução irá desempenhar a função de manter a distribuição homogênea dos cátions, com a formação do citrato do respectivo metal, evitando a perda da estequiometria, sendo esta uma grande vantagem do método do precursor polimérico (LEAL, 2006).

Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C é responsável pela quebra do polímero e a expansão da resina forma um pó precursor. Esta resina expandida se trata de um material semi-carbonizado, com coloração preta, apresentando grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos (COSTA, 2007).

A grande quantidade de material orgânico presente nos precursores durante a síntese é uma desvantagem deste método, estando presente a fase orgânica e a fase inorgânica de interesse, com isso se faz necessário à eliminação da parte orgânica através de um tratamento térmico adequado (COSTA, 2007; LEAL, 2006; FIGUEIREDO, 2007), como a calcinação, que é necessária para a oxidação de todas as substâncias orgânicas e cristalização do material. A formação do material cerâmico é decorrente de processos térmicos (calcinação) da resina precursora que proporcionam processos de quebra da cadeia polimérica com consequente liberação de matéria orgânica e, finalmente, formação de partículas de óxido em diferentes patamares de temperaturas (MARCHESI, 2007).

A Figura 15, apresenta o esquema das reações químicas que ocorrem durante o processo de obtenção dos pós pelo método Pechini.

Figura 15 - Reações envolvidas no método Pechini.



Fonte: Zanetti, 2007.

Este método apresenta várias vantagens, além do controle estequiométrico, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade de inserção dos dopantes desejados, temperaturas requeridas mais baixas do que no método convencional (mistura de óxidos sólidos), baixo custo e obtenção de pós com alta pureza (FIGUEIREDO, 2007).

2.4.3.2 Método dos precursores poliméricos modificado com gelatina

A síntese dos precursores poliméricos modificados ou simplesmente PECHINI modificado, consiste na substituição do ácido cítrico (agente quelante) e o etilenoglicol (agente polimerizante), por gelatina comercial sem sabor como direcionador da reação. O que torna o processo de síntese mais simples e com baixo custo (AQUINO, 2012; MAIA, 2005). A gelatina é um biopolímero natural extraído a partir da hidrólise do colágeno e apresenta boa biocompatibilidade e biodegradabilidade. Gelatina e colágeno são formas diferentes da mesma macromolécula; podendo-se descrever a gelatina como colágeno hidrolisado (VASIREDDY; PAUL; MITRA, 2012).

A modificação do método Pechini pelo uso de gelatina (com grupos carboxilato e amina) em substituição a ácido cítrico e etilenoglicol é uma rota química eficaz de obtenção de pós cerâmicos, tendo sido anteriormente usada na síntese de cobaltitas de cálcio (LIMA et al., 2017).

2.5. Processo de deposição – SCREEN-PRITING

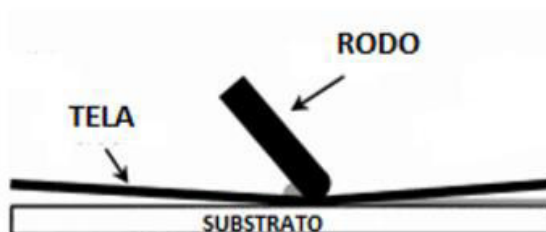
Serigrafia, ou screen-printing em inglês, é um processo de fabricação que utiliza uma suspensão viscosa de pós cerâmicos para a obtenção de filmes homogêneos com espessuras controladas que irão variar de acordo com a abertura de uma tela de aço e com as características da suspensão produzida (FERNANDES, 2012; TRINDADE; VILLALOBOS; MIRANDA, 2007). Esse processo é adequado e conveniente para a fabricação dos componentes das pilhas a combustível

Screen-printing é uma das técnicas mais usadas para a deposição de camadas espessas ($> 1 \mu\text{m}$) sobre substratos cerâmicos. Este método oferece uma maneira fácil, adequada e de baixo custo pra a fabricação de camadas finas, usualmente na faixa de 10-500 μm (SØNDERGAARD et al., 2012).

Na preparação de filmes para componentes de células a combustível em que é desejável obter-se determinadas características - como alta densificação do eletrólito e alta porosidade dos eletrodos - a suspensão preparada para o processo deve ser constituída de 60 a 80% de material inorgânico, responsável pelas propriedades condutoras (eletrônicas ou iônicas) e mecânicas ao filme; e de 20 a 40% de material orgânico, que determina as propriedades reológicas da suspensão, garantindo uma deposição homogênea no substrato (DEBEDA-HICKEL; LUCAT; MENIL, 2005).

O ciclo de impressão (Figura 16) consiste em três etapas fundamentais. 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 16 - Técnica de Screen-Printing.



Fonte: Adaptada de Shaheen, et al. 2001)

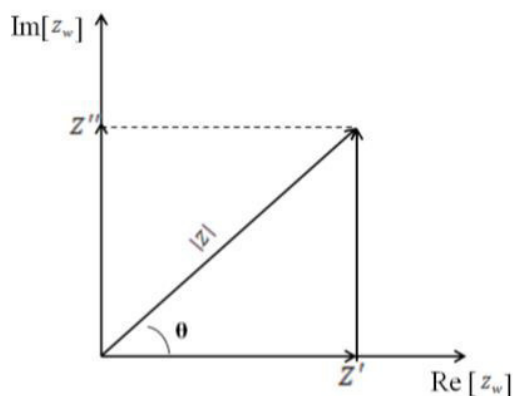
No processamento por screen printing o filme verde obtido deve ser sinterizado, o que normalmente ocorre em temperaturas acima dos 1000 °C. Por screen-printing é possível a fabricação tanto de filmes densos para eletrólitos, quanto filmes porosos para os eletrodos, sendo que principalmente a composição química define a temperatura do tratamento térmico. Os filmes ficam um pouco mais susceptíveis à formação de trincas, que deve ser controlada, mesmo assim é um processo que pode ser escalonado para a indústria e que possui, portanto, um bom potencial de aplicação (BEBELIS et al., 2006; HUANG et al., 2010).

2.6. Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de impedância é uma técnica não destrutiva de análise utilizada na área dos materiais que permite conhecer as propriedades elétricas de materiais condutores, sejam sólidos ou líquidos, e de suas interfaces. Os corpos de prova a serem analisados devem ser preparados previamente para as medições de impedância complexa, sendo necessário depositar eletrodos de um material condutor, comumente platina, ou ouro para temperaturas baixas. A técnica é responsável por medições elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo e/ou materiais de eletrólitos, sendo assim normalmente feitas com células de dois eletrodos idênticas aplicada às faces de uma amostra sob a forma de um cilindro circular ou paralelepípedo retangular (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A técnica consiste em submeter as faces das amostras a um estímulo elétrico alternado, ($V(t)=Vm.Cos(\omega t)$), de frequência variável, (comumente na faixa de 10^{-2} a 10^7 Hz) proporcionando assim, uma resposta também alterna ($I(t) = Im \cos(\omega t + \theta)$), em fase diferente, sendo θ a diferença de fase entre a tensão e a corrente. A forma como são relacionados o estímulo e a resposta, no estudo do comportamento elétrico de materiais, é dado pela lei de Ohm, $V(t)=Z \cdot I(t)$, onde Z representa a impedância do material e é dada por uma parte real (Re) e a uma parte imaginária (img) assim: $Z = Re(Z) + j \text{img}(Z)$. Para melhor interpretação, a parte real e imaginária da impedância podem ser expressas em coordenadas cartesianas, utilizando a representação de Fresnel, no plano complexo, como sendo $Z(\omega) = Z' + jZ''$ (DAZA, 2017), como apresentados na figura 17.

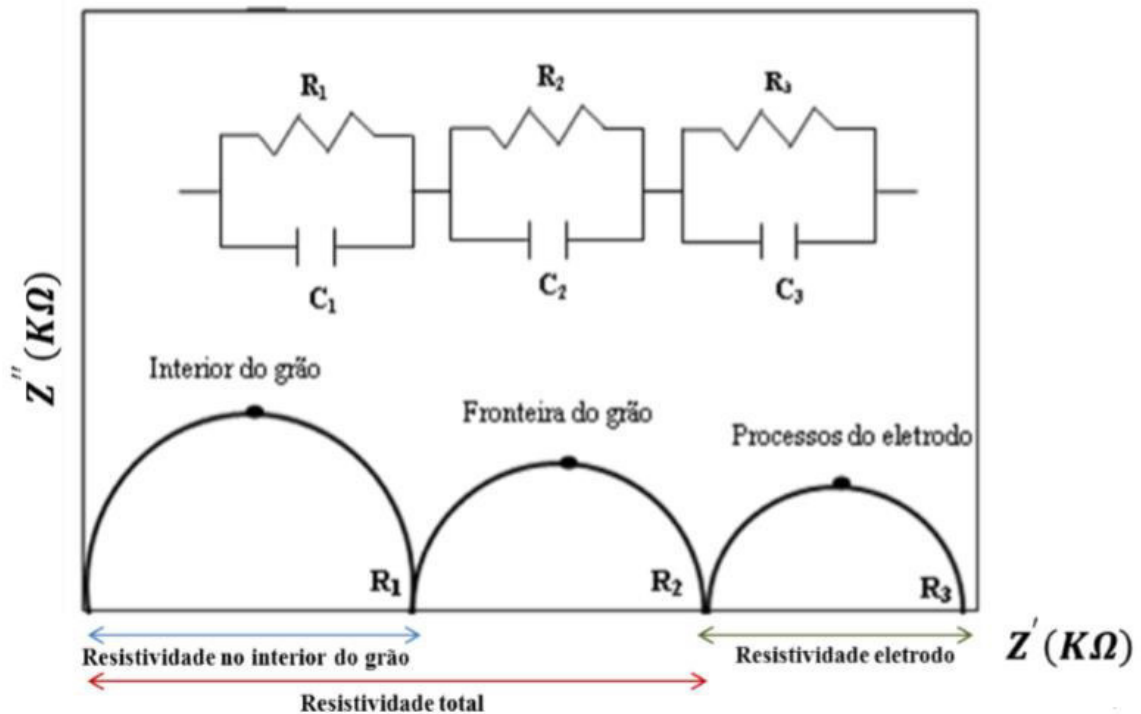
Figura 17 - Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária.



Fonte: Daza, 2017.

A resposta do material a aplicação deste sinal fornece semicírculos que representam, respectivamente, as contribuições das propriedades elétricas associadas aos eletrodos e contatos, contorno de grãos ou fronteira do grão e do interior dos grãos semelhante ao esquema da figura 18 (CRUZ; RODRIGUES, 2007).

Figura 18 - Diagrama de Nyquits dos materiais policristalinos evidenciando as diferentes contribuições de impedância.



Fonte: Daza, 2017.

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 (ρ) ou com a condutividade elétrica (σ)

do material através da Eq. 11, onde L é a espessura do material e A é a área seccional da amostra (BAUERLE; HRIZO, 1969).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (\text{Equação 11})$$

A partir da resistividade elétrica, é possível obter o valor de condutividade elétrica utilizando a Eq. 12:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{Equação 12})$$

O comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura pode ser estudado a partir de uma equação do tipo Arrhenius (Eq. 13):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Equação 13})$$

Onde: σ_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 (σ) 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. Com isso, a condutividade elétrica é dada pela soma das condutividades eletrônica (σ_{el}) e iônica (σ_{ion}), como indicado na Eq. 14:

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (\text{Equação 14})$$

Para materiais policristalinos, cada um dos processos resistivo-capacitivo do material manifesta-se como um semicírculo no diagrama de Nyquist, aparecendo vários arcos relacionados com o transporte da carga através do material. O primeiro corresponde a altas frequências, associado às propriedades condutoras do interior do grão. A frequências intermediárias tem um segundo semicírculo, sendo relacionado com os contornos de grão, o último arco aparece em baixa frequências, associado com fenômenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (processos do eletrodo) (DAZA, 2017), como está apresentado na figura 18.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia proposta para o desenvolvimento desta pesquisa refere-se à obtenção de cobaltitas de cálcio pelo método dos precursores poliméricos modificado pelo uso de gelatina comercial.

3.1 Materiais

Os reagentes químicos usados para a obtenção de cobaltitas de cálcio de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$, com $x = 0,0; 0,05; 0,10$ e $0,15$ mol de Cu^{2+} , são listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese de cobaltitas de cálcio.

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)	Quaker	Não informado

3.2 Metodologia

3.2.1 Obtenção dos pós

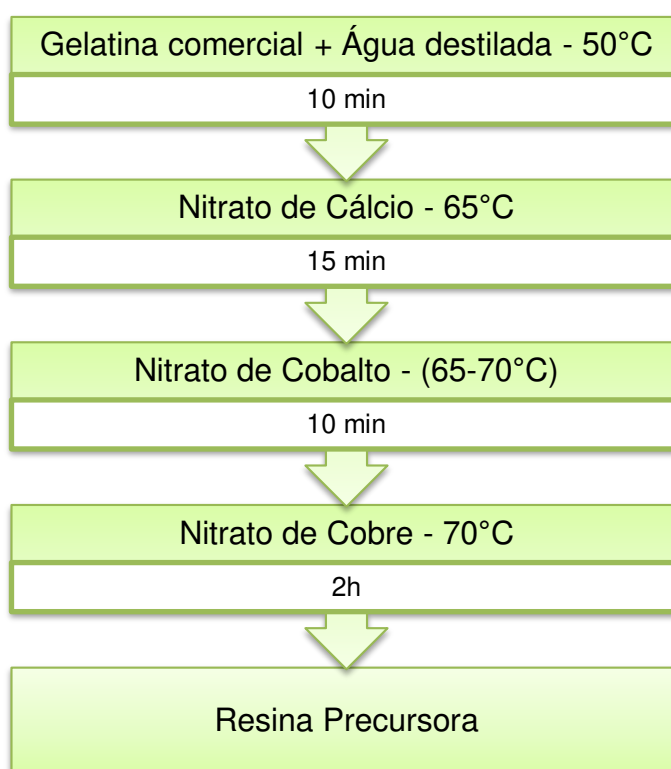
Os procedimentos para obtenção da cobaltita de cálcio pura e dopada com cobre, foram realizados conforme descritos nas etapas a seguir:

1º Etapa: Preparação da resina precursora

A primeira etapa da síntese consiste em diluir 3g de gelatina em água destilada a uma temperatura aproximada de 50 °C. Após isso, adiciona-se o nitrato de

cálcio, sob agitação constante a uma temperatura de 65-70 °C por 10 minutos. A seguir adiciona-se 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 2 h, obtendo a Resina Precursora. O fluxograma de preparação dessas cobaltitas de cálcio está descrito na figura 19. Todas as quantidades dos reagentes, encontram-se em anexo deste trabalho.

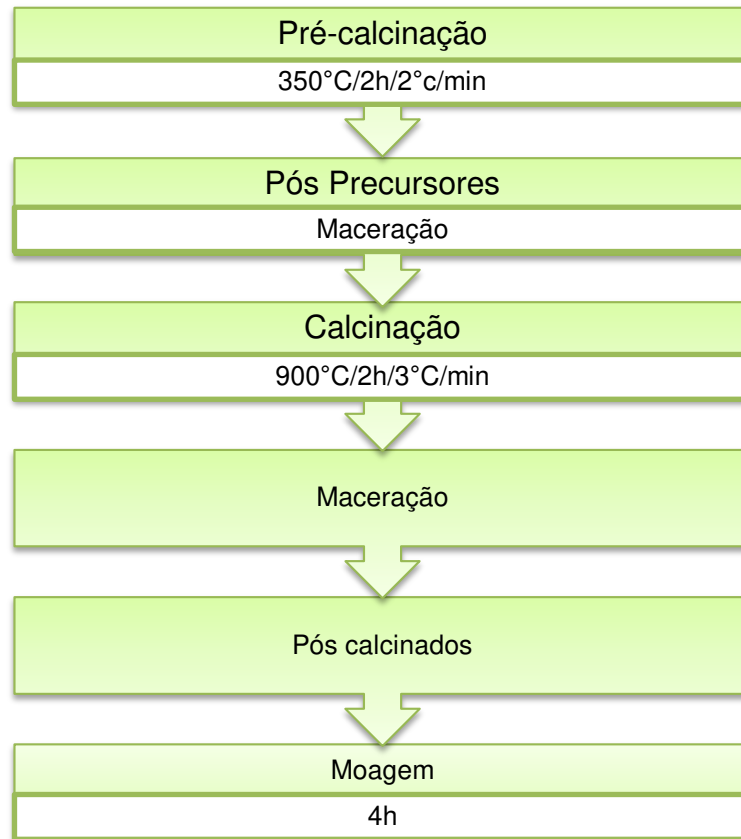
Figura 19 - Fluxograma da primeira parte da obtenção dos pós da cobaltita de cálcio.



2º Etapa: Pré-calcinação e a calcinação

A Resina Precursora 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 macerados em almofariz de ágata e em seguida calcinados a 900°C por 2 h usando uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Os pós calcinados foram macerados e moídos em moinho de bolas por 4 h. O fluxograma da calcinação e moagem está descrito na Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma da segunda parte da obtenção dos pós da cobaltita de cálcio.



3.2.2 Moagem

Os pós de cobaltita de cálcio calcinados foram submetidos a um processo de moagem com o objetivo de obter pós menos aglomerados. A moagem foi realizada em moinho planetário do tipo CT – 242 da fabricante Servitech por um período de 300 minutos, utilizando como meio de moagem bolas de zircônia-céria e álcool isopropílico. Posteriormente a moagem, os pós de cobaltita de cálcio foram submetidos à secagem rápida em estufa a 110 °C para completa vaporização do álcool isopropílico, e por fim, o pó foi novamente submetido à maceração em almofariz.

3.2.3 Caracterização dos Pós

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

3.2.3.1. Difratometria de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X foram conduzidas à temperatura ambiente em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu. Os parâmetros utilizados foram: varredura angular 2θ 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). Os padrões de difração obtidos foram comparados com os dados das fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) contidas na base de dados do ICDD (*International Center for diffraction Data*) versão 2003, permitindo, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas. Neste trabalho, o refinamento Rietveld dos dados de difração foi feito usando o software MAUD.

3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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 LEO 1430).

3.2.4 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® 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 21a), 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 21b ilustra os filmes sinterizados, apresentando uma área efetiva de eletrodo de 0,2 cm². 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.

Figura 21 - 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.

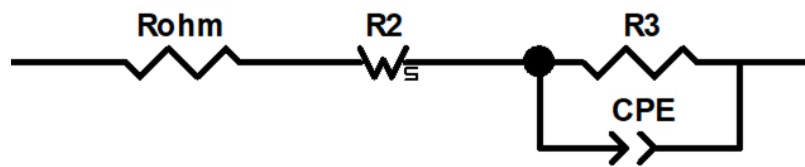


3.2.5 Caracterização Eletroquímica

O desempenho eletroquímico da cobaltita de cálcio foi avaliado em condições de circuito aberto e sob polarização catódica usando um Autolab PGSTAT302 (Autolab, EcoChemie, Netherlands) e uma célula com configuração de 3 eletrodos.

Neste tipo de configuração, o filme da cobaltita é o eletrodo de trabalho (ET) e platina é utilizada como contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER). ET e CE foram simetricamente depositados em ambas as faces de um substrato denso de céria-gadolínia (CGO). As medidas de impedância foram realizadas entre 550 e 700 °C, usando amplitude de tensão ac de 10 mV, faixa de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz e atmosfera de oxigênio puro ($pO_2 = 1 \text{ atm}$). Os espectros de impedância foram ajustados usando o software ZView e os valores de resistência de polarização foram corrigidos pela área do eletrodo de trabalho ($0,2 \text{ cm}^2$). O circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância (com o auxílio do software Zview) é apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Circuito equivalente usado para ajustar os espectros de impedância.



Onde: R_{ohm} corresponde a resistência ôhmica em série com uma combinação de um elemento de Warburg (R_2) e uma associação em paralelo de R_3 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.

As medidas de polarização catódica, realizadas no modo potenciostático, consistiram em aplicar uma diferença de potencial entre o ET e o ER e medir a corrente através da célula (entre o ET e o CE). A polarização do ET (η) corresponde à diferença entre o potencial aplicado e o potencial devido às perdas ôhmicas, de acordo com a Eq. 15:

$$\eta = U - IR \quad (\text{Equação 15})$$

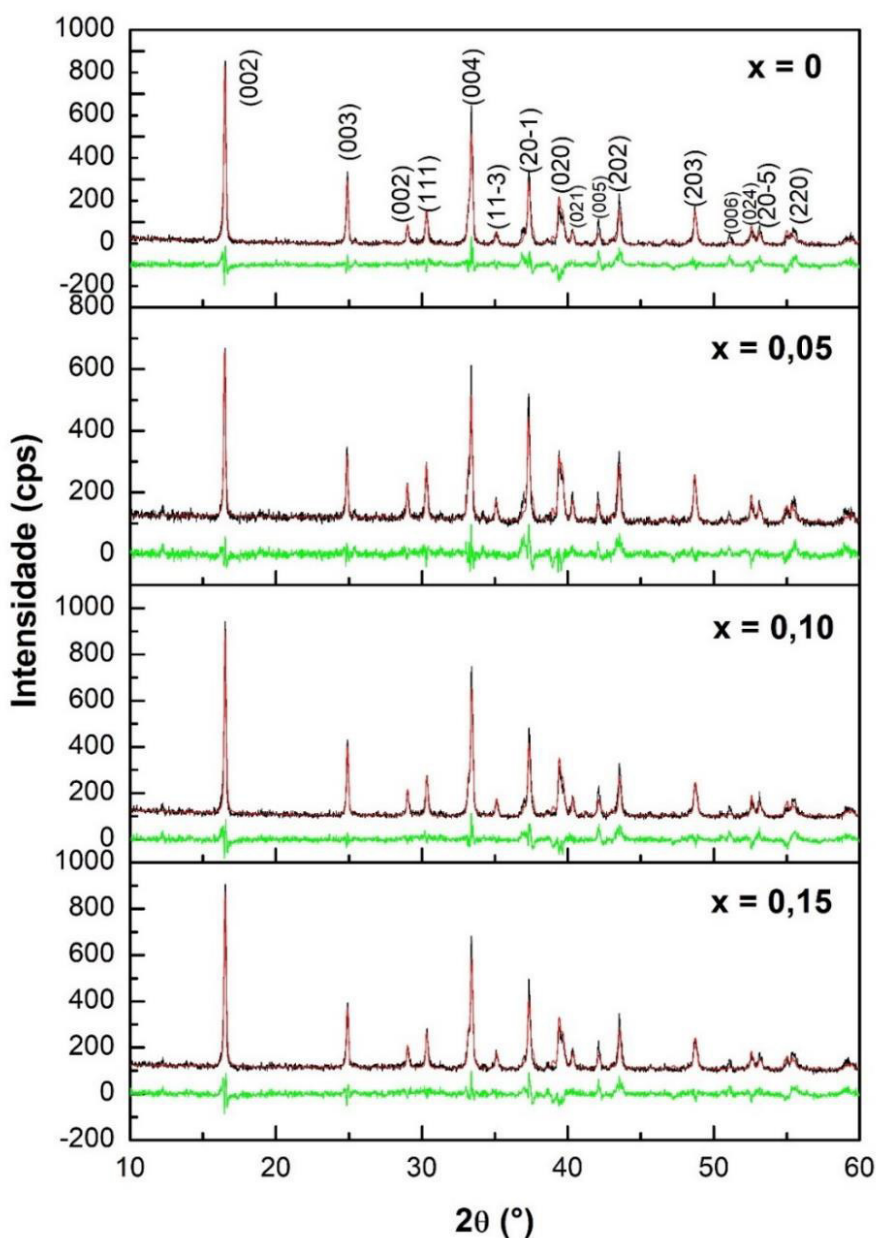
onde U é a diferença de potencial entre o ET e o ER, I é a corrente resultante entre o ET e o CE e IR é a contribuição ôhmica para a queda de potencial entre o ET e o ER.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural de pós de cobaltita de cálcio de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) obtidos pelo método Pechini modificado e calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foi realizada por difratometria de raios X (DRX) com refinamento Rietveld dos dados de difração. A Figura 23 ilustra os difratogramas observado, calculado e residual para as diferentes composições em estudo.

Figura 23 – Difratogramas observado, calculado (vermelho) e residual (verde) de cobaltitas de cálcio com diferentes concentrações molares do dopante Cu^{+2} .



Os difratogramas de raios X apresentam apenas picos de difração da cobaltita de cálcio com estrutura monoclinica (carta JCPDS 21-0139). A ausência de fases secundárias como CaCuO_2 , Cu_2CoO_3 e CaCu_2O_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, e da fase Co_3O_4 reportada por Lima et al. (2017) para composições $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ sugere que a dopagem com íons Cu ocorre preferencialmente em substituição a íons Co, como realizado no presente trabalho. Pós monofásicos do sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ também foram obtidos por Bhaskar et al. (2013) e Wang et al. (2016) via reação de estado sólido.

O refinamento Rietveld dos dados de difração permitiu avaliar o efeito da dopagem com íons Cu nos parâmetros de rede. Os arquivos de informação cristalográfica (CIF) números ICSD 151437 e ICSD 151436 (MIYAZAKI et al., 2004) foram usados para refinar os subsistemas Ca_2CoO_3 e CoO_2 , respectivamente. Os resultados dos refinamentos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de rede e índices de refinamento para as composições em estudo.

Parâmetros de rede	ICSD 151437	x = 0	x = 0,05	x = 0,10	x = 0,15
		Subsistema Ca_2CoO_3			
a (nm)	0,4832	0,4830	0,4829	0,4830	0,4830
$b_{\text{Ca}_2\text{CoO}_3}$ (nm)	0,4565	0,4570	0,4568	0,4568	0,4569
c (nm)	1,0842	1,0830	1,0826	1,0828	1,0829
β (°)	98,131	98,188	98,131	98,163	98,135
	ICSD 151436	Subsistema CoO_2			
a (nm)	0,4832	0,4826	0,4826	0,4826	0,4826
b_{CoO_2} (nm)	0,2821	0,2817	0,2817	0,2818	0,2817
c (nm)	1,0842	1,0827	1,0821	1,0822	1,0824
β (°)	98,131	98,129	98,044	98,054	98,008
$b_{\text{CoO}_2}/b_{\text{Ca}_2\text{CoO}_3}$	0,618	0,616	0,616	0,617	0,617
R_{wp} (%)		8,97	8,70	8,46	8,30
R_{exp} (%)		9,24	9,08	8,94	8,89
χ^2		0,97	0,96	0,95	0,93

Como pode ser observado na Tabela 4, os parâmetros de rede encontrados para ambos os subsistemas são muito próximos aos reportados nos padrões ICSD, independente do teor de Cu. Isto é uma evidência que íons Cu^{2+} (raio iônico 0,073 nm) substituem preferencialmente íons Co^{2+} (raio iônico 0,074 nm) no subsistema

Ca_2CoO_3 e não no subsistema CoO_2 com uma mistura de Co^{3+} e Co^{4+} com raios iônicos 0,054 e 0,053 nm, respectivamente (BHASKAR et al., 2013; SHANNON, 1976). A relação entre os parâmetros de rede b ($p = b_{\text{CoO}_2} / b_{\text{Ca}_2\text{CoO}_3} \sim 0,62$) confirma a obtenção de cobaltitas derivadas da composição $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (MIYAZAKI et al., 2004). A qualidade dos refinamentos Rietveld foi monitorada pelos valores de χ^2 ($\chi^2 = R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$). Neste trabalho, este indicador de qualidade apresentou valores entre 0,93 e 0,97; considerados satisfatórios para um material com alta complexidade estrutural como é o caso da cobaltita de cálcio.

4.2 Caracterização morfológica

As Figuras 24 e 25 ilustram a morfologia de pós de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($x = 0$ e 0,15). Como pode ser observado, pós com ou sem adição de Cu são formados por microplacas com formato irregular medindo até aproximadamente 5 μm de diâmetro e centenas de nanômetros de espessura. Observa-se um leve aumento do tamanho de partícula como resultado da dopagem com íons Cu, indicando que a adição de cobre acelera a cinética de crescimento da cobaltita de cálcio. Pós com características morfológicas similares às sintetizadas neste trabalho foram obtidos para materiais preparados por métodos de co-precipitação e reação de estado sólido, respectivamente (MEI et al., 2012) (WANG et al., 2016).

Figura 24 – Micrografia do pó de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($x = 0$).

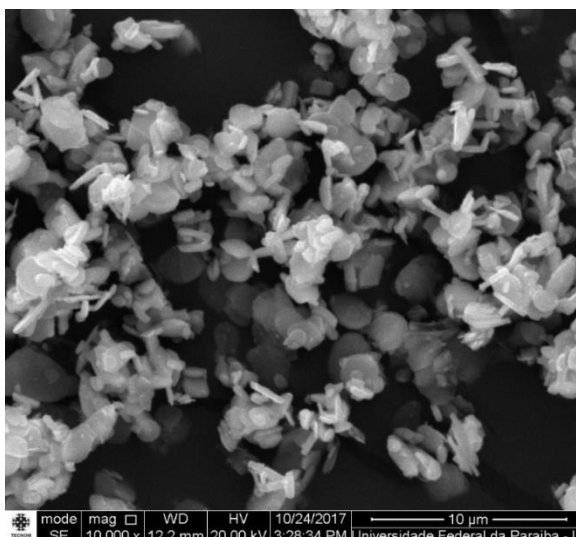
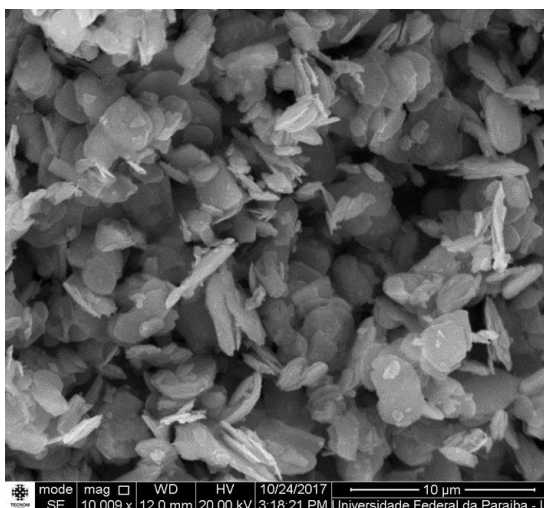
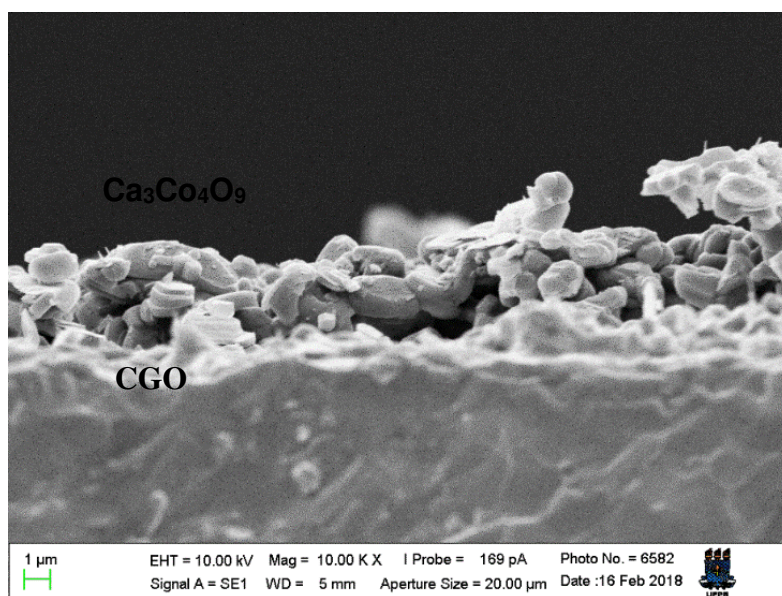


Figura 25 – Micrografia do pó de composição $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($x = 0,15$).



Uma micrografia típica da interface cátodo/substrato é apresentada na Figura 26. Como pode ser observado, o eletrodo de C349 com espessura de aproximadamente 10 μm está bem aderido ao substrato denso de CGO e exibe uma microestrutura porosa que favorece os processos eletrocatalíticos e a difusão da fase gasosa. A boa compatibilidade térmica entre C349 e CGO é confirmada pela ausência de trincas na interface.

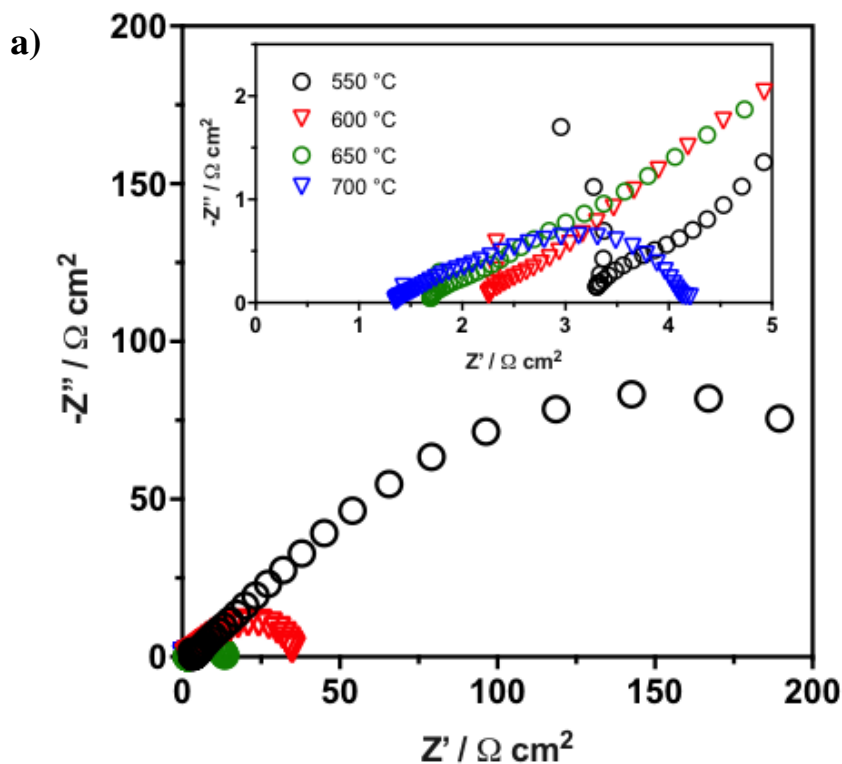
Figura 26 – Micrografia da interface $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /CGO.

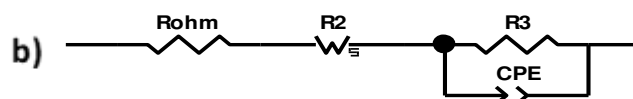


4.3 Caracterização Eletroquímica

A análise eletroquímica do cátodo C349 será discutida em primeiro lugar em termos de comportamento global sem polarização (condições de circuito aberto). A Figura 27a mostra os espectros de impedância obtidos na faixa de temperatura de 550-700 °C. Os espectros foram modelados usando o circuito equivalente da Figura 38b, que inclui um resistor (R_{ohm}) que descreve a resistência ôhmica (do eletrólito, eletrodos e fios de conexão) em série com duas contribuições distintas de eletrodo, consistindo de um elemento Warburg (R_2) em combinação com uma mistura de elementos $R_3||CPE$ em paralelo, que juntos representam a resistência total de polarização do eletrodo, R_p . Para os elementos $R||CPE$, R é uma resistência (Ω) e CPE é um elemento de fase constante com impedância definida por $Z_{CPE} = Q_i^{-1}(i\omega)^{-n}$, onde ω é a frequência angular e Q_i e n são os parâmetros usuais que caracterizam a pseudo-capacitância e o expoente da frequência angular, respectivamente, e a capacitância efetiva é dada por $C = R^{(1-n)/n}Q^{1/n}$.

Figura 27 - a) Diagramas de impedância do cátodo C349 medidos em $pO_2 = 1$ atm, b) circuito equivalente usado para modelar os dados de impedância.

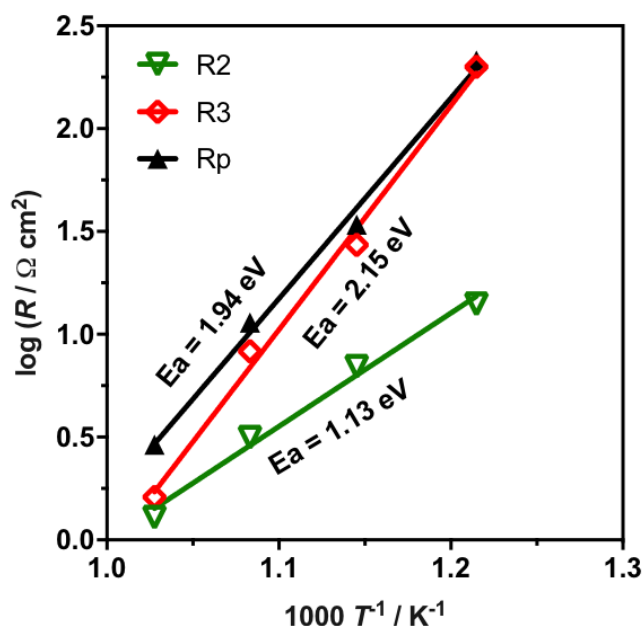




De acordo com a figura 27, observa-se que R_p diminui com o aumento da temperatura. A 550°C R_p mede aproximadamente $200\ \Omega\text{cm}^2$, diminuindo para menos de $3\ \Omega\text{cm}^2$ a 700°C . Espectros de impedância semelhantes, com dois processos de eletrodo limitando a reação de redução de oxigênio (RRO), também foram observados em outros trabalhos com eletrodos de C349 (LIMA et al., 2017; FULGÊNCIO et al., 2017; NAGASAWA et al., 2009). A ausência de semicírculo discernível na região de alta frequência (R_2) indica uma boa taxa de transferência de carga nas interfaces coletor de corrente/eletrodo e eletrodo/eletrólito (NAGASAWA et al., 2009; ADLER, 1998; BERTEI et al., 2012).

Em termos de comportamento global, uma resistência total de polarização (R_p) de $2,8\ \Omega\ \text{cm}^2$ foi obtida a 700°C (Figura 28), consistente com relatos anteriores para C349 preparados por diferentes condições (LIMA et al., 2017; FULGÊNCIO et al., 2017; NAGASAWA et al., 2009). Os gráficos de Arrhenius da Figura 39 indicam que a energia de ativação calculada (E_a) para R_p é de $1,94\ \text{eV}$.

Figura 28 - Dependência das resistências de polarização do eletrodo (R_2 , R_3 e R_p) com o inverso da temperatura absoluta, medidas em $p\text{O}_2 = 1\ \text{atm}$.



Com relação à contribuição de alta frequência (R2), a literatura reporta que sua natureza está associada a processos de transferência de carga, incluindo a difusão de íons oxigênio no eletrodo, especificamente nas camadas do subsistema Ca_2CoO_3 , e a partir do eletrodo para o substrato denso de CGO (LIMA et al., 2017; NAGASAWA et al., 2009). As capacitâncias calculadas para R2 estão entre 1,23 e 0,7 Fcm^{-2} (Tabela 4). Esses valores são característicos de uma capacitância química (Cchem), sugerindo que a difusão de O^{2-} é o processo dominante em altas frequências. As reações eletroquímicas em óxidos condutores iônicos e eletrônicos, como é o caso do C349, estão acopladas ao processo de difusão de oxigênio, que pode ocorrer no volume e/ou na superfície do eletrodo (HJALMARSSON; MOGENSEN, 2011). Isso dá origem a uma Cchem relativamente elevada (até aproximadamente 1 Fcm^{-2}) que caracteriza a condução iônica de oxigênio através do mecanismo de difusão de vacâncias. Os valores da capacitância química aumentam com a diminuição da temperatura de medida, sugerindo maiores limitações de difusão de oxigênio. Este comportamento pode ser explicado com base no baixo coeficiente de difusão de oxigênio do C349 em comparação a cátodos clássicos de SOFC (THORETON et al., 2014). Por outro lado, o arco de baixa frequência (R3, com capacitâncias de $\sim 10^{-2}$ Fcm^{-2}), que exibe a forma de um semicírculo ideal, está relacionado a processos de difusão de oxigênio, incluindo adsorção-dessorção de gás oxigênio e difusão de oxigênio na interface gás – eletrodo. A magnitude dessa contribuição, que está altamente associada à microestrutura do eletrodo (MARINHA; DESSEMOND; DJURADO, 2012), dominou a resistência total à polarização. Isso é consistente com o trabalho de Lima et al., 2017 que estudou compósitos $\text{C349}+\text{Co}_3\text{O}_4$ obtidos pela mesma rota de síntese. A maior contribuição dos processos de difusão de oxigênio (R3) para R_p pode ser atribuída ao crescimento de grão decorrente do processo de sinterização, resultando em menos pontos de contato C349/fase gasosa onde a reação eletroquímica ocorre.

Tabela 4 - Valores de energia de ativação (E_a) e capacitância para as diferentes resistências de eletrodo, entre 550 e 700 °C a $pO_2 = 1$ atm.

$T / ^\circ\text{C}$	E_a^* / eV			Capacitância	
	R_p	R_2	R_3	$C_{chem} / \text{F cm}^{-2}$	$C_2 / \text{F cm}^{-2}$
700				0,70	$6,29 \times 10^{-2}$
650	1,94	1,13	2,15	0,87	$4,70 \times 10^{-2}$
600				0,97	$3,30 \times 10^{-2}$
550				1,23	$3,48 \times 10^{-2}$

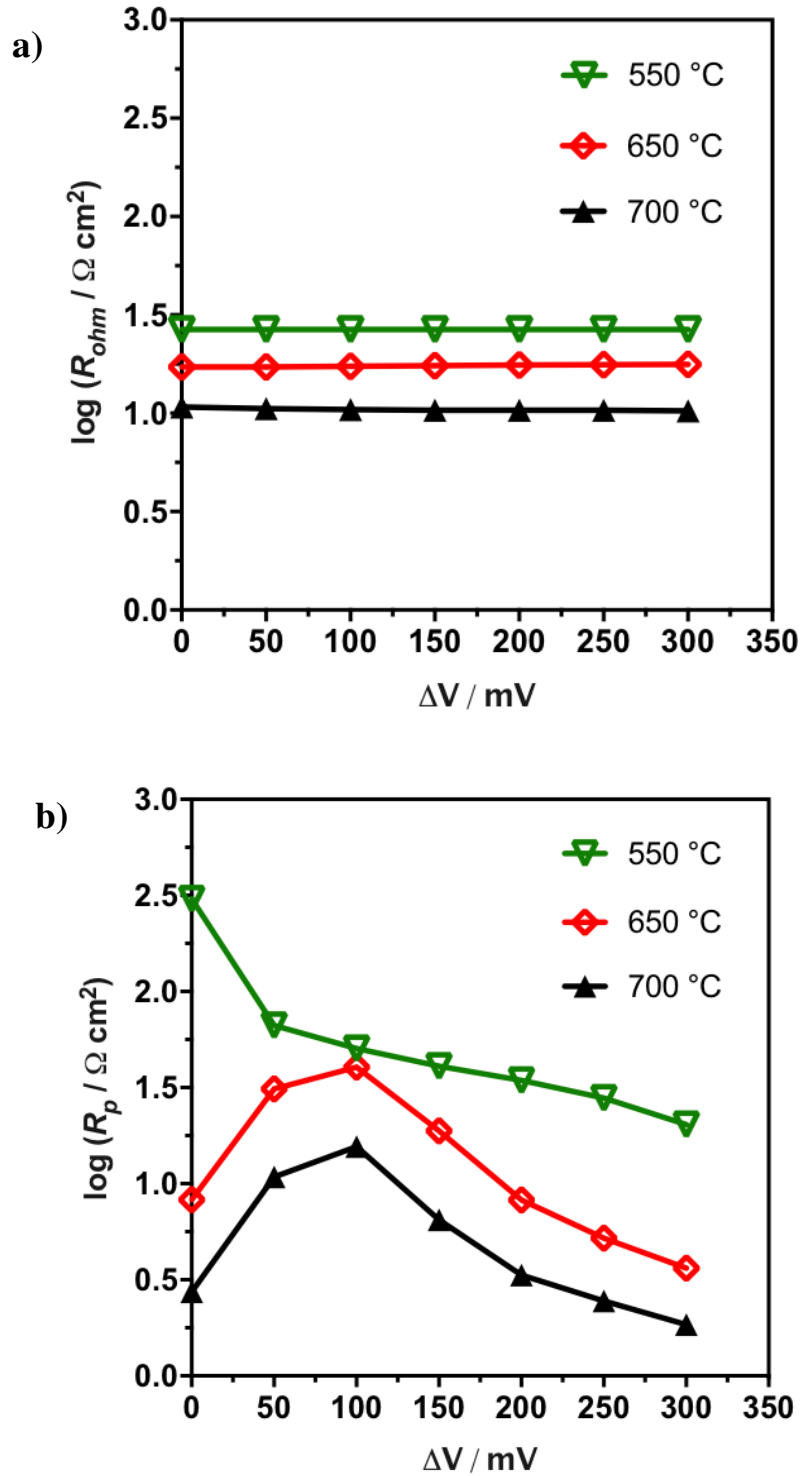
*Obtido de gráficos de Arrhenius: $\log(R)$ vs. $1000 T^{-1}$

A figura 29 a) e b) retrata a contribuição ôhmica (R_{ohm}) e a resistência total de polarização do eletrodo (R_p) em função da diferença de potencial aplicada (ΔV). A contribuição ôhmica não é afetada pela diferença de potencial, como pode ser observado na Figura 29a. Em contraste, R_p apresenta comportamentos distintos dependendo da temperatura: acima de 650 °C R_p aumenta para valores de ΔV até 100 mV; mas para maiores valores de ΔV observa-se que R_p diminui até a aplicação de 300 mV. Em contraste, nas medidas a 550 °C o efeito da polarização parece melhorar continuamente a resistência total de polarização do eletrodo. Este comportamento foi encontrado anteriormente em outros trabalhos envolvendo eletrodos de oxigênio (PÉREZ-COLL et al., 2009).

Embora a reação de redução de oxigênio (RRO) seja favorecida a altas temperaturas, onde há mais oxigênio disponível para substituir as vacâncias de oxigênio, a concentração de vacâncias de oxigênio [$V_{O^{\bullet\bullet}}$] na interface C349/CGO pode diminuir com a aplicação de uma diferença de potencial, resultando no aumento de R_p observado para até 100 mV a 650 e 700 °C. No entanto, a temperaturas mais baixas (~ 550 °C) a reação de redução de oxigênio é menos favorecida. Assim, as vacâncias de oxigênio removidas da interface são substituídas por novas vacâncias provenientes do substrato, neste trabalho o condutor iônico céria-gadólina (CGO). Com o aumento de ΔV a 550 °C, [$V_{O^{\bullet\bullet}}$] na interface aumenta com o fluxo de corrente, resultando em contínua diminuição de R_p . Em geral, um aumento de ΔV tende a diminuir R_p (aumenta a corrente), contudo, para baixos valores de ΔV essa energia extra não é suficiente para manter altos níveis de [$V_{O^{\bullet\bullet}}$], pelo menos para as temperaturas mais

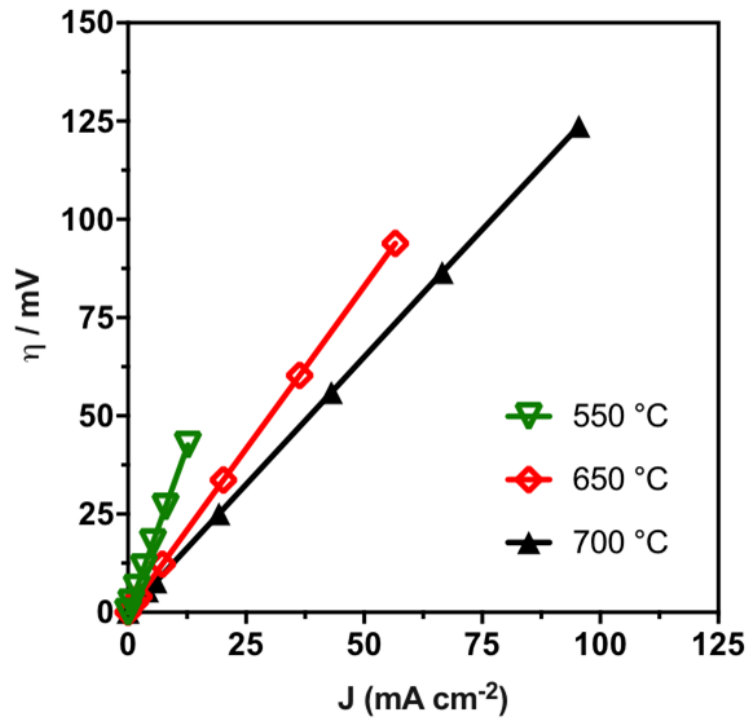
elevadas. Para temperaturas de ~ 550 °C, a corrente derivada de qualquer aplicação de ΔV parece ser sempre capaz de assegurar o movimento de vacâncias.

Figura 29 - Dependência com a diferença de potencial aplicada: a) R_{ohm} e b) R_p .
Dados registrados em $pO_2 = 1$ atm.



No que diz respeito ao desempenho eletroquímico total do C349, a Figura 30 ilustra que os valores de polarização catódica (η) aumentam continuamente com o aumento da densidade de corrente. As curvas de polarização mostram uma relação linear entre η e J (densidade de corrente) na região medida, sugerindo que os efeitos da lenta difusão de espécies de oxigênio, típicos do aumento de η , são insignificantes no intervalo de diferença de potencial aplicado neste trabalho.

Figura 30 - Polarização catódica entre 550 e 700 °C.



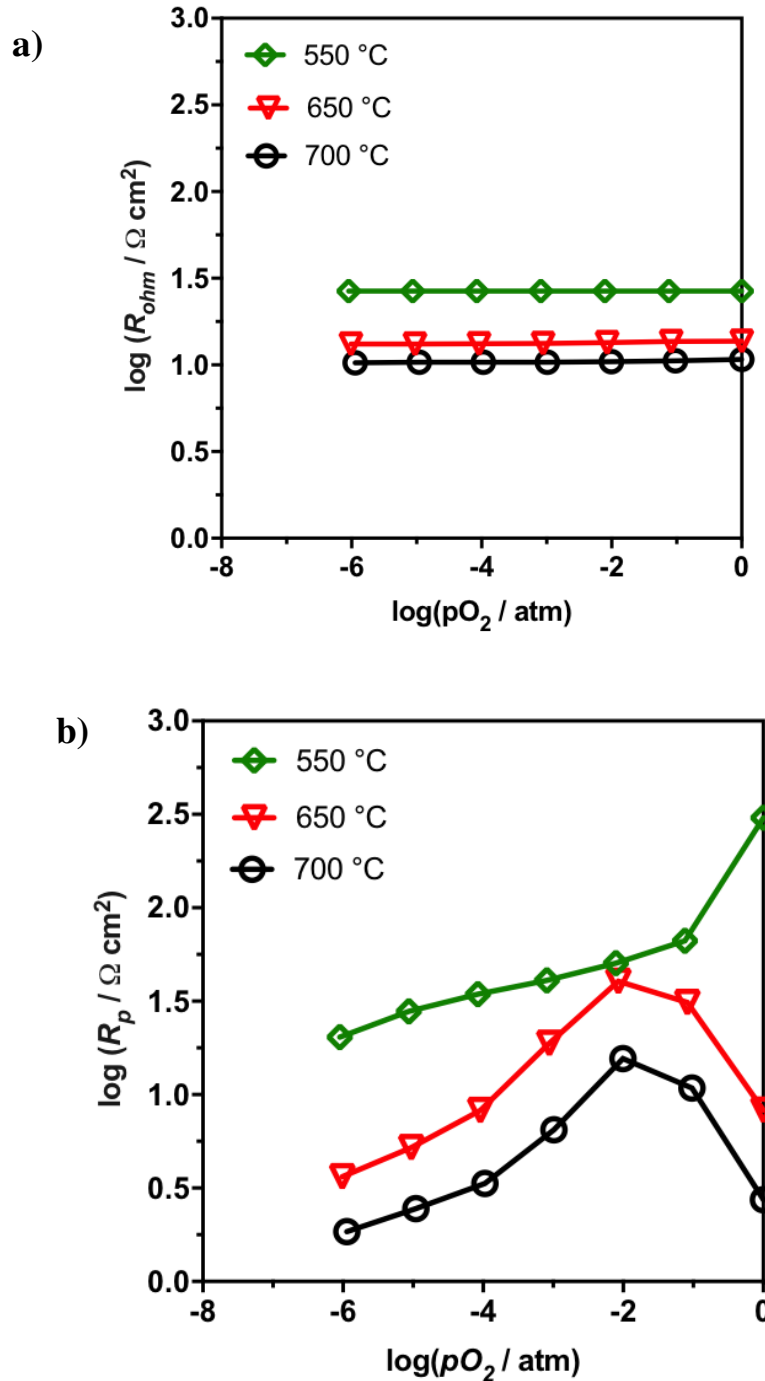
Em princípio, a não estequiometria do material do cátodo aumenta em condições mais redutoras, como conseqüência do aumento da polarização catódica, resultando em uma queda local em pO_2 nos sítios eletroativos para a redução de oxigênio (MAGUIRE et al., 2000). Portanto, a variação de η , R_{ohm} e R_p em função de pO_2 também foi analisada (Figura 31). A pressão parcial de oxigênio local (pO_2'') foi calculada usando a equação de Nernst:

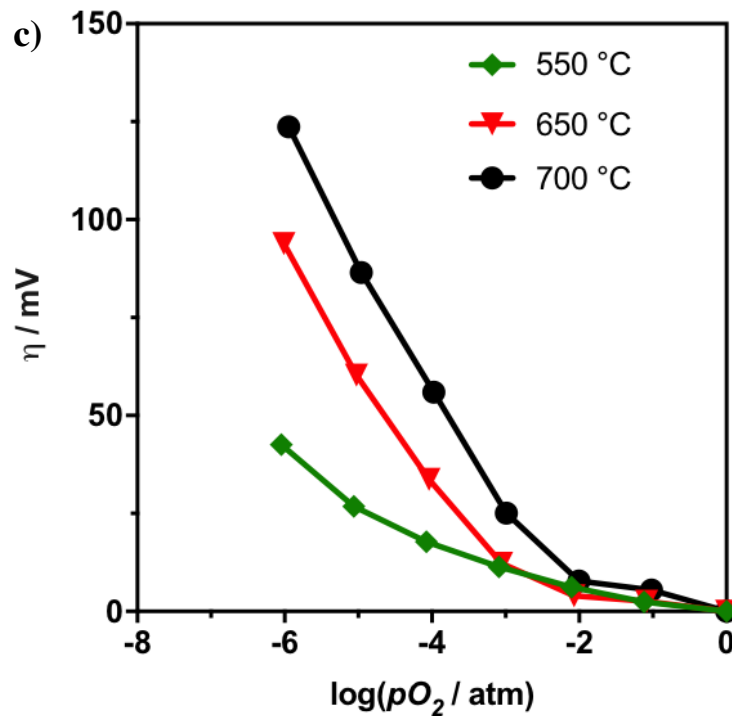
$$EMF = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left(\frac{pO_2''}{pO_2'} \right) \quad (\text{Equação 16})$$

onde EMF é a força eletromotriz, calculada pela tensão medida em condições de circuito aberto (sem polarização) e para cada valor de diferença de potencial aplicado; pO_2' é a pressão parcial atmosférica (0,21 atm) e R, T e F têm seus significados habituais. Podemos observar, a partir da Figura 42, que R_{ohm} (Figura 31a) não mostra

nenhuma dependência de pO_2 e R_p (Figura 31b) mostra diferentes comportamentos dependendo da temperatura, conforme descrito anteriormente na Figura 40. Em contraste, η aumenta continuamente em condições de redução local (Figura 31c).

Figura 31 - Efeito da pressão parcial de oxigênio sobre: a) R_{ohm} , b) R_p e c) polarização catódica (\square). Dados obtidos na faixa de temperatura de 550-700 °C.





Não se espera que uma condução eletrônica significativa apareça no substrato de CGO, mesmo para pO_2 tão baixo quanto $\sim 10^{-5}$ atm e temperatura abaixo de 800 °C (ABRANTES et al., 2003). Assim, o efeito deste tipo de condutividade sobre a polarização catódica pode ser excluído. Isso significa que as variações de η estão exclusivamente relacionadas com o eletrodo e a interface eletrodo/substrato. O aumento contínuo de η com a diminuição de pO_2 pode estar relacionado com um aumento de $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ total, no eletrodo e no substrato, permitindo que a reação de redução de oxigênio seja estendida do volume do eletrodo para toda a interface eletrodo/substrato.

A Tabela 5 apresenta uma revisão da literatura de alguns cátodos de SOFC sintetizados por diferentes rotas. A densidade de corrente obtida neste trabalho apresenta um dos maiores valores entre os melhores materiais de eletrodo para a reação de redução de oxigênio. Uma polarização de 123 mV a 700 °C e 100 mA/cm² é o primeiro retado de polarização catódica que se notícia sobre este material.

Tabela 5 – Comparação de polarização catódica (η) e densidade de corrente (J) para diferentes cátodos de SOFC, medidas a 700 °C

Material	Método de síntese	Atmosfera	$-\eta$ (mV)	J (mA cm⁻²)	Ref.
C349	Pechini com gelatina	O ₂	123	~100	Este trabalho
La ₄ Ni ₃ O _{10-δ}	Combustão	Ar	375	~100	Yaremchenko et al., 2009.
La ₂ NiO ₄	Combustão	Ar	90	~80	Pérez-coll et al., 2009
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Pó comercial *	Ar	100	~3,5	Tao et al., 2009.

CONCLUSÃO

Pós monofásicos de soluções sólidas $\text{CaCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) com estrutura monoclínea formada pelos subsistemas Ca_2CoO_3 e CoO_2 foram satisfatoriamente obtidos pelo método Pechini modificado pelo uso de gelatina.

Os pós de cobaltita de cálcio permitem obter eletrodos porosos e termicamente compatíveis com substratos de céria-gadolínia.

Em condições de circuito aberto, o eletrodo de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (C349) apresenta resistência total de polarização (R_p de $2,8 \Omega \text{ cm}^2$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ em oxigênio) competitiva em relação a cobaltitas obtidas por outras rotas de preparação.

Sob o efeito de uma diferença de potencial, o desempenho eletroquímico do eletrodo é melhorado como resultado de uma maior concentração de vacâncias.

Os resultados eletroquímicos destacam o potencial da cobaltita de cálcio e do método Pechini modificado pelo uso da gelatina, vantajosos em termos de baixos valores de polarização catódica (123 mV a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e 100 mA/cm^2) e reduzido tempo de preparação, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. M.; HOSSAINA, S.; AZADD, A. T.; PETRAA, P. M.; BEGUMA, F.; ERIKSSONE, S. G.; AZADA, A. K. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 353-368, 2018.
- ABRANTES, J. C. C.; PÉREZ-COLL, D.; NÚÑEZ, P.; FRADE, J. R. Electronic transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ ceramics under reducing conditions, **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 2761–2766, 2003.
- ADACHI, G.; IMANAKA, N.; TAMURA, S.; **Chem. Rev.** v. 102, p. 2405, 2002.
- ADLER, S. B.; Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes, **Solid State Ionics**, v. 111, p. 125–134, 1998.
- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Solid Oxide Fuel Cells: materials, components and configurations. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007a.
- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: materiais, componentes e configurações, **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007b.
- ANDÚJAR, J. M. SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
- APPLEBY, J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. *Journal of power sources*, v. 29, p. 1, 1990.
- AQUINO, F. M, **Preparação e caracterização de filmes cerâmicos para cátodos de células a combustível de óxido sólido**. (DOUTORADO). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2012.
- ARAÚJO, H. E. **CeO_2 -10% mol Gd_2O_3 : Efeito da codopagem com X% mol Sm_2O_3 ($0 \leq X \leq 2$) na microestrutura e na condutividade elétrica**. (DISSERTAÇÃO). Universidade Federal de São Carlos, SP, 2011.
- ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. **Nature Mater.** v. 3 , p. 17, 2004.
- AU, S. F. **Innovative High Temperature Fuel Cell Systema**. 1. ed. Delft, the Netherlands: DUP Science, 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.
- BACKHAUS-RICOULT, M. et al. In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21-26, p. 891– 895, 2008.

- BADWAL, S. P. S.; FOGER, K.; **Ceram. Int.** v. 22, p. 257, 1996.
- BADWAL, S. P. S.; JIANG, S. P.; LOVE, J.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; VANCE, E. R. A manometric method for the determination of chemical diffusion in perovskite-type cathode materials of the solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, v. 27, n. 4, p. 431–441, 2001.
- BANKS, C. E.; FOSTER, C. W.; KADARA, R. O. **Screen-Printing Electrochemical Architectures**. [s.l.] Springer, 2015.
- BARSOUKOV, E. MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications**, 2^a ed. Eds. John Wiley & Sons Inc: New Jersey, 2005.
- BAQUÉ, L.; CARNEIRO, A.; MORENO, M. S.; SERQUIS, A. High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1905–1908, dez. 2008.
- 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.
- BEBELIS, S. et al. Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19-25, p. 1843–1848, 2006.
- BERTEI, A.; BARBUCCI, A.; CARPANESE, M. P.; VIVIANI, M.; NICOLELLA, C. Morphological and electrochemical modeling of SOFC composite cathodes with distributed porosity, **Chem. Eng. J.**, v. 207–208, p. 167–174, 2012.
- BHASKAR, A.; LIN, Z. R.; LIU, C. J. Thermoelectric and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ with $x = 0.00, 0.05, 0.07, 0.10$ and 0.15 , **Materials Research Bulletin**, v. 48 p. 4884–4888, 2013.
- 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.
- BOIVIN, J. C.; MAIRESSE, G.; **Chem. Mater.** v. 10, p. 2870, 1998.
- BUTT, S.; WEI, X.; WANG, Q. H.; QUING, T.; GUANG, K. R.; YUANHUA, L.; CE-WEN, N. Enhancement of thermoelectric performance in Cd-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, via spin entropy, defect chemistry and phonon scattering. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 19479–19487, 2014.
- CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A., STIMMING, U., “Fuel Cells - Fundamentals and Applications”, **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001.
- CHANG, Y.-C. et al. Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite cathode layers for the anode-supported solid-oxide fuel cells. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 775–782, 2011.

CHEN, Y. et al. Development and Fabrication of a New Concept Planartubular Solid Oxide Fuel Cell (PT-SOFC). **Fuel Cells**, v. 11, n. 3, p. 451-458, 2011.

CHEN, J. et al. Nano-structured (La, Sr) (Co, Fe) O₃+YSZ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 586–589, 2008.

COSTA, A. C. F. M. et al. “Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini.” **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 14-19, 2007.

CRUZ, A. M. R.; RODRIGUES, A. C. M. Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃] condutoras por íons de lítio. **Cerâmica**. v. 53, p. 180-186, 2007.

DARBANDI, A. J., ENZ, T., HAHN, H. “Synthesis and characterization of nanoparticulate films for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, **Solid State Ionics**, v. 180, n. 4-5, p. 424-430. 2009.

DAZA, P. C. C. Síntese e análise microestrutural de eletrólitos sólidos baseados em céria com composição Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9} (x=0,00; 0,01; 0,03 e 0,05) para aplicações em células a combustível. (DOUTORADO). Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

DEBEDA-HICKEL, H.; LUCAT, C.; MENIL, F. “Influence of the densification parameters on screen-printed component properties,” *Journal of the European Ceramic Society*. v. 25, 2005.

DELORME, F.; MARTIN, C. F.; MARUDHACHALAM, P.; OVONO OVONO, D.; GUZMAN, G. “Effect of Ca substitution by Sr on the thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ ceramics,” **J. Alloys Compd.**, v. 509, n. 5, p. 2311–2315, 2011.

DING, X. et al. Synthesis and characterization of doped LaCrO₃ perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, n. 1-2, p. 346–350, 2008.

EG&G Technical Services, Parsons, Inc. **Science Applications Corporation Fuel cell handbook**. Washington: U.S. Department of Energy: 2004.

FERNANDES, A. **Uso da técnica de serigrafia para deposição de filmes de catodo de Pilha a Combustível de Óxido Sólido**. (DISSERTAÇÃO). Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2012.

FIGUEIREDO, A.T. “**Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO₃:Sm**”. (DOUTORADO). Universidade Federal de São Carlos, SP, 2007.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Ceramic Materials for Fuel Cells. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 275-290, 2004.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R.

Direcionamentos da tecnologia industrial de pilhas a combustível de óxidos sólidos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.

FUEL CELL HANDBOOK, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, **National Energy Technology Laboratory**, Morgantown, West Virginia, USA, 2002.

FUEL CELL HANDBOOK (seventh Edition). **Science applications International Corporation**, By Eg & Services, 2004.

FULGÊNCIO, E. B. G. A.; MELO, K. P. V.; SILVA, R. M.; GRILO, J. P. F.; CAETANO, A. A.; CAIGNAERT, V.; CESÁRIO, M. R.; CAMPOS, L. F. A.; MACEDO, D. A. Misfit Ca-cobaltite from a mixture of mollusk shells and cobalt oxide as potential SOFC cathode material. **Ceramics International**, v. 43, p. 9564-9567, 2017.

GIL H. **Preparación y caracterización de materiales cerámicos para su uso como componentes: electrolito, ánodo y cátodo, en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. Estudio de sus compatibilidades.** (Doutorado). Instituto de Cerámica y Vidrio. Concejo Superior de Investigaciones Científicas, Espanha, 2006

GOMES, S. R. **Obtenção de um Modelo Tridimensional para Células de Combustível a Etanol Direto.** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2017.

GONG, Y. et al. Effect of YSZ electrolyte surface modification on the performance of LSM/YSZ composite cathode. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 505–509, 2011.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the elements. **Oxford: Butterworth**; Heinemann, 1997.

GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 5-8, p. 987–992, 1999.

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.

HAANAPPEL, V. A. C. et al. Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 2, p. 216–226, 2005.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 2003.

HE, J.; Y. LIU, Y.; FUNAHASHI, R. “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook,” **J. Mater. Res.**, v. 26, n. 15, p. 1762–1772, 2011.

HJALMARSSON, P.; MOGENSEN, M. $\text{La}_{0.99}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ as composite cathode for solid oxide fuel cells, **J. Power Sources**, v. 196, p. 7237–7244, 2011.

HOCHBAUM, A. I.; CHEN, R.; DELGADO, R. D.; LIANG, W.; GARNETT, E. C.; NAJARIAN, M.; MAJUMDAR, A.; YANG, P. "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires," **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 163–167, 2008.

HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. 1. ed. Boca Ratón, FL: CRC Press, 2003.

HOTZA, D.; DINIZ, J. C. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4915–4935, 2008.

HUANG, B. et al. Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM-CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3053–3059, 2010.

HUANG, K.; GOODENOUGH, J. Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations, **Elsevier**, 2009.

HUANG, Y.; ZHAO, B.; HU, X.; LIN, S.; ANG, R.; SONG, W.; SUN, Y. "Enhanced electronic correlation and thermoelectric response by Cu-doping in Ca₃Co₄O₉ single crystals," **Dalt. Trans. (Cambridge, Engl. 2003)**, v. 41, n. 36, p. 11176–11186, 2012.

HUANG, Y.; ZHAO, B.; ANG, R.; LIN, S.; HUANG, Z.; YIN, L.; TAN, S.; LIU, Y.; SONG, W.; SUN, Y. "Enhanced Electron Correlation in the In-doped Misfit-Layered Cobaltite Ca₃Co₄O₉ Ceramics," **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 96, no. 3, pp. 791–797, 2013.

IRVINE, J. T. S.; FAGG, D. P.; LABRINCHA, J.; MARQUES, F. M. B. **Catal. Today**. v. 38, p. 467, 1997.

JIANG, S.P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. **J. Mater. Sci.**, v. 43, p. 6799-6833, 2008.

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.

KIM, J. H. et al. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite SmBaCo₂O_{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, 2002.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell Technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

KOSTOGLLOUDIS, G. C.; TSINIARAKIS, G.; FTIKOS, C. Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 529–535, 2000.

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

LEAL, S.H.B.S. “**Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico**”. (DOUTORADO). Universidade Federal de São Carlos, SP, 2006.

LEE, G. W.; KIM, J. Y.; ATHAR, T.; KIM, S. J.; SEO, W. S.; PARK, K. 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.

LEE, J. H.; HEO, J. W.; LEE, D. S.; KIM, J.; KIM, G. H.; LEE, H. W.; SONG, H. S.; MOON, J. H. **Solid State Ionics**. v. 158, p.225, 2003.

LEE, Y; KIM, H. Electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode for intermediatetemperature solid oxide fuel cells. **Ceramics International**. v. 41, n. 4, p. 5984–5991, 2015.

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 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$). **Ceramics International**, v. 27, n. 3, p. 321–324, 2001.

LIMA, C. G. M.; SILVA, R. M.; AQUINO, F. M.; RAVEAU, B.; CAIGNAERT, V.; CESÁRIO, M. R.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-Cobaltites with potential SOFC application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 187, p. 177-182, 2017.

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.

LIM, J.W.; LEE, D.; KIM, M.; CHOE, J.; NAM, S.; LEE, D.G. Composite structures for próton Exchange membrane fuel cells (PEMFC) and energy storage systems (ESS): Review. **Composite Structures**. v. 134, p. 927-949, 2015.

LIN, C. K.; CHEN, T. T.; CHYOU, Y. P.; CHIANG, L. K. Thermal stress analysis of a planar SOFC stack. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 238-251, 2007.

LIN, L. Brazil launches first fuel cell bus, with hydrogen station. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2009, n. 9, p. 2, 2009.

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, 2007a.

LINARDI, M. Introdução à tecnologia de células a combustível. São Paulo: **Artliber Editora Ltda**, 2010.

MADRE, M. A.; COSTA, F. M.; FERREIRA, N. M.; SOTELO, A.; TORRES, M. A.;

CONSTANTINESCU, G.; RASEKH, S.; DIEZ, J. C. "Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method," **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 33, n. 10, p. 1747–1754, 2013.

MAGUIRE, E.; GHARBAGE, B.; MARQUES, F. M. B.; LABRINCHA, J. A. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs, **Solid State Ionics**, v. 127, p. 329–335, 2000.

MAIA, A.G.O. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. 2005. (DISSERTAÇÃO). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MARCHESI, L. F. Q. P. **Caracterização dos processos de eletrodo em compostos do tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ utilizando técnicas de impedância**. (DISSERTAÇÃO). Universidade Federal de São Carlos, SP, 2007.

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

MARTÍNEZ, J. M. G. **Obtenção de Eletrólitos Sólidos com Composição $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, para Aplicações em Células a Combustível**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2013.

MASSET, A. C.; MICHEL, C.; MAIGNAN, A.; HERVIEU, M.; TOULEMONDE, O.; STUDER, F.; RAVEAU, B.; HEJTMANEK, J. "Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 1, p. 166–175, 2000.

MCPHAIL, S. J.; KIVIAHO, J.; CONTI, B. Dossier - The yellow pages of sofc technology. **International status of sofc deployment 2017**. Implementing Agreement Advanced Fuel Cells Annex 32 – SOFC, coordinated by ENEA and VTT, 2017.

MEDEIROS, M. A. Cobalto. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 220-221, 2013.

MEI, T.; ZHANG, J.; WANG, L.; XING, Z.; ZHU, Y.; QIAN, Y. Preparation of mixed oxides $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ and their electrochemical properties, **Mater. Lett.**, v. 82, p. 1-3, 2012.

MENG, N.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y.C. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 1525-1535, 2007.

MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 76, n. 3, p. 563-588, 1993.

MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cell Technology – features and applications. **Solid State Ionics**, Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue. v. 174, n. 1-4, p. 271-277, 2004.

MINH, N. Q.; SINGHAL, S. C.; WILLIAMS, M. C. Solid oxide fuel cells: Development activities, trends and technological challenges. **ECS Transactions**, p. 211-219, 2009.

MIYAZAKI, Y. "Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides," **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1–4, p. 463–467, 2004.

MIYAZAKI, Y.; SUZUKI, Y.; ONODA, M.; ISHII, Y.; MORII, Y.; KAJITANI, T. Modulated structure of misfit layered cobalt oxide $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10})_2(\text{Co}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{O}_3]_p\text{CoO}_2$, **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 43, p. 6252-6258, 2004.

MÖBIUS, H.H., "On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells", **J. State Electrochemistry**, v. 1, p. 216, 1997.

MOGENSEN, M.; SKAARUP, S. Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. **Solid State Ionics**, v. 86-88, n. PART 2, p. 1151–1160, 1996.

MONTIEL, JAVIER MACÍAS. **SrVO₃ - based anode materials for hydrocarbonfueled solid oxide fuel cells.** (DISSERTAÇÃO). Universidade de Aveiro, Portugal, 2017.

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

NAGASAWA, K.; DAVIERO-MINAUD, S.; PREUX, N.; ROLLE, A.; ROUSSEL, P.; NAKATSUGAWA, H.; MENTRÉ, O. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A thermoelectric material for SOFC cathode. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 19, p. 4738–4745, 2009.

NAVASA, MARIA. Three-dimensional multidisciplinary modeling of reversible solid oxide electrochemical cells for degradation studies. (DOUTORADO). Lund University Department of Energy Sciences, Suécia, 2016.

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

OHL, WILSON JOSÉ. **Efeito da Gália como aditivo de sinterização em eletrólitos cerâmicos à base de Céria sintetizados pelo método de complexação de cátions.** (TESE). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2013.

ONO, Y. et al. Crystal Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 166, n. 1, p. 177–181, 2002.

ORMEROD, R. M. Solid Oxide Fuel Cells. **Chemical Society reviews**, v. 32, n. 1, p. 17–28, 2003.

OUBA, A. K. O. **Síntese e caracterização da Perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para utilização em células a combustível.** (DISSERTAÇÃO). Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR, 2016.

PEREIRA, D. **Síntese e caracterização de materiais cerâmicos para aplicação como cátodos em células a combustível de óxido sólido (SOFC)**, Diplomação em engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

PÉREZ-COLL, D.; AGUADERO, A.; ESCUDERO, M. J.; DAZA, L. Effect of DC current polarization on the electrochemical behaviour of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ -based systems, **J. Power Sources**, v. 192, p. 2–13, 2009.

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

PRAKASH, D.; DELAHAYE, T.; JOUBERT, O.; CALDES, M. T.; Piffard. Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 111-117, 2007.

PRAVARTHANA, D.; LEBEDEV, O. I.; HEBERT, S.; CHATEIGNER, D.; SALVADOR, P. A.; PRELLIER, W. "Highthroughput synthesis of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ films," **Appl. Phys. Lett.** v. 103, n. 14, p. 143123, 2013.

RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L.J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly**, v. 140, n. 9, p. 985-999, 2009.

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.

SAMSON, A. J.; SØGAARD, M. S.; NONG, N. V.; PRYDS, N.; BONANOS, N. 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.

SCHUTZ, F.; MASSUQUETTI, A.; ALVES, T. W. Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM e Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tcnologia Ambiental - REGET**, v. 16, n. 16, p. 3167 - 3186, 2013.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and Chaleogenides, **Acta Crystallogr. A**, v. 32, p. 751–767, 1976.

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

SEDEÑO, MARÍA DEL CARMEN MARTÍN. *Cristaloquímica y Conductividad de Ion Óxido en Oxo - cuspidinas. (DOUTORADO)*. Universidad de Málaga, Espanha, 2006.

SEDMIDUBSKÝ, D.; JAKEŠ, V.; JANKOVSKÝ, O.; LEITNER, J.; SOFER, Z.; HEJTMÁNEK, J. "Phase equilibria in Ca-Co-O system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 194, p. 199–205, 2012.

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

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.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, Proceedings of the 12th International Conference on Solid State, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, 2000.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. **Elsevier**, 2003.

SØNDERGAARD, R., HÖSEL, M., ANGMO, D., LARSENOLSEN, T.T., KREBS, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. **Materials Today**, v. 15, p. 36-49, 2012.

SORET, J.; LEPETIT, M. B. “Electronic structure of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compound from ab initio local interactions,” **Phys. Rev. B**, v. 85, n. 16, p. 165145, 2012.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433–455, 2002.

STEELE, B. C. H. Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells. **Papers from the International Workshop**, v. 94, n. 1-4, p. 239–248, 1997.

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel cell Technologies. **Nature**, v. 414, p. 345-352, 2001.

STEVENS, R.; An Introduction to Zirconia, 2nd ed., **Magnesium Elektron Ltda: U.K.**, 1986.

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

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. 134-423, 2003b.

SUGIYAMA, J.; XIA, C.; TANI, T. “Anisotropic magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: Evidence for a spindensity-wave transition at 27 K,” **Physical Review B**, v. 67, p. 104410, 2003c.

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

TANG, G. et al. Improving the spin entropy by suppressing Co^{4+} concentration in thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1341–1344, 2013.

TARANCÓN, A. et al. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 19, p. 3799, 2010.

TARÔCO, H. A.; ANDRADE, S. T. P.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T. Montagem e Caracterização Elétrica de Pilhas a Combustíveis de Óxido Sólido (PACOS). **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1297-1305, 2009.

TARRAGÓ, D. P. **Processo de combustão de solução aspergida (csa) para obtenção de eletrodos para sofc**. (DOUTORADO). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2016.

TERASAKI, I.; SASAGO, Y.; UCHINOKURA, K. "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals," **Phys. Rev. B**, v. 56, n. 20, p. R12685–R12687, 1997.

TERRY A. R. Ceramic Powder Synthesis, In Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis. **San Diego: Academic Publisher**, 1997.

THORETON, V.; HU, Y.; PIROVANO, C.; CAPOEN, E.; NUNS, N.; MAMEDE, A. S.; DEZANNEAU, G.; YOO, C. Y.; BOUWMEESTER, H. J. M.; VANNIER, R. N. Oxygen transport kinetics of the misfit layered oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, **J. Mater. Chem. A.**, v. 2, p.19717–19725, 2014.

TIETZ, F. Thermal expansion of SOFC materials. **Ionics**, v. 5, n. 1-2, p. 129–139, 1999.

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

TRINDADE, G.; VILLALOBOS, P.; MIRANDA, P. "Fabricação de Suspensões Cerâmicas para Anodos de PaCOS Suportadas pelo Eletrólito," **Revista Matéria**, v. 12, 2007.

TYSON, T. A.; CHEN, Z.; JIE, Q.; LI, Q.; TU, J. J. "Local Structure of Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 2, 2009.

VARGAS, R. A. **Síntese , processamento e caracterização de de cátodo para aplicação em células a Combustível de Óxido Sólido de temperatura intermediária reinado**. [s.l.] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2012.

VASIREDDY, R.; PAUL, R.; MITRA, A. Green synthesis of silver nanoparticles and the study of optical properties. **Nanomaterials, Nanotechnology**, v.2, p. 1-6, 2012.

VIEIRA, NATASHA LI. **Fabricação de uma pilha a combustível de óxido sólido suportada pelo anodo para utilização direta com metano**. (DISSERTAÇÃO). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2017.

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

WANG, S. F.; HSU, Y. F.; CHANG, J. H.; CHENG, S.; LU, H. C. 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, p. 11239-11247, 2016.

WANG, S. Z. et al. The spillover of oxygen vacancies over strontium doped lanthanum manganite (LSM) cathode catalysts. v. 112, p. 401-410, 1997.

WANG, Y.; SUI, Y.; CHENG, J.; WANG, X.; SU, W.; FAN, H. "Influence of Y^{3+} doping on the hightemperature transport mechanism and thermoelectric response of misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," **Appl. Phys. A**, v. 99, n. 2, p. 451-458, 2010.

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

WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. J. **Power Sources**, v. 140, p. 280, 2005.

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.

YAMAJI, K.; NEGISHI, N.; HORITA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H. XII Int. Conf. **Solid State Ionics**, Halkidiki, Grécia, p. 166, 1999.

YANG, J. et al. A comparative study on polarization behavior of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ cathodes for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10505-10512, 2010.

YU, S.; HE, S.; CHEN, H.; GUO, L. 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.

ZANETTI, S. M. **Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ obtidos por método químico.** (DOUTORADO). Universidade Federal de São Carlos, SP, 2007.

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.

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.

Anexo

Cálculos para síntese dos pós $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ com ($0 \leq X \leq 0,15$)

➤ **$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ para 3g de Gelatina:**

mCa:

$$\begin{array}{l} 499,957\text{g de } \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 \rightarrow 120,234\text{g de Ca} \\ 3\text{g} \quad \quad \quad \rightarrow X \\ X= 0,7215\text{g de Ca} \end{array}$$

mCo:

$$\begin{array}{l} 499,957\text{g de } \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 \rightarrow 235,732\text{g de Ca} \\ 3\text{g} \quad \quad \quad \rightarrow X \\ X= 1,4145\text{g de Co} \end{array}$$

mCa(NO₃)₂. 4H₂O:

$$\begin{array}{l} 236,15\text{g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 40,078\text{g de Ca} \\ X \quad \quad \quad \rightarrow 0,7215\text{g de Ca} \\ X= 4,2513\text{g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

mCo(NO₃)₂. 6H₂O:

$$\begin{array}{l} 291,03\text{g de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 58,933\text{g de Co} \\ X \quad \quad \quad \rightarrow 1,4145\text{g de Co} \\ X= 6,9852\text{g de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

➤ **$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_9$ para 3g de Gelatina:**

mCa:

$$\begin{array}{l} 500,187\text{g de } \text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_9 \rightarrow 120,234\text{g de Ca} \\ 3\text{g} \quad \quad \quad \rightarrow X \\ X= 0,7211\text{g de Ca} \end{array}$$

mCo:

$$\begin{array}{l} 500,187\text{g de } \text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_9 \rightarrow 232,785\text{g de Co} \\ 3\text{g} \quad \quad \quad \rightarrow X \\ X= 1,3962\text{g de Co} \end{array}$$

mCu:

$$500,187\text{g de } \text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_9 \rightarrow 3,177\text{g de Cu}$$

$$3\text{g} \quad \rightarrow X$$

$$X = 0,0191\text{g de Cu}$$

$m\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

$$236,15\text{g de Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 40,078\text{g de Ca}$$

$$X \quad \rightarrow 0,7211\text{g de Ca}$$

$$X = 4,2489\text{g de Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$m\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$291,03\text{g de Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 58,933\text{g de Co}$$

$$X \quad \rightarrow 1,3962\text{g de Co}$$

$$X = 6,8949\text{g de Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$m\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

$$241,6\text{g de Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 63,546\text{g de Cu}$$

$$X \quad \rightarrow 0,0191\text{g de Cu}$$

$$X = 0,0726\text{g de Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

➤ **$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_9$ para 3g de Gelatina:**

$m\text{Ca}$:

$$500,419\text{g de Ca}_3\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_9 \rightarrow 120,234\text{g de Ca}$$

$$3\text{g} \quad \rightarrow X$$

$$X = 0,7208\text{g de Ca}$$

$m\text{Co}$:

$$500,419\text{g de Ca}_3\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_9 \rightarrow 229,839\text{g de Co}$$

$$3\text{g} \quad \rightarrow X$$

$$X = 1,3779\text{g de Co}$$

$m\text{Cu}$:

$$500,419\text{g de Ca}_3\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_9 \rightarrow 6,355\text{g de Cu}$$

$$3\text{g} \quad \rightarrow X$$

$$X = 0,0381\text{g de Cu}$$

$m\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

$$236,15\text{g de Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 40,078\text{g de Ca}$$

$$X \quad \rightarrow 0,7208\text{g de Ca}$$

$$X = 4,2471\text{g de Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$m\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

291,03g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → 58,933g de Co

X → 1,3779g de Co

X= 6,8045g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

241,6g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ → 63,546g de Cu

X → 0,0381g de Cu

X= 0,1449g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

➤ **$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_9$ para 3g de Gelatina:**

mCa:

500,649g de $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_9$ → 120,234g de Ca

3g → X

X= 0,7205g de Ca

mCo:

500,649g de $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_9$ → 226,892g de Co

3g → X

X= 1,3596g de Co

mCu:

500,649g de $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_9$ → 9,532g de Cu

3g → X

X= 0,0571g de Cu

$m\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

236,15g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ → 40,078g de Ca

X → 0,7205g de Ca

X= 4,2454g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$m\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

291,03g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → 58,933g de Co

X → 1,3596g de Co

X= 6,7141g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

241,6g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ \rightarrow 63,546g de Cu
X \rightarrow 0,0571g de Cu
X= 0,2171g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$