

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

THAIS DOS SANTOS HAAS

**OBTENÇÃO DE $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM
SOLUÇÃO USANDO SACAROSE COMO AGENTE REDUTOR**

Porto Alegre

2024

THAIS DOS SANTOS HAAS

**OBTENÇÃO DE $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM
SOLUÇÃO USANDO SACAROSE COMO AGENTE REDUTOR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia de materiais, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Vânia Caldas de Sousa

Porto Alegre

2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabiano Perin Gasparin
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Dr^a. Marcieli Lubini
(Consultora)

Prof^a Dr^a Vânia Caldas de Sousa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Orientadora

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni
Coordenador PPGE3M

ATA Nº 1808

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ao vigésimo quinto dia do mês de março de 2024, às nove horas e trinta minutos, no Anfiteatro do Programa de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalúrgica e de Materiais, realizou-se a defesa da Dissertação de Mestrado Acadêmico de **Thais dos Santos Haas** intitulada “Obtenção de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ por Síntese de Combustão em Solução Usando Sacarose Como Agente Redutor”. A Comissão Examinadora, presidida pela orientadora da candidata, Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS), constituiu-se dos seguintes membros: Prof. Dr. Fabiano Perin Gasparin (PPGE3M/UFRGS), Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez (DEMAT/UFRGS) e Dra. Marcieli Lubini (Consultora). Após a apresentação da candidata pela Presidente da Comissão, a mesma expôs seu trabalho de Dissertação, sendo logo a seguir, arguida pelos membros da Comissão Examinadora. A candidata prestou esclarecimentos sobre sua Dissertação, respondendo às perguntas formuladas. Às 11 horas e 30 minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Prof. Dr. Fabiano Perin Gasparin APROVADA, Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez APROVADA e Dra. Marcieli Lubini APROVADA. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a Dissertação foi APROVADA e considerada adequada para a concessão do título de “**Mestra em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais**”. A candidata deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. A professora Vânia Caldas de Sousa, agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, orientadora e aluna.


Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa


Prof. Dr. Fabiano Perin Gasparin


Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez


Dra. Marcieli Lubini


Thais dos Santos Haas

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

Haas, Thais dos Santos
OBTENÇÃO DE $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ POR SÍNTESE DE
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO USANDO SACAROSE COMO AGENTE
REDUTOR / Thais dos Santos Haas. -- 2024.
110 f.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. Síntese de pós. 2. Nanotecnologia. 3.
Perovskitas. 4. Ferritas. 5. Síntese de Solução em
Combustão. I. Sousa, Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de,
orient. II. Título.

Dedico à Deus, à minha família e a todos aqueles que acreditam.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de desenvolvimento do trabalho em minha área de pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa, pela dedicação, orientação e compartilhamento de conhecimento.

Aos colegas do Laboratório de biomateriais e cerâmicas avançadas (Labiomat e Labcav) pelo auxílio nas tarefas desenvolvidas no laboratório.

Aos meus pais por acreditarem em mim e me dar apoio psicológico e financeiro.

Ao meu companheiro, Heider, por me fazer persistir nos dias mais difíceis.

Nós não trabalhamos somente pelo dinheiro que recebemos. O ser humano gosta de realizar um sonho. Sonhe grande, promova o sonho e inspire as pessoas. Sonhar grande dá o mesmo trabalho que sonhar pequeno.

Vicente Falconi

RESUMO

As ferritas de lantânio apresentam propriedades elétricas e magnéticas que permitem aplicação em cerâmicas avançadas na área de eletroeletrônica. Especificamente, as ferritas de lantânio dopadas com cobalto e estrôncio são materiais que possuem condutividade elétrica e estabilidade térmica, permitindo sua aplicação, por exemplo, em eletrodos (cátodo) de células a combustível de óxido sólido, e como catalisadores em membranas de separação de oxigênio. Com o intuito de contribuir com a comunidade científica, este estudo teve como objetivo investigar o efeito da concentração de combustível e temperatura de calcinação sobre a síntese de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ através da síntese de combustão em solução (SCS) usando sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) como combustível. A obtenção do material foi realizada na proporção de oxidantes e redutor em quantidade estequiométrica, denominado LSCF 1:1, e com excesso de redutor em 50% e 100% na composição, denominado LSCF 1:1,5 e LSCF 1:2, respectivamente, com subsequente realização de tratamento térmico em diversas faixas de temperatura, sendo 800°C, 900°C, 1100°C e 1200°C. Os pós obtidos passaram por análise de difração de raios-X (DRX), medidas elétricas, microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (ATG), e medidas de espectroscopia de refletância difusa ultravioleta-visível (ERD UV-Vis). Como resultado, as análises de DRX demonstraram a presença de fases secundárias, as quais foram eliminadas total ou parcialmente com o aumento da temperatura de calcinação. Em contrapartida, o excesso de combustível combinado com a elevação na temperatura de calcinação nas amostras LSCF 1:2 fizeram com que essas amostras apresentassem os maiores tamanhos de cristalito entre 45 nm e 42 nm. Na análise de medidas elétricas, a condutividade dos materiais tendeu a aumentar com a elevação da temperatura de calcinação e excesso de combustível, sendo que a 500°C, a amostra LSCF 1:1 obteve $2,61 \times 10^{-4}$ S/cm enquanto a amostra LSCF 1:2 apresentou $11,4 \times 10^{-4}$ S/cm. O excesso de combustível aumentou o tamanho do cristalito e condutividade e reduziu o *band gap* e a energia de ativação, enfatizando uma influência considerável do teor de combustível utilizado na SCS e nas propriedades avaliadas.

Palavras chave: Síntese de combustão em solução. Ferritas. Sacarose.
LSCF. Tamanho de cristalito.

ABSTRACT

Lanthanum ferrites have electrical and magnetic properties that enable their use in advanced ceramics in the electronics area. Specifically, lanthanum ferrites doped with cobalt and strontium are materials that have electrical conductivity and thermal stability, which enable their use, for example, as electrodes (cathode) in solid oxide fuel cells, and as catalysts in oxygen separation membranes. In order to contribute to the scientific community, this study aimed to investigate the effect of fuel concentration and calcination temperature on the synthesis of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ through solution combustion synthesis (SCS) using sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) as fuel. The material was obtained in the proportion of oxidants and reductants in a stoichiometric amount, called LSCF 1:1, and with an excess of reductant in 50% and 100% in the composition, called LSCF 1:1.5 and LSCF 1:2, respectively, with subsequent heat treatment at different temperature ranges, 800°C, 900°C, 1100°C and 1200°C. The powders obtained underwent X-ray diffraction (DRX) analysis, electrical measurements, transmission electron microscopy (MET), thermogravimetric analysis (ATG), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy measurements (ERD UV-Vis). As a result, DRX analyzes demonstrated the presence of secondary phases, which were totally or partially eliminated with an increase in the calcination temperature. On the other hand, the excess of fuel combined with the increase in the calcination temperature in the LSCF 1:2 samples caused these samples to present the largest crystallite sizes, between 45 nm and 42 nm. In the analysis of electrical measurements, the conductivity of the materials tended to increase with increasing the calcination temperature and excess of fuel, and at 500°C, the LSCF 1:1 sample obtained 2.61×10^{-4} S/cm while the LSCF 1:2 sample presented 11.4×10^{-4} S/cm. The excess of fuel increased the crystallite size and conductivity and reduced the band gap and activation energy, emphasizing a considerable influence of the fuel content used in the SCS and the evaluated properties.

Keywords: Solution Combustion Synthesis. Ferrites. Sucrose. LSCF. Crystallite size.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Número de publicações entre os anos de 2013 e 2023 utilizando as palavras-chave “solution combustion synthesis”, “SCS”, “combustion synthesis method”, “fuel” e “Perovskites”. Fonte: Artigos pesquisados no Web of Science. Busca realizada em 21/04/2024.....	3
Figura 3.1. Possível combinação de elementos que podem ocupar sítios na grade cristalina de perovskita [21].....	6
Figura 3.2. Estrutura cúbica do óxido de perovskita ideal [22].....	7
Figura 3.3. Deslocamento iônico na transição da simetria cúbica para a tetragonal [29,30].....	10
Figura 3.4. Diagrama esquemático do mecanismo de salto do polaron [9].	11
Figura 3.5. Etapas da evolução da solução precursora até a propagação da chama e ocorrência da SCS [48].....	17
Figura 3.6 Desenho esquemático de uma SOFC unitária [68].....	25
Figura 3.7. Desenho esquemático de uma SOFC de configuração tubular [70].	26
Figura 3.8. Desenho esquemático da SOFC unitária de configuração planar sendo (a) SOFC auto-suportada no eletrólito à esquerda e no anodo à direita (b) configuração planar do tipo monobloco [69].	27
Figura 3.9. Esquema demonstrativo de funcionamento da TPB [51].....	31
Figura 4.1 Fluxograma mostrando as etapas de obtenção, calcinação e caracterização dos pós obtidos.	39
Figura 4.2 Passo a passo da realização da síntese sendo (a) mistura dos reagentes e água destilada (b) momento de ocorrência da combustão (c) pós SCS (d) pó pós SCS macerado.....	42
Figura 5.1 Curvas de ATG e ATD do pó LSCF 1:1.	47
Figura 5.2 Curvas de ATG e ATD do pó LSCF 1:1,5	47
Figura 5.3. Curvas de ATG e ATD do pó LSCF 1:2.	48
Figura 5.4 Difractogramas de Raios-X da composição 1:1.....	52
Figura 5.5 Difractogramas de Raios-X da composição 1:1,5.....	53
Figura 5.6. Difractogramas de Raios-X da composição 1:2.....	54
Figura 5.7. Análise de DRX das amostras 1:1(1200°C) e 1:2(1200°C) apresentando (a) magnificação dos picos mais intensos e (b) picos de CO_3O_4	56
Figura 5.8. Micrografia obtida por MET dos pós LSCF calcinados a 1200°C sendo (a) e (b) LSCF 1:1 e (c) e (d) LSCF 1:2.	59
Figura 5.9. Espectro de refletância difusa dos pós 1:1 e 1:2 calcinados a 1200°C.....	61

Figura 5.10. Gráfico de τ_{auc} para energias indiretas de band gap do LSCF sintetizado com diferentes quantidades de combustível (a) 1:1 e (b) 1:2 calcinados a 1200°C.....	62
Figura 5.11. Curva de condutividade versus temperatura dos pós 1:1 e 1:2 calcinados a 1200°C.....	64
Figura 5.12. Gráfico de condutividade de Arrhenius dos pós 1:1 e 1:2 mostrando o logaritmo da condutividade como uma função do inverso da temperatura.	65
Figura 5.13. Correlação entre tamanho de Cristalito, condutividade elétrica a 500°C, e band gap óptico dos pós de Perovskita calcinados a 1200°C com diferentes quantidades de combustível usados durante a SCS.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Algumas publicações que sintetizaram ferritas LSCF por combustão usando diferentes combustíveis e parâmetros de síntese. ..	19
Tabela 3.2 Algumas publicações que sintetizaram ferritas LSCF por diversos métodos de síntese.	20
Tabela 3.3 Tipos de Células a combustível e suas características [62]. ..	22
Tabela 3.4. Alguns materiais possíveis de utilização como cátodo em SOFCs.	29
Tabela 3.5. Alguns Materiais possíveis de utilização como eletrólito em SOFCs.	33
Tabela 3.6 Possíveis materiais que podem ser utilizados como ânodo em SOFCs.	35
Tabela 4.1 Nomenclatura utilizada para as amostras de acordo com a variação de combustível.	40
Tabela 4.2 Reagentes utilizados para produção das ferritas.	40
Tabela 5.1. Tamanho médio de cristalito dos pós após tratamento térmico por 1 hora.	58
Tabela 5.2. Condutividade e energia de ativação dos pós de LSCF calcinados a 1200°C.	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
CET	Coefficiente de expansão térmica
CFC	Cúbico de face centrada
DRX	Difração de Raio-X
ERD UV-Vis	Espectroscopia de Refletância Difusa Ultravioleta-Visível
LSC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com cobalto e estrôncio
LSF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MIEC	<i>Mixed ionic and electronic conductor</i>
SCS	Síntese de combustão em solução
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
SOFC – IT	<i>Solid oxide fuel cell – Intermediate temperature</i>
SOFC - LT	<i>Solid oxide fuel cell – Low temperature</i>
SOFC - HT	<i>Solid oxide fuel cell – High temperature</i>
TPB	<i>Triple phase boundary</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de aplicação da medida elétrica
Å	Ângstrom
ABO ₃	Fórmula geral dos óxidos de perovskita
ABX ₃	Fórmula geral Perovskita
Ba	Bário
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sacarose
Ca	Cálcio
CaTiO ₃	Titanato de cálcio
cm	Centímetro
Cm	Constante do material
Co	Cobalto
Cu	Cobre
°C	Graus célsius
D	Diâmetro dos cristalitos
δ	Vacâncias ou defeitos
Σ	Somatório
E _a	Energia de ativação
eV	Elétron volt
Fe	Ferro

I	Corrente
K	Kelvin
k	Constante de Boltzmann
L	Espessura do material
La ³⁺	Lantânio trivalente
μ	Fator octaédrico
N ₂	Nitrogênio
nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Resistência elétrica
S	Siemens
Sr	Estrôncio
Sr ²⁺	Estrôncio bivalente
τ	Fator de tolerância
T	Temperatura absoluta
V	Tensão (Volts)
β	Ângulo de Bragg
δ	Quantidade de defeitos
λ	Comprimento de onda dos Raios-X
ρ	Resistividade
σ	Condutividade elétrica do material

Ω

Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	OBJETIVO GERAL	4
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	A ESTRUTURA PEROVSKITA	5
3.2	A PEROVSKITA LSCF	11
3.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DA PEROVSKITA LSCF.....	13
3.4	POSSÍVEIS APLICAÇÕES PARA A PEROVSKITA LSCF.....	21
3.5	AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	21
3.4.1.	Cátodo	28
3.4.2.	Região de fase tripla.....	31
3.4.3.	Eletrólito.....	32
3.4.4	Ânodo	34
3.4.5	Interconector.....	36
3.4.6.	Selantes.....	37
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO	42
4.2.1	Análise térmica, termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) 43	
4.2.2	Difração de Raios X	43
4.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	43
4.2.4	Caracterização elétrica	44
4.2.5	Caracterização ótica	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SOBRE OS PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PÓS LSCF 46	
5.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SOBRE A CRISTALINIDADE 50	
5.3	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	58

5.4 INFLUÊNCIA DO TEOR DE COMBUSTÍVEL SOBRE AS PROPRIEDADES ÓTICAS.....	60
5.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SOBRE A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, ENERGIA DE ATIVAÇÃO E <i>BAND GAP</i> 63	
6 CONCLUSÃO.....	68
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE- MEMORIAL DE CÁLCULO DOS REAGENTES DE La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃.....	89

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vários estudos têm sido desenvolvidos para investigar materiais com estrutura perovskita devido aos seus mecanismos de condução mista quando elementos de dopagem são inseridos na estrutura [1]. Entre uma ampla gama de materiais estudados, ferritas de lantânio com dopagem de cobalto e estrôncio (LSCF) foram destacadas e se mostraram muito promissoras no campo das cerâmicas avançadas, apresentando boas características como alta atividade catalítica na reação de redução do oxigênio e estabilidade química em temperaturas intermediárias, além de destacáveis propriedades elétricas, magnéticas e térmicas [2, 3]. As amplas aplicações da LSCF variam desde o uso em membranas de separação de oxigênio, reatores de membrana para gás de síntese, produção e oxidação parcial de hidrocarbonetos e como material catódico em células a combustível de óxido sólido (SOFCs) [4, 5].

No que diz respeito à aplicação em SOFCs, muitos estudos [6–10] foram desenvolvidos e mostraram que o aumento no teor de cobalto em LSCF tende a aumentar a condutividade da ferrita. De acordo com Jiang [7], ferritas de lantânio dopadas com cobalto e estrôncio (LSCF) são os mais populares e representativos materiais de condução mista iônica e eletrônica (MIEC) para aplicação em SOFC operando em temperatura intermediária (600–800°C) (SOFC-IT proveniente do inglês *Solid oxide fuel cell – intermediate temperature*).

Alguns trabalhos científicos [6,7,11] descrevem que a composição, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, que é objeto deste estudo, apresenta um conjunto interessante de propriedades, em termos de boa condução eletrônica e um coeficiente de expansão térmica (CET) adequado na maioria dos casos quando o foco está em sua aplicação como cátodo em SOFCs.

Vários métodos foram propostos para sintetizar perovskitas como o LSCF, entre eles o electrospinning [10], sol-gel, pechini [12] e síntese de combustão em solução (SCS) [13–15], além de outros métodos que visam obter melhores características estruturais e morfológicas e, conseqüentemente, melhores propriedades. Segundo Sousa [13], em relação a outros métodos da síntese do pó, a SCS é considerada rápida, simples, econômica e torna possível obter pós

finos, homogêneos e, em certos casos, pós cristalinos, sem risco de contaminação, porque não requer etapa de moagem.

Em pesquisa realizada na web of Science, utilizando combinação de palavras chave como “*solution combustion synthesis*”, “SCS”, “*combustion synthesis method*”, “*fuel*” e “*Perovskites*”, foram encontradas mais de 1 milhão de publicações (1.068.203 publicações) entre 2013 e 2024 relacionando este método na síntese a diferentes perovskitas, e utilizando diferentes combustíveis, conforme descrito na Figura 1.1, demonstrando a vasta utilização deste método de síntese na obtenção de materiais nanométricos.

Além da escolha do método de síntese, outros fatores influenciam a morfologia e a estrutura na propriedade dos pós. Na SCS, método escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, entre a ampla gama de combustíveis disponíveis para aplicação estão glicina [4, 15–17], ureia [15, 17], ácido cítrico [15] e sacarose [15, 18]. O tipo e quantidade do combustível selecionado tem influência direta no processo de síntese, como a taxa de reação, tipo e quantidade de gases gerados, e temperatura de reação. Esses parâmetros determinam as características do material obtido como cristalinidade, tamanho de partícula e formação de fases secundárias, alterando assim as propriedades finais dos pós obtidos, como condutividade, por exemplo.

Dentre os combustíveis citados, a sacarose é um material de fácil obtenção e relativamente barato, além de apresentar boas propriedades no seu uso como um combustível. Através deste entendimento, optou-se pelo uso da sacarose para a realização da síntese SCS.

Embora a SCS já tenha sido usada para sintetizar as ferritas de lantânio dopado com cobalto e estrôncio (LSCF), não foram encontrados trabalhos na literatura em que a sacarose tenha sido usada para obter ferrita por SCS na composição e com o mesmo percentual de dopantes utilizados no presente trabalho. O tipo e proporção de dopantes exerce influência direta sobre os portadores de carga elétrica da Perovskita. Além disso, o efeito da variação da sacarose nas propriedades dos pós LSCF também ainda não haviam sido estudadas.

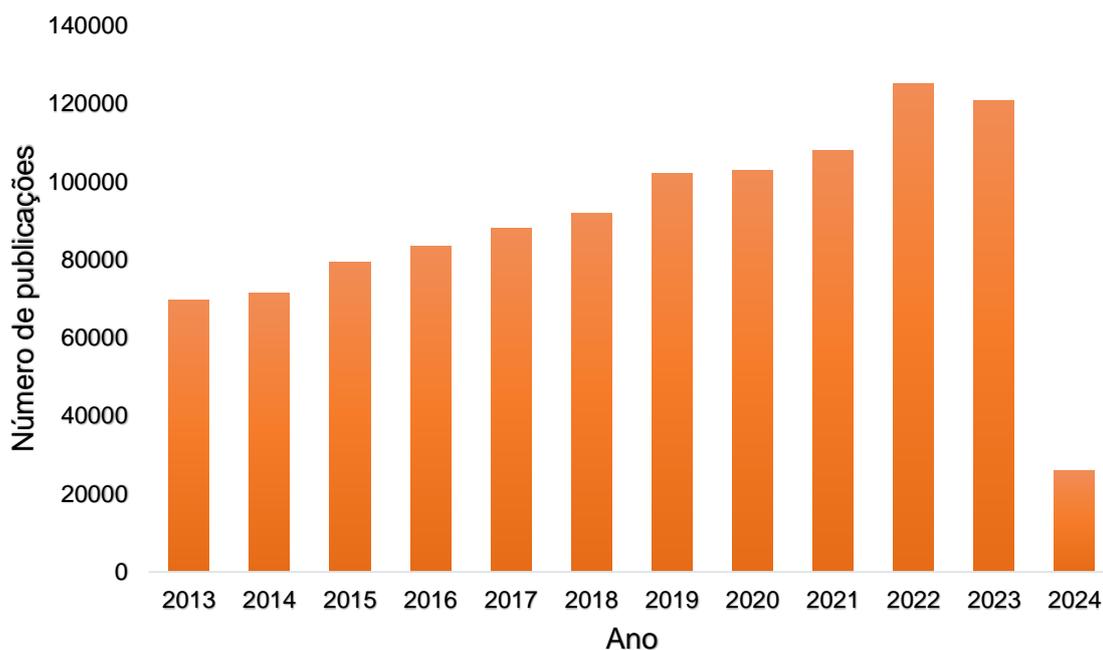


Figura 1.1 Número de publicações entre os anos de 2013 e 2023 utilizando as palavras-chave “solution combustion synthesis”, “SCS”, “combustion synthesis method”, “fuel” e “Perovskites”. Fonte: Artigos pesquisados no Web of Science. Busca realizada em 21/04/2024.

Portanto, o presente trabalho propõe realizar a síntese de pós de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ através da síntese de combustão em solução utilizando sacarose como combustível, observando o efeito da concentração de combustível e temperatura de calcinação sobre a formação de fase, condutividade elétrica, *band gap* óptico, tamanho do cristalito e energia de ativação dos pós obtidos com o intuito de contribuir e clarificar os efeitos do uso da sacarose sobre as propriedades dessa perovskita.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar pós de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ por síntese de combustão em solução (SCS) utilizando $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacarose) como agente redutor.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a influência da concentração de sacarose sobre o desenvolvimento da síntese e características físicas, morfológicas e elétricas dos pós obtidos;
- Investigar a influência da temperatura de calcinação após síntese sobre as características citadas anteriormente;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A ESTRUTURA PEROVSKITA

As perovskitas representam uma classe de materiais com características únicas que hoje estão revelando inúmeras e versáteis aplicações em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos. O termo perovskita é usado para se referir a um grande grupo de compostos com uma estrutura cristalina que se assemelha à estrutura do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), a qual foi descoberta em 1839 pelo geólogo alemão Gustav Rose, nos montes urais da Rússia, com posteriores estudos e caracterizações da estrutura pelo mineralogista Count Lev Alexevich von Perovski o qual é responsável pelo material ter sido batizado de perovskita [19,20,21].

As perovskitas são representadas pela fórmula geral ABX_3 , em que A é representado por elemento terras raras e metais alcalino-terrosos com número de coordenação 12. Enquanto os metais de transição ocupam o sítio B com número de coordenação 6. Os elementos A e B são cátions nos quais o elemento A tem o maior raio iônico da estrutura [9]. O X é o íon carregado negativamente na estrutura (ânion), o qual é geralmente representado por íons de oxigênio na estrutura dos óxidos, podendo também ser representado por outros elementos da tabela periódica, como pelo flúor na estrutura dos fluoretos, e pelo hidrogênio nos hidretos.

A Figura 3.1 traz, de forma detalhada, os elementos da tabela periódica que podem ocupar os elementos A, B e X na estrutura perovskita ABX_3 sendo A os elementos em verde, B, os elementos na cor roxa, e X os elementos em amarelo. As diversas combinações entre os elementos permitem o desenvolvimento de uma gama de materiais com estrutura cristalina de perovskita com propriedades distintas e com diversas aplicações no ramo da engenharia.

Dos diversos materiais que cristalizam nessa estrutura os que mais se destacam são as estruturas óxidas, devido as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e mistas encontradas podendo essas propriedades ainda serem melhoradas através da dopagem desses materiais.

Na estrutura dos óxidos, o maior cátion, A, e os oxigênios formam uma rede cúbica de face centrada (CFC). Os cátions menores, B, ocupam locais octaédricos nesta rede CFC e estão rodeados apenas pelos vizinhos mais próximos de oxigênio. Estes octaedros ocupados por cátions compartilham cantos entre si, compartilham faces com o dodecaedro ao redor dos cátions A [22]. A Figura 3.2 apresenta a estrutura cúbica do óxido de perovskita ideal com estrutura CFC.

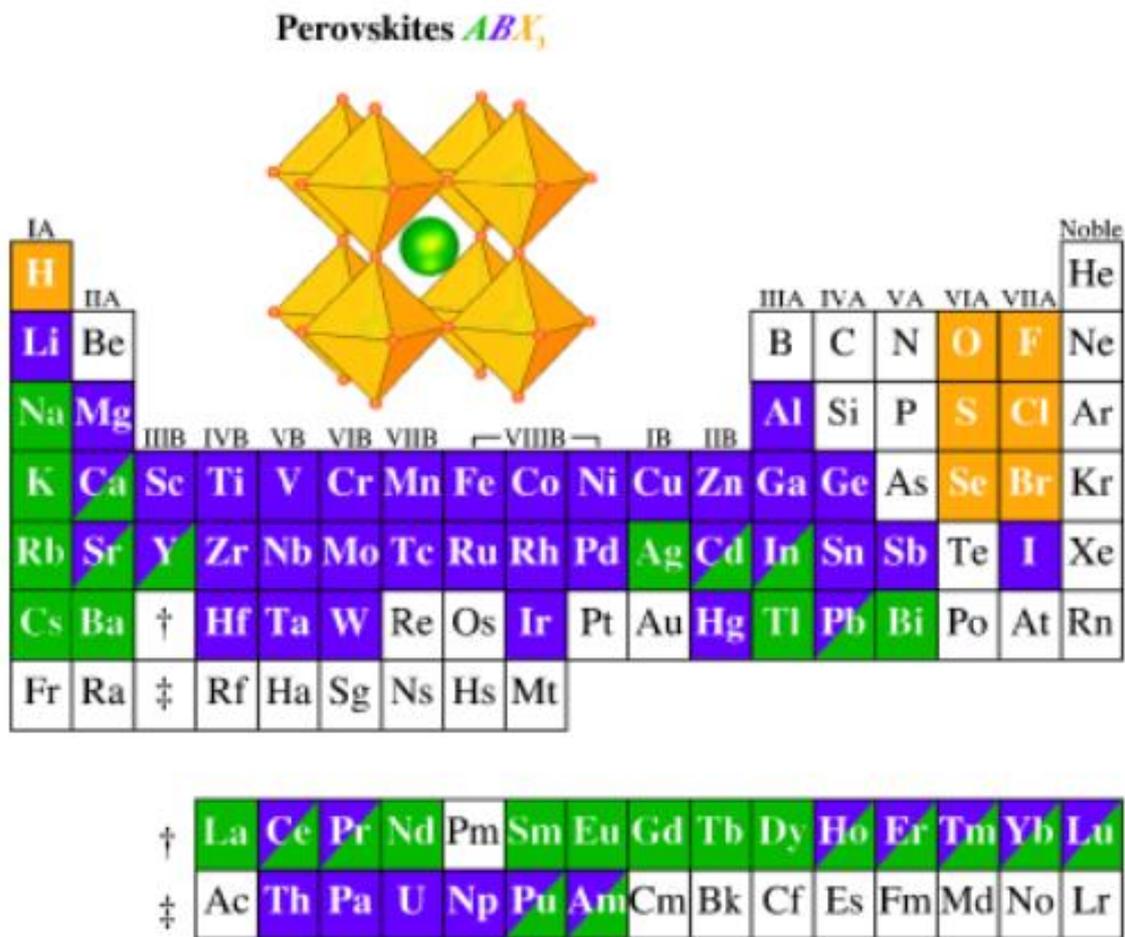


Figura 3.1. Possível combinação de elementos que podem ocupar sítios na grade cristalina de perovskita [21].

O tamanho dos íons A e B influenciam diretamente na estrutura cristalina, sendo a estabilidade cristalográfica da perovskita estimada pelo fator octaédrico μ e pelo fator de tolerância τ . A estrutura cúbica ideal ocorre quando $\tau=1$. Quando $\tau < 1$, indica que o cátion A é pequeno demais, e quando $\tau > 1$, indica que A é

grande demais para caber nas cavidades entre as unidades octaédricas. Quando $\tau < 1$ ocorre a chamada distorção octaédrica, em que o tamanho muito pequeno do cátion A resulta na diminuição da simetria do sistema. Com o intuito de manter a ligação, cada octaedro deve girar sempre que um deles mudar sua posição em torno do eixo normal da camada, podendo resultar, assim, nas chamadas inclinações out of phase (direção da rotação se alterna entre diferentes camadas) ou inclinações in phase (as rotações ocorrem na mesma direção). A estrutura cúbica da perovskita ocorre geralmente em $0,81 < \tau < 1,11$ e $0,44 < \mu < 0,90$. Os valores mais baixos de τ resultam em uma estrutura tetragonal ou ortorrômbica [21,23,24,25].

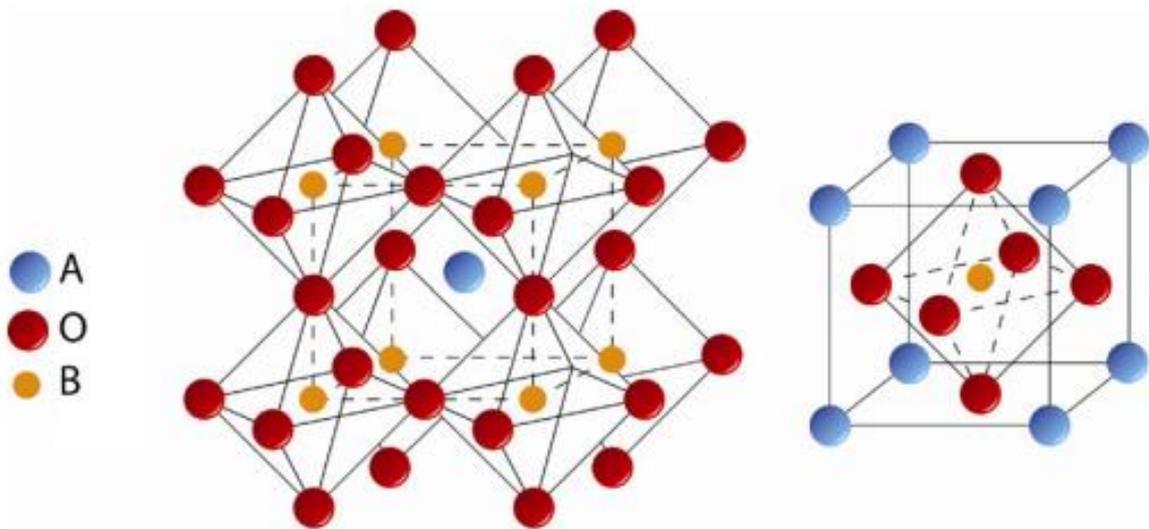


Figura 3.2. Estrutura cúbica do óxido de perovskita ideal [22].

É de interesse a dopagem das perovskitas para a melhoria de suas propriedades em diversas aplicações, como a condutividade iônica e eletrônica, ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade, luminescência e supercondutividade. As perovskitas com propriedades catalíticas, dopadas em sua maioria e com boa estabilidade térmica, apresentam características atrativas para sua aplicação em altas temperaturas e atmosferas oxidantes ou redutoras disponibilizando uma série de materiais para componentes de dispositivos eletroquímicos de alta temperatura para a geração de energia [26, 27]. As perovskitas dopadas geram um acoplamento de íons e, conseqüentemente,

apresentam estrutura cristalina distorcida apresentando-se, principalmente, na configuração tetragonal ou ortorrômbica. O acoplamento induz distorções de baixa simetria que são responsáveis pelas propriedades relacionadas com a ordenação e distorção do orbital. O acoplamento entre íons octaédricos de metais de transição governa propriedades dos materiais como: supercondutividade, magnetorresistência, fenômenos anti-ferromagnéticos associados com magnetismo de spin baixo, piezomagnetismo ou polimorfismo, fenômenos físicos induzidos por alterações estruturais [28].

Na estrutura dos óxidos, a substituição parcial dos cátions do sítio A por cátions de estado de valência inferior aumenta as vacâncias de oxigênio no sistema. Este aumento de vacâncias de oxigênio preserva a neutralidade do sistema, o que resulta em melhor condutividade iônica com melhores propriedades catalíticas. Quanto ao sítio B, a substituição de íons com tamanho semelhante, mas menor valência pode ser usada para ajustar a concentração de vacâncias de oxigênio. Os materiais têm boa condutividade eletrônica devido aos estados de valência mistos dos diferentes elementos constituintes presentes no sítio B das perovskitas.

A Figura 3.3 representa um exemplo de transição de uma estrutura perovskita de óxido da fase cúbica para a fase tetragonal. A transição da simetria cúbica para a tetragonal é alcançada por uma transição de fase com quebra das ligações químicas e as transições ocorrem por pequenos deslocamentos iônicos para novas posições de equilíbrio. A mudança de simetria ocorre simplesmente por uma ligeira mudança nas posições dos átomos. Nessa transição, os cátions do sítio A e B se deslocam em uma dada direção ao passo que os ânions se deslocam em outra. Neste arranjo a estrutura perovskita muda da simetria cúbica para a tetragonal e adquire ordem ferroelétrica. A magnitude dos deslocamentos atômicos na transição é diferente para diferentes íons e, com isso, a estrutura ganha um caráter polar. O deslocamento dos íons do sítio B são maiores que os do sítio A e O, também, os deslocamentos do ânion na direção “Z” é maior que nas direções “X” e “Y”. [29,30].

A estrutura Perovskita é reportada pela literatura com um grande número de diferentes materiais. A possibilidade da existência de vários materiais diferentes, com diferentes íons de tamanhos distintos, é atribuída à inclinação da

estrutura octaédrica de oxigênio no interior da célula unitária. Essa inclinação permite acomodar diferentes tipos de cátions metálicos com diferentes raios iônicos. Assim, as diferentes simetrias de rede, como por exemplo, as simetrias ortorrômbica, romboédrica e monoclinica, são alcançadas partindo da inclinação do octaedro de oxigênio no interior da célula unitária de simetria cúbica. O efeito geométrico que a inclinação do octaedro de oxigênios acarreta é a mudança na distância A-O e no número de coordenação do sítio A, enquanto a coordenação do sítio B pouco muda. Na estrutura com simetria cúbica existem 12 oxigênios como primeiros vizinhos dos átomos do sítio A, porém, quando a estrutura octaédrica de oxigênios se inclina a vizinhança diminui e, para alguns casos, pode se tornar 7 o número de primeiros vizinhos. [29-32].

As distorções e deslocamentos, que mudam a simetria de rede da estrutura perovskita, ocorrem, mais comumente, em função da temperatura. Normalmente, ocorrem acima da temperatura de Curie que nada mais é que a temperatura na qual o ordenamento elétrico muda de ferroelétrico para paraelétrico. A quantidade de energia que é diminuída quando a estrutura se distorce é pequena, da ordem de um décimo de eV. A energia adicional necessária para estabilizar uma ou outra simetria é bastante baixa e depende de uma série de fatores. Entretanto, na maioria dos casos, as mudanças na ligação química entre o sítio A catiônico e o ânion da perovskita são determinantes para estabilizar uma determinada simetria. [29,30].

A condução eletrônica em perovskitas de óxidos metálicos é, em grande parte dos casos, realizada por portadores de carga chamados pequenos-polarons. Polarons são quasipartículas formadas pela interação de elétrons (ou buracos) responsáveis pela condução em sólidos com os fônons da rede cristalina. Os polarons têm menor energia que um elétron isolado mas com uma massa efetiva muito maior. A teoria de polaron utiliza diferentes modelos de acordo com a força de interação elétron-fônon, o raio do polaron e a largura das bandas. A interação entre o elétron e a rede, quando fortemente localizada, é denominada polarons pequenos. O movimento de um polaron preso em uma posição na rede só pode ter lugar por um processo de saltos desde essa posição a uma equivalente. Dessa forma, pode-se considerar que a condução por saltos é um processo de difusão dos portadores através da rede com a

ajuda de fônons [33-35]. A Figura 3.4 mostra um diagrama esquemático do mecanismo de salto do polaron. O mecanismo de salto ocorre através da cadeia do metal de transição para o oxigênio e do oxigênio para o metal de transição comumente conhecida como cadeia B – O – B na estrutura ABO_3 . A diminuição na condutividade acima de uma temperatura de transição pode ser devida a formação de vacâncias de oxigênio em altas temperaturas. O mecanismo de salto do pequeno polaron também é responsável pela dependência da temperatura da condutividade de um semiconductor. A energia de ativação obtida a partir do gráfico de Arrhenius decide se a condução é iônica, eletrônica ou mista a partir da evidência experimental direta, como experimentos de força eletromotriz e medição de condutividade com diferentes pressões parciais de oxigênio [9].

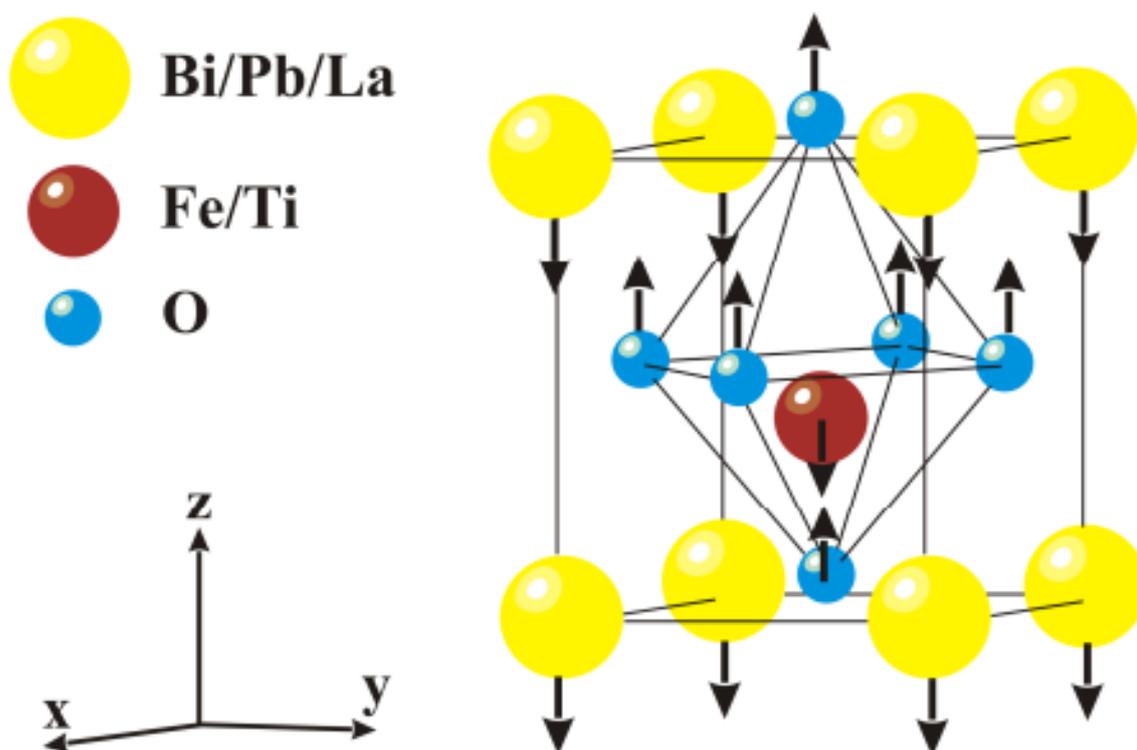


Figura 3.3. Deslocamento iônico na transição da simetria cúbica para a tetragonal [29,30].

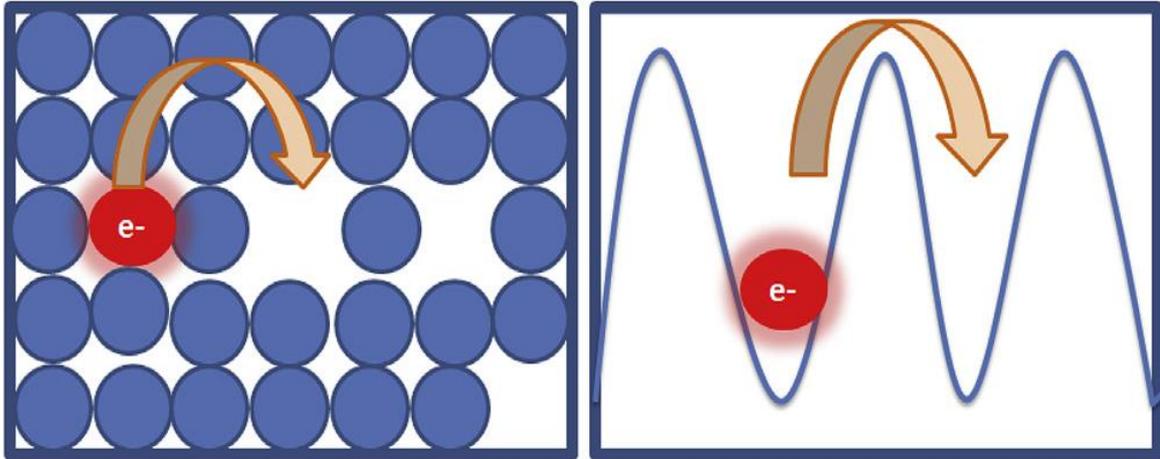


Figura 3.4. Diagrama esquemático do mecanismo de salto do polaron [9].

3.2 A PEROVSKITA LSCF

As ferritas de lantânio dopadas com cobalto e estrôncio são óxidos de estrutura perovskita representadas pela fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (representadas pelo acrônimo LSCF) em que x e y representa o percentual de dopante no sítio A e B, respectivamente e δ representa o número de vacâncias criadas no sistema pela inserção dos elementos dopantes.

As LSCFs estão dentre os óxidos de perovskitas mais utilizados e estudados atualmente devido às suas propriedades e bom desempenho em temperaturas intermediárias, principalmente na aplicabilidade como cátodo em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (SOFC -IT).

A perovskita LSCF é uma combinação de ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF) e cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC). LSC e LSF têm estrutura cristalina semelhante, mas diferem em sua estrutura eletrônica.

No LSC, os elétrons de condução migram de suas posições originais e ocupam níveis de energia em uma banda de condução parcialmente preenchida. Acredita-se que esta banda represente o estado de hibridização entre os estados Co 3d e O 2p, e é responsável pela alta condutividade semelhante ao metal do LSC. Em contraste, elétrons e buracos estão localizados no LSF com uma condutividade eletrônica *hopping-type*. [7, 36,37,38].

As LSCFs pertencem ao grupo espacial R3c com fase quase cúbica do tipo perovskita da estrutura ABO_3 com íons de metais de transição trivalentes no

sítio B e uma terra rara trivalente no sítio A [7].

A variação da quantidade dos elementos dopantes, determina as propriedades da LSCF pois estes realizam modificações na estrutura cristalina da perovskita. Cátions com raio iônico maior (como o La, Sr, Ca e Pb) substituem preferencialmente os cátions do sítio A e cátions com o raio iônico menor (como o Ti, Cr, Ni, Co, Fe e Zr) ocupam os sítios B [39,40].

Na dopagem do sítio B da estrutura, a composição contendo o maior teor de concentração de cobalto se destaca por ter maior condutividade. Isso ocorre porque os íons cobalto no sítio B na estrutura da perovskita ABO_3 , parecem ter menor energia de ligação com oxigênio do que íons Fe [8]. Por outro lado, os íons Fe controlam a migração de íons de oxigênio na estrutura, além de controlar o coeficiente de expansão térmica (CET) do material, fator de extrema importância principalmente para a aplicação do material em células a combustível de óxido sólido.

Quando o sítio A é substituído por um íon metálico de menor estado de valência são formadas vacâncias de oxigênio e o estado de valência do íons B na rede é modificado, a fim de manter a neutralidade eletrônica. Desse modo, os dois mecanismos de compensação de carga são a formação de vacâncias de oxigênio e o incremento dos estados de valência dos metais de transição na posição B. A troca de valência dos cátions na posição A na dopagem das perovskitas costuma ser de 3+ a 2+. Quando isso acontece, os ânions de oxigênio tendem a compensar o desbalanço de cargas mediante a criação de vacâncias ou os cátions em B ajustam seu estado de valência de 3+ a 4+ para compensar a carga local. [39,41].

No estudo realizado por Silva [42] foi observado que LSCF com dopagem em percentual abaixo de 40% de estrôncio no sítio A apresenta comportamento semicondutor. Ao aumentar o teor de estrôncio na estrutura, as LSCFs passam a ter comportamento metálico em altas temperaturas.

Os defeitos no cristal são necessários para que os íons oxigênio possam mover-se na estrutura aumentando a condutividade iônica do material. A criação de vacâncias de oxigênio, que fornecem um caminho para o transporte de íons de oxigênio através da rede da perovskita, se representa pela subestequiometria do oxigênio $(3-\delta)$ onde δ é dito como a quantidade de vacâncias ou defeitos.

Esse grau de subestequiometria varia entre 0 e 1. Já a condutividade eletrônica é gerada mediante a formação de buracos eletrônicos permitindo a circulação de elétrons entre os cátions metálicos da estrutura compensando a condução de íons oxigênio [39].

3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DA PEROVSKITA LSCF

Vários métodos podem ser utilizados para sintetizar perovskitas LSCF. Dentre eles encontram-se electrospinning, sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos, reação no estado sólido, e síntese de combustão em solução (SCS).

O método de síntese altera as propriedades microestruturais do material obtido e provavelmente influencia as medidas de condutividade elétrica do material cerâmico. Influencia também o desempenho final do componente pois modifica várias de suas características como a formação e estabilização das fases corretas, a quantidade de sítios ativos, o tamanho de grão, a área superficial específica [39, 43], tamanho de cristalito, tamanho e forma de partículas entre outras.

O método electrospinning é uma técnica simples e versátil que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras muito finas a partir de uma solução polimérica por meio de fontes de alta tensão e baixa corrente. Na presença de um campo elétrico externo um jato de um material fluido é acelerado e estirado, produzindo as fibras[39].

O electrospinning, apresenta resultados bastante satisfatórios na obtenção de materiais como elevada condutividade e baixa energia de ativação, características essas que são encontradas em fibras de perovskitas compactadas [39]. Porém, essa técnica apresenta baixo rendimento de obtenção das fibras o que faz com que o electrospinning seja uma técnica bastante cara na produção de materiais em larga escala.

A síntese sol-gel se refere ao processo através da transição de um sol (dispersão coloidal de partículas sólidas em um líquido) para um gel (dispersão coloidal de um líquido em um retículo polimérico) [44]. A conversão do sol para o gel pode-se dar de duas formas: ou pela desidratação parcial ou pela remoção de espécies solubilizadas, como o íon hidrogênio, por meio da troca com uma

segunda fase líquida tendo como resultado pequenas partículas sólidas em um solvente, orgânico ou aquoso.

A preparação de um pó através da síntese sol-gel envolve inicialmente a formação de uma dispersão estável em um líquido; Em seguida, faz-se a evaporação do excesso do solvente escolhido para processar o material e a adição de um eletrólito satisfatório para produzir um polímero. Posteriormente é evaporado o líquido restante da etapa anterior e, em seguida, o gel desidratado passa pelo processo de calcinação com a elevação da temperatura para efetivamente convertê-lo em pó.

Através da síntese por sol-gel é possível se obter partículas homogêneas e de pequeno tamanho a baixas temperaturas de calcinação, além de ser um método de obtenção de pós relativamente rápido. Mas vale ressaltar também que, como desvantagem, a etapa de calcinação naturalmente faz parte do processo da síntese, etapa essa que não é necessariamente obrigatória em outros métodos, além da necessidade da elevação da temperatura de calcinação em alguns casos, para a eliminação de impurezas e fases adjacentes presentes o que favorece o coalescimento de partículas e o crescimento dos tamanhos de grão, além da possibilidade de sinterização em alguns casos. Também, deve-se controlar pH e a velocidade de precipitação.

Segundo estudo desenvolvido por Felipe e colaboradores [44], a síntese por sol-gel permitiu a obtenção de pós nanométricos e 95% de formação da fase LSCF após calcinação a 900°C por 2h, observando ainda que o longo período de calcinação e elevada temperatura fizeram com que houvesse significativo aumento no tamanho de cristalito.

Já o método de co-precipitação envolve a preparação de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse e sua mistura com um agente precipitante, geralmente outra solução, de modo a exceder o produto de solubilidade de algumas espécies químicas, resultando em um precipitado insolúvel que é separado da solução por filtração. Esse precipitado pode ser um pó cerâmico ou um produto intermediário, que pode receber um tratamento térmico para ser convertido à forma final desejada [13].

A co-precipitação é utilizada para obter produtos finais com alta pureza e também com melhor controle estequiométrico. O método de co-precipitação

produz amplas distribuições de tamanho de partícula com tamanhos médios. Em comparação com outros métodos, as temperaturas de calcinação costumam ser mais baixas, porém a formação de pó co-precipitado é geralmente mais tedioso do que outros métodos químicos e físicos devido à precipitação lenta e às etapas rigorosas que aumentam o tempo de síntese [9].

Em estudo desenvolvido por Mostafani e colaboradores [45] $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ foi sintetizado por co-precipitação e calcinado a 1000°C por 1h. Amostras co-precipitadas com carbonato de amônia alcançaram fase LSCF pura e tamanho de cristalito médio na faixa de 10 nm.

Já a síntese de reação no estado sólido é um método convencional de processamento de cerâmica. É usualmente utilizada para a obtenção de materiais cerâmicos não óxidos e de grande pureza e baseia-se na reação entre gases ou entre sólidos e gases sob aquecimento elétrico [46].

O método de reação no estado sólido é considerado simples e de baixo custo pois utiliza óxidos baratos e facilmente disponíveis como materiais de partida. No entanto, este método envolve normalmente altas temperaturas na síntese e tende à obtenção de partículas de grandes dimensões e a um grau limitado de homogeneidade química pois não garante controle de nucleação, crescimento e agregação de partículas, sendo necessário para isso métodos de aquecimento caracterizados por um rápido aquecimento e arrefecimento, com curtos intervalos de reação [46,47].

À respeito da síntese de combustão em solução (SCS), trata-se de uma síntese de solução exotérmica autopropagante, fenômeno muito antigo descoberto em meados da década de 1970. Baseia-se na reação redox entre nitrato metálico (oxidante) e um composto orgânico chamado combustível (agente redutor). Os nitratos são misturados juntamente com o combustível e água destilada formando uma solução aquosa a qual é posteriormente levada para aquecimento até a autopropagação da solução e formação do pó. Distingue-se pela sua rapidez e forte exotermicidade, que permite atingir altas temperaturas ($500\text{--}1500^\circ\text{C}$) em pouco tempo. A ignição é acionada em baixa temperatura ($200\text{--}250^\circ\text{C}$). Além disso, o método SCS leva à formação de partículas de óxidos mistos com tamanho determinado pelo processo de ignição.

Após a auto-ignição, durante a propagação da chama, gases (incluindo N_2 , H_2O e CO_2) evoluem da reação. O calor de combustão ajuda na cristalização e formação da fase, no entanto uma temperatura de chama muito alta pode afetar de maneira indesejada as características do pó, como aumento no tamanho de cristalito, formação de aglomerados mais duros, reduzindo a área superficial específica e sinterabilidade. A evolução de produtos gasosos dissipa o calor da combustão e limita o aumento de temperatura evitando que haja sinterização local de algumas partículas primárias. Assim, a temperatura de chama e a evolução de gases da síntese governam as características finais do pó obtido, sendo que estas, por sua vez, são influenciadas pela natureza e quantidade do combustível [48].

A síntese por SCS permite preparar vários materiais, em particular pós de óxido, para diferentes aplicações avançadas: cerâmicas para combustíveis energéticos, catalisadores e eletrodos. Além disso, a mistura no estado líquido através da dissolução de precursores permite obter mistura de solução sólida de óxidos com distribuição homogênea de cátions. O crescimento dos cristalitos é restrito devido à rapidez do fenômeno de ignição, levando à formação de cristalitos de tamanho relativamente pequeno. Características do pó como aglomeração, área de superfície e tamanho do cristalito estão fortemente correlacionadas com a temperatura da chama alcançada durante a combustão. Esta temperatura é governada pela natureza dos reagentes e a razão combustível-metal. O combustível deve ser cuidadosamente selecionado para desencadear a ignição na mistura. Deve apresentar capacidade quelante para cátions metálicos envolvidos para formar uma rede de gel durante a evaporação da água [39]. A figura 3.5 apresenta o processo da SCS descrito por Tarragó [48]. Com a evaporação da água, a solução inicialmente cristalina (figura 3.5a), vai tornando-se mais viscosa com a formação de íons complexos (figura 3.5b). Após a formação de um gel, a solução é aquecida formando bolhas de gases volumosas que evoluem do gel de alta viscosidade (figura 3.5c). Por fim, ocorre a ignição da reação, formando uma frente de chama que se propaga por toda a solução (figura 3.5d).

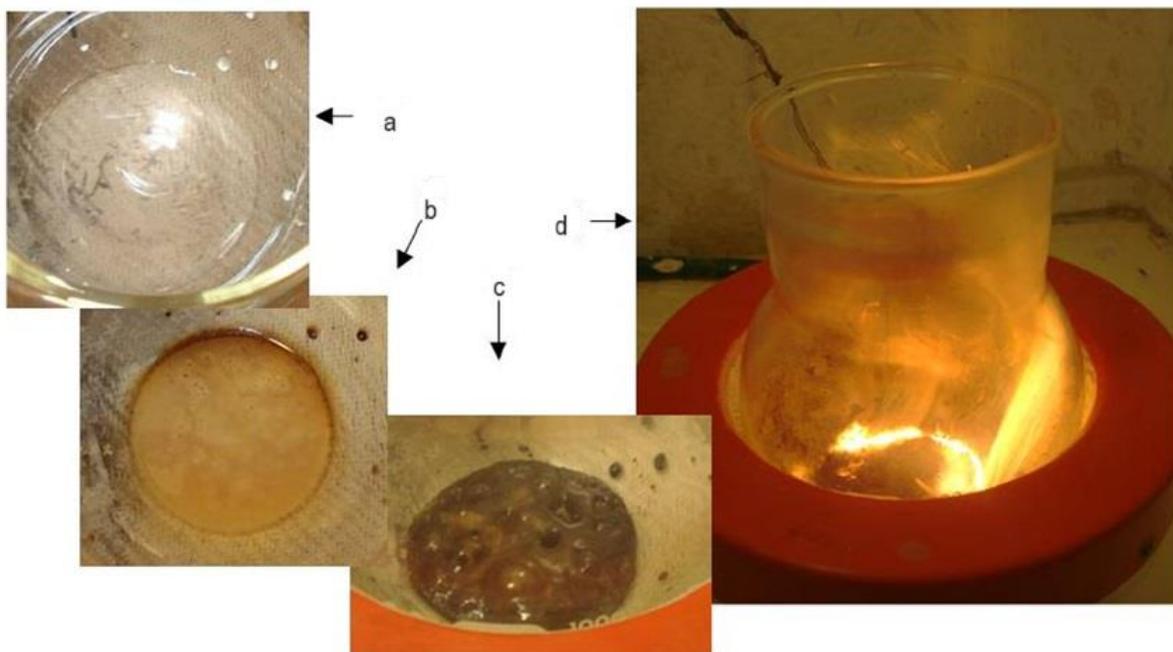


Figura 3.5. Etapas da evolução da solução precursora até a propagação da chama e ocorrência da SCS [48].

A SCS é conhecida como uma solução rápida, simples e técnica energeticamente eficiente para a fabricação de óxidos metálicos em nanoescala. A SCS é uma rota atraente para a síntese funcional de nanomateriais devido à sua simplicidade e escalabilidade em comparação com outros métodos de síntese [49]. A SCS é um método que economiza energia e tempo que não requer equipamentos caros e quaisquer surfactantes e tem sido usado para produzir milhares de óxidos [50].

As principais vantagens da síntese por combustão em solução são: a simplicidade do processo e a energia relativamente baixa para iniciar a reação, além de ser um método direto de síntese de sólidos inorgânicos [51].

A SCS pode ser classificada como uma técnica de síntese ultrarrápida capaz de sintetizar fases metaestáveis com propriedades únicas. No entanto, a SCS é limitada pela dificuldade de otimização da síntese e controle sobre a morfologia de nanopartículas devido aos muitos parâmetros do processo que afetam a reação, como modo de aquecimento, combustível, combustível/oxidante, estequiometria e pH da solução [49].

A SCS permite ainda utilizar diversos combustíveis distintos no processo. Cabe a realização de estudos e avaliação do comportamento de cada combustível utilizado a depender das propriedades, do material a ser sintetizado em virtude da mistura de diversos elementos químicos, e quantidade de combustível inserida na mistura. Dentre os combustíveis utilizados na SCS para sintetizar LSCF e conhecidos, estão a ureia, glicina, ácido cítrico, alanina e sacarose.

A sacarose, representada pela fórmula química $C_{12}H_{22}O_{11}$, já foi utilizada como combustível para sintetizar diversos materiais [15,18,52-55], porém não foram encontrados na literatura estudos do uso da sacarose na síntese da $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ e respectiva avaliação do teor de combustível sobre as propriedades.

A tabela 3.1 apresenta algumas publicações referentes à síntese de combustão em solução de ferritas de lantânio sob diversas proporções e sob a utilização de diversos combustíveis, com o intuito de apontar o que vem sendo estudado e obtido por outros autores nesse mesmo segmento. Observa-se que os resultados encontrados em cada estudo são dependentes não só da proporção de dopantes na ferrita, como também dependem do combustível, da proporção de nitratos:combustível, do tratamento térmico e de alguns outros parâmetros como a realização de medições elétricas em pós compactados e posteriormente sinterizados.

Nessa mesma linha, a tabela 3.2 apresenta alguns estudos encontrados na literatura em que ferritas foram sintetizadas sob diversos métodos de síntese observando que a determinação do método de síntese também influencia os resultados encontrados.

Para fins comparativos, os estudos encontrados na literatura que utilizaram o mesmo percentual de dopantes, estão grifados em azul nas tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 Algumas publicações que sintetizaram ferritas LSCF por combustão usando diferentes combustíveis e parâmetros de síntese.

Material	Combustível	Proporção (Oxidante:redutor)	Tratamento térmico	Temperatura de sinterização °C	Perda de massa (%) a 1000°C	Perda de massa (%) a 800°C	Energia de ativação (eV)	Cond. eletrônica a 500°C (S/cm)	Cond. eletrônica a 800°C (S/cm)	Tamanho de Cristalito (nm)	Tamanho de partícula (nm)	Band gap (eV)	Ref.
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	Glicina	1:1	850°C/12h	~1200	0,5 1,25	-	0,55 0,63	400 630	320 350	-	-	-	[4]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Glicina	1:1,5	650°C / 5h	-	-	-	-	-	-	20,8	-	-	[14]
		1:2								19,6	25		
		1:2,6								15,2	-		
		1:3								18,4	-		
		1:3,5								22,1	-		
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	sacarose	1:2	750°C / 10h	950	24	-	0,163	0,086	0,077	19,7	-	-	[15]
				1000			0,179	0,071	0,061				
				1050			0,216	0,064	0,059				
				1100			1,026	0,013	0,053				
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	Ureia	1:2	750°C / 10h	950	32	-	0,177	0,234	0,185	9,1	-	-	[15]
				1000			0,213	0,212	0,181				
				1050			0,196	0,192	0,185				
				1100			1,342	0,010	0,075				
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Alanina	1:1	825°C/4h	900	-	80	-	-	11,35	24	~50	-	[56]
				950					10,27				
				1000					41,7				
				1050					25,27				
				1100					27,93				
$La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Alanina	1:1	825°C/4h	900	-	78	-	-	3,09	19	~50	-	[56]
				950					6,88				
				1000					56,26				
				1050					125,21				
				1100					56,26				
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Glicina	1:4	500°C / 6h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[57]
			700°C /6 h							32,7			
			800°C /6 h							45,3			
			1000°C /6 h							684,8			
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	Glicina	1:3	1000°C/5h	-	-	-	0,1	335	190	30,7	-	2,15	[58]

Fonte: A autora

Tabela 3.2 Algumas publicações que sintetizaram ferritas LSCF por diversos métodos de síntese.

Material	Método de síntese	Temperatura de calcinação (°C)	Temperatura de sinterização (°C)	Perda de massa (%) a 1000°C	Energia de ativação(eV)	Tratamento térmico (°C)	Band gap (eV)	Condutividade eletrônica a 500°C S/cm	Condutividade eletrônica a 800°C (S/cm)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	Ref.					
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	Sol-gel	-	-	-	0,1	-	-	340	270	-	-	[8]					
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$					0,13			230	200								
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$					0,14			160	210								
$La_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$					0,18			40	70								
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	electrospinning	-	-	74	0,09	1000°C/1h	-	0,31	0,25	-	15,2	[10,39]					
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$				0,13	1000°C/1h	0,32		0,28	23,2								
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$				0,05	1000°C/1h	0,4		0,35	14								
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$				0,03	1000°C/1h	0,47		0,41	17,5								
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$	electrospinning	-	1200°C/4h	-	0,16	1000°C/1h	-	140	150	-	-	[10,39]					
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$			1200°C/4h	-	0,11	1000°C/1h		320	280		-						
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$			1200°C/4h	-	0,07	1000°C/1h		832	770		-						
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	Sol-gel	500°C/2h	-	-	-	-	-	-	-	-	20,9	[44]					
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$		700°C/2h									-		-	-	43,9		
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$		900°C/2h									-		-	-	61,1		
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	Co-precipitação	1000/1h	-	-	-	-	-	-	-	90	10	[45]					
		1100/1h								130	13						
		700°C/10h								-	8		-	-	9,6		
		800°C/10h								-	8		-	-	15,5		
		900°C/10h								-	8		-	-	22,5		
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	Reação no estado sólido	1000°C/10h	-	8	-	-	-	-	-	-	25,9	[47]					
		-									950		8	0,154	0,17	0,264	25,9
		-									1000		8	0,111	0,23	0,259	27,3
		-									1050		8	0,109	0,22	0,275	28,4
		-									1100		8	0,07	0,24	0,23	31,7
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Pechini	-	1100	-	-	750°C /3h	-	-	200	-	19	[59]					
$La_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	Sol-gel	-	-	-	0,05	-	-	316	57	-	-	[60]					
$La_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$					0,12			200	100								
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$					-			40	51								
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$	Citrato	-	-	1,13	-	-	-	-	-	-	31	[61]					
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$				2,22							29						
$La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$				2,20							28						

Fonte: A autora

3.4 POSSÍVEIS APLICAÇÕES PARA A PEROVSKITA LSCF

As aplicações da LSCF são muito amplas. Como já citado anteriormente, dentre as aplicações mais comuns desse material estão o uso em membranas de separação de oxigênio, reatores de membrana para gás de síntese, produção e oxidação parcial de hidrocarbonetos e como material catódico em células a combustível de óxido sólido (SOFCs) [4,5].

Na literatura, é muito comum encontrar pesquisas que visam o uso da LSCF como cátodo em SOFCs, devido às suas propriedades eletroquímicas, conforme apresentado anteriormente. Seguindo a mesma linha de raciocínio de outros autores, a próxima seção é dedicada a explicar, de forma detalhada sobre células a combustível, seu funcionamento e possíveis materiais, além da LSCF, que podem ser utilizados em cada componente da célula, apresentando algumas vantagens e desvantagens desses materiais.

3.5 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica a partir de uma reação entre um combustível e um oxidante.

As células a combustível foram descobertas ainda no século XIX porém, somente a partir de meados do século XX, em virtude do crescimento da demanda energética mundial, com a criação da primeira pilha alcalina funcional por Francis Thomas Bacon, é que o desenvolvimento de materiais avançados tornou-se mais atraente.

As células a combustível surgiram como uma alternativa de geração de energia elétrica de forma sustentável e vêm se destacando desde então por serem uma tecnologia limpa, silenciosa e eficiente.

Existem vários tipos de células a combustível as quais diferenciam-se pelo material empregado nos componentes, temperatura de operação e íon transportado. A Tabela 3.3 apresenta uma tabela com os diferentes tipos de

células a combustível e suas respectivas características como faixa de temperatura de operação, aplicação e tipo de íon transportado.

Tabela 3.3 Tipos de Células a combustível e suas características [62].

Célula a Combustível (Tipo)	Temp. de operação (°C)	Reação Anódica e Reação Catódica	Aplicações	Utilização	Íon transportado no eletrólito
AFC (Alcalina)	65-220	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia	Plantas pequenas 5-150 kW	OH^-
PEMFC (Membrana Polimérica)	60-120	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia	Plantas pequenas 5-250 kW	H^+
DMFC (Metanol Direto)	60-120	$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- = 3H_2O$	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia	Plantas pequenas 5 kW	H^+
PAFC (Ácido Fosfórico)	160-220	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	Sistemas de força descentralizados	Plantas pequenas e médias 50 kW – 11 MW	H^+
MCFC (Carbonato Fundido)	500-800	$H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- = CO_3^{2-}$	Transporte e sistemas descentralizados	Plantas pequenas e médias 100 kW – 2MW	CO_3^{2-}
SOFC (Óxido Sólido)	500-1000	$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- = O^{2-}$	Transporte e sistemas descentralizados	Plantas pequenas 100 – 250 kW	O^{2-}

Dentre os tipos de célula a combustível apresentados, as células a combustível de óxido sólido (representado pela sigla SOFC) ganham ênfase em virtude da ampla gama de possíveis materiais a serem aplicados, e temperatura de operação que podem atingir 1000°C, além de apresentarem eficiência superior às demais células, sendo de aproximadamente 65% de eficiência sem co-geração [63], podendo atingir 90% de eficiência com co-geração de energia [64] no aproveitamento do calor gerado em turbinas a gás, por exemplo.

Quanto à temperatura de operação, as SOFCs podem ser classificadas em três grupos, sendo Célula a combustível de óxido sólido de alta temperatura (SOFC – HT proveniente do inglês *solid oxide fuel cell – high temperature*), célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (SOFC – IT) e célula a combustível de óxido sólido de baixa temperatura (SOFC – LT proveniente do inglês *solid oxide fuel cell - low temperature*).

As SOFCs – IT são aquelas que operam na faixa entre 600°C e 800°C [9,64]. Infelizmente, a diminuição nas temperaturas de operação leva ao aumento da polarização do cátodo, o que deteriora a atividade eletroquímica do cátodo para a reação de redução de oxigênio (ORR – sigla proveniente do inglês *Oxygen reduction reaction*). Conseqüentemente, a busca de novos materiais catódicos é um dos gargalos críticos para o desenvolvimento de SOFCs de temperatura intermediária [65]. Mas a busca por materiais compatíveis tem ganhado espaço devido à possibilidade de utilizar componentes com uma maior diversidade de materiais mais viáveis economicamente e também devido a aumentar a vida útil da célula.

Por outro lado, as SOFC – HT operam em temperaturas superiores a 800°C até uma faixa de 1000°C e necessitam de materiais específicos que não degradem em altas temperaturas, aumentando o custo para produção da célula.

Na atualidade, desenvolvem-se também materiais que realizam um bom desempenho na aplicação em SOFC - LT, que são aquelas desenvolvidas para operar em temperaturas abaixo de 600°C. Uma vez que a transferência de carga e a difusão de íons de oxigênio atuam como obstáculos fundamentais para a realização da operação de SOFCs – LT a inserção de novos elementos dopantes do local B poderia facilitar o desempenho eletroquímico do cátodo pelo aumento de elétrons no sítio B e pelo enriquecimento das vacâncias de oxigênio [66].

As SOFC podem ser alimentadas por diversos gases combustíveis como o hidrogênio, além de substâncias que através de reforma gerem hidrogênio como os hidrocarbonetos, etanol e metanol [62,67]. Enfatiza-se a utilização direta do gás hidrogênio como combustível em virtude da formação de apenas água na forma de vapor na reação, garantindo a geração de energia limpa.

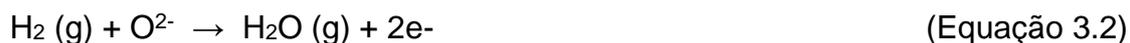
Uma SOFC unitária é representada por uma estrutura que contém em

suas extremidades dois eletrodos, de um lado o ânodo e de outro o cátodo, ambos com estrutura porosa, e um eletrólito sólido condutor de íons oxigênio (O^{2-}) no centro dos eletrodos com uma estrutura densa.

No cátodo, o oxigênio O_2 é inserido onde internamente reage com os elétrons e^- formando íons O^{2-} conforme demonstrado na equação 3.1.



Os íons O^{2-} são transferidos do cátodo para o ânodo através do eletrólito. O gás combustível é alimentado no ânodo onde é oxidado ao reagir com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água, conforme demonstrado na equação 3.2.



A reação global do funcionamento de uma SOFC pode ser escrita conforme a Equação 3.3.



As reações demonstradas nas Equações 3.1, 3.2 e 3.3 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 da célula [67].

A Figura 3.6 apresenta uma figura esquemática do funcionamento de uma SOFC unitária. A união de várias células se dá através de interconectores (metálicos ou cerâmicos) e, a depender da configuração da célula, ainda há a necessidade do uso de selantes.

As SOFCs podem ser construídas sob diversas configurações como no formato tubular e, a mais comum, formato planar (retangular ou circular) [69].

A configuração tubular foi desenvolvida pela *Siemens Westinghouse Power Corporation* [70]. O conceito é baseado em um eletrólito suportado por cátodo. Uma vantagem de todas as células individuais suportadas por cátodo é uma estrutura de penetração tridimensional entre o cátodo e eletrólito que é obtido durante a deposição do eletrólito [64].

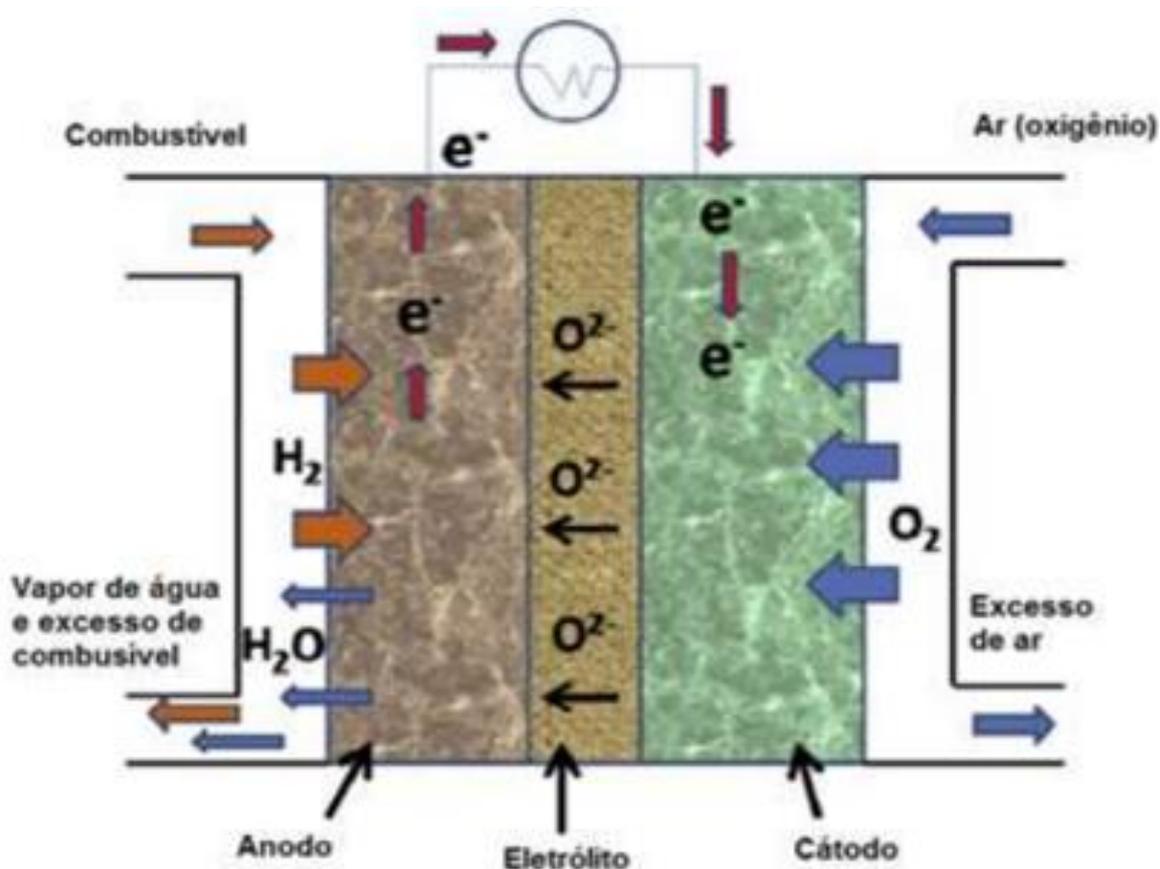


Figura 3.6 Desenho esquemático de uma SOFC unitária [68].

Como vantagem, o formato tubular possui uma estrutura vedada que aumenta a sua estabilidade e dessa forma elimina a necessidade de um selante para vedá-la. Os tubos são conformados, prensados e sinterizados. As camadas de eletrólito e ânodo são depositadas na forma de filmes finos no lado de fora do tubo [62]. A Figura 3.7 apresenta um desenho esquemático de uma SOFC de configuração tubular.

Na configuração planar os componentes da célula são configurados como placas planas e finas conectadas em série. Pode ser dividida com suporte interno (suportada pelo eletrólito, pelo ânodo ou pelo cátodo) ou suporte externo

(suportada pelo interconector ou por um substrato poroso). Como vantagem, possui alta eficiência, é mais barata e apresenta alta densidade de potência além de ser a configuração mais simples de construção [39]. A configuração planar pode ser construída na forma circular ou retangular.

Um importante aspecto para o desenvolvimento da SOFC planar deve-se às maiores densidades de potência (até $\sim 1,8 \text{ W/cm}^2$). Em contrapartida, os problemas relacionados ao processamento de camadas finas adjacentes dos componentes, de selagem e de compatibilidade térmica dos materiais, que acarretam problemas de durabilidade destes dispositivos, podem ser apontados como os grandes desafios do desenvolvimento desta configuração. Entretanto, progressos significativos têm sido alcançados na demonstração da viabilidade de fabricação, no desempenho e na operação desse tipo de configuração de célula [69].

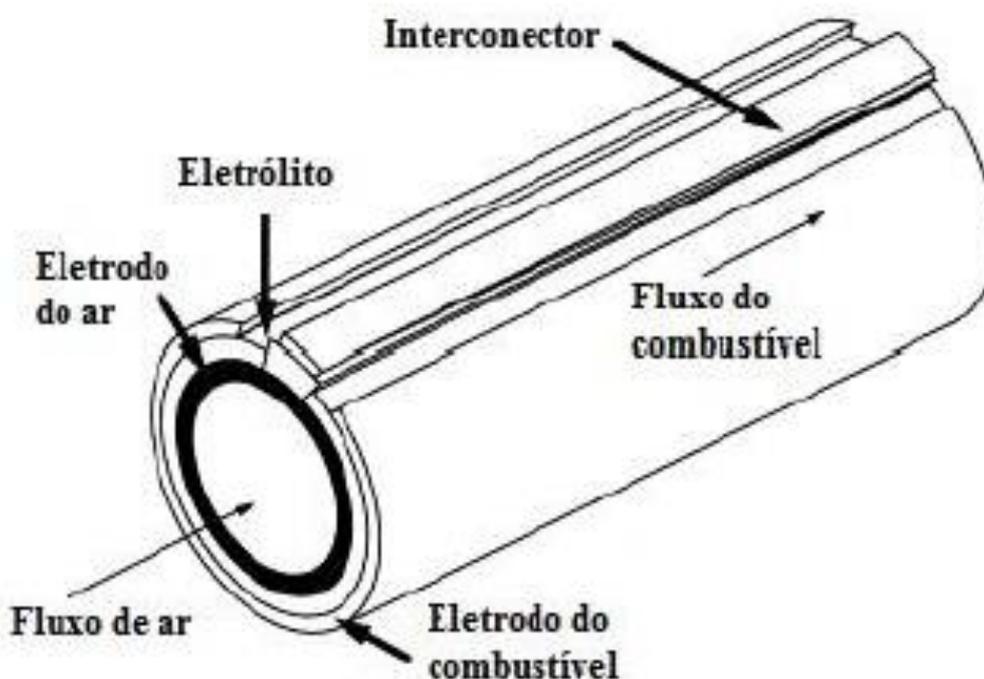


Figura 3.7. Desenho esquemático de uma SOFC de configuração tubular [70].

Outra configuração planar de destaque, chamada de monobloco, foi desenvolvida em conjunto pelas empresas *Mitsubishi Heavy Industries* e *Chubu*

Electric Power Company. Baseia-se em um eletrólito corrugado sobre o qual são depositadas as camadas dos eletrodos. Nessa configuração a própria célula possui canais para o fluxo de gases, simplificando o formato dos interconectores cerâmicos utilizados. O maior empilhamento permitido nessa configuração é de 40 células unitárias gerando 2,5 kW a 1000 °C [69]. A Figura 3.8 apresenta um desenho esquemático das configurações das SOFCs de configuração planar.

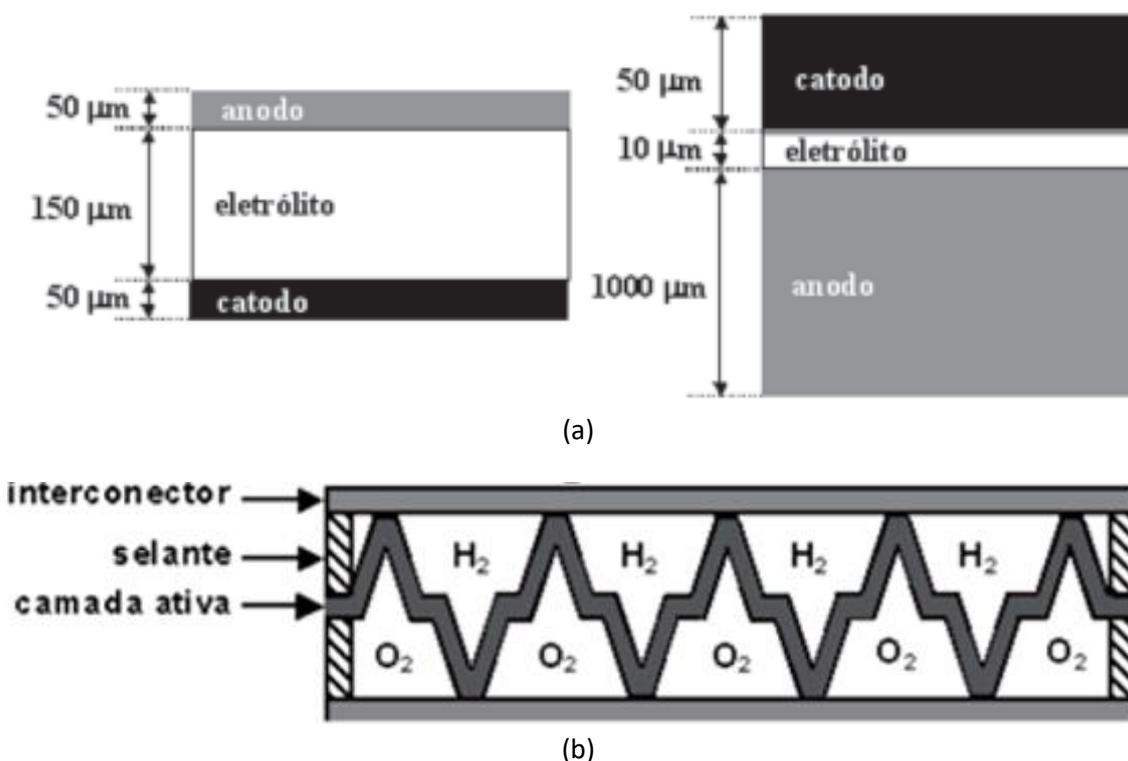


Figura 3.8. Desenho esquemático da SOFC unitária de configuração planar sendo (a) SOFC auto-suportada no eletrólito à esquerda e no anodo à direita (b) configuração planar do tipo monobloco [69].

Dentre as características essenciais para o funcionamento de uma SOFC está a necessária compatibilidade entre coeficiente de expansão térmica (CET) dos materiais inseridos, compatibilidade química e estabilidade em atmosferas oxidante e redutora, estrutura porosa no cátodo e ânodo, para viabilizar a transferência de massa de reagentes e produtos gasosos, estrutura densa no eletrólito para não ocorrer permeação de gases, além de não poder ocorrer

interação química dos materiais entre os componentes vizinhos [39,62,64].

Cada componente constituinte de uma SOFC tem particularidades de funcionamento e uma gama de materiais específicos que podem ser utilizados.

3.4.1. Cátodo

O cátodo é o componente responsável por conduzir elétrons até os sítios de reação, catalisar a redução do O_2 e transportar íons O^{2-} até o eletrólito. O material utilizado na estrutura do cátodo deve ser estável em atmosfera oxidante, deve possuir elevada capacidade de conduzir íons e elétrons, ser quimicamente estável, ter elevada atividade catalítica, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula e apresentar porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito [9,39,62,63].

Uma ampla variedade de materiais possui características satisfatórias para utilização como eletrodo catódico em SOFCs. A Tabela 3.4 traz uma lista de possíveis materiais a serem utilizados como cátodo. Os materiais empregados geralmente apresentam estrutura atômica do tipo perovskita, mas outras também podem ser utilizadas como a brownmillerita [71]. A escolha do material mais adequado para cada célula depende de uma série de fatores, como a compatibilidade térmica com os demais componentes da célula, temperatura e condições de operação, viabilização de custo, e material empregado no eletrólito da célula. A inserção de elementos dopantes na estrutura dos materiais também influencia diretamente nos mecanismos de condução e, conseqüentemente, alteram as propriedades.

Materiais a base de estrôncio, gadolínio e ítria são pouco utilizados em cátodos devido a problemas de incompatibilidade química com o eletrólito e interconectores. Porém, estudos realizados no passado como o de Huang e colaboradores [85] melhoraram as propriedades dos materiais ao inserir parcela do material do eletrólito na estrutura do material do cátodo formando um compósito com propriedades promissoras para aplicação como cátodo em SOFC.

Tabela 3.4. Alguns materiais possíveis de utilização como cátodo em SOFCs.

Acrônimo	Fórmula química representativa	Referência
À base de lantânio		
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$	[72]
LSAM	$(\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)})_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$	[73]
LSF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$	[74]
LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$	[74]
LSCF	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$	[75]
LSCFC	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{Cu}_x\text{O}_3$	[67]
LSMC	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$	[76]
LCM	$\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$	[77]
LSCu	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CuO}_3$	[78]
LNF	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$	[79]
LSCN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$	[80]
LBC	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$	[81]
LBC-GDC	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3 - \text{Ce}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$	[81]
LNC	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$	[82]
LNO	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	[83]
LNSO	$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{4+\delta}$	[84]
À base de gadolínio		
GSC - GDC	$\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3 - \text{Ce}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$	[85]
À base de cálcio		
CFO-CCO	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	[71]
À base de Samário		
SSC – SDC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3 - \text{Sm}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$	[82]
SSC	$\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	[9]
À base de estrôncio		
NSC	$\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	[86]
SPFC	$\text{Sr}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	[87]
À base praseodímio		
PSM	$\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$	[85]
PCM	$\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$	[87]
PSC	$\text{Pr}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	[88]
PSCF	$\text{Pr}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_{3-\delta}$	[88]
PBFGx	$\text{PrBaFe}_{(2-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{5+\delta}$	[89]
À base de bismuto		
BiSFO	$\text{Bi}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_{3-\delta}$	[65]
BiSFO-GDC	$\text{Bi}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_{3-\delta} - \text{Ce}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$	[65]
À base de ítria		
YSCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$	[67]
YCCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$	[67]
YBCF	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	[67]

Fonte: A autora.

Outras formas de melhoramento das propriedades já foram buscadas, como é o caso de um recente estudo realizado por Harzand e colaboradores [87] que inseriram praseodímio e cobalto na estrutura $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ demonstrando que a co-dopagem Pr/Co melhora as propriedades eletroquímicas, mas ao mesmo tempo aumenta a resistividade elétrica e o coeficiente de expansão térmica médio do material.

Materiais à base de cálcio também vêm sendo desenvolvidos e testados como uma alternativa viável para utilização como cátodo, como é o caso de um recente estudo desenvolvido por Pichandi e colaboradores [71].

Materiais à base de praseodímio também são fortemente desenvolvidos e testados para uso no eletrodo catódico, com o intuito de melhorias na atividade catalítica e cinética de reação de redução do oxigênio. Recentes trabalhos desenvolvidos como o de Xia [88] e Zhang [89] descobriram promissores avanços para o uso desses materiais. Estruturas à base de praseodímio como o $Pr_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (acrônimo PSCF) tem sido considerado por alguns grupos de pesquisa como uma alternativa de temperatura intermediária ao LSCF [90]. Entretanto, o praseodímio é um metal relativamente mais caro, quando comparado com o lantânio.

Em virtude de suas propriedades, materiais à base de lantânio são os mais utilizados em estudos recentes para utilização como cátodo. Existe hoje uma gama de estruturas à base de lantânio com diversas e promissoras propriedades, a depender das condições de funcionamento da célula como a temperatura.

A LSCF é bem conhecida por pesquisa SOFC como um material catódico condutor misto de última geração [90]. É o material de eletrodo de condução iônica e eletrônica mista (MIEC) mais popular e representativo para SOFC. Os materiais baseados em LSCF são caracterizados por altas propriedades MIEC, boa estabilidade estrutural e alta atividade eletroquímica para a reação de redução de oxigênio (ORR) e desempenham um papel único no desenvolvimento de tecnologias SOFC [7]. Geralmente, em baixas temperaturas de operação (600°C), as composições LSCF têm alta condutividade elétrica ($100\text{--}1000\text{ S.cm}^{-1}$) e condutividades iônicas ($0,001\text{--}0,1\text{ S.cm}^{-1}$) o que os torna

aplicáveis para uso tanto em SOFCs - LT quanto em SOFCs - IT [9]. A inserção de diferentes proporções dos dopantes estrôncio e cobalto altera algumas propriedades do material como o CET, por exemplo, que pode variar de 14 a $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10].

3.4.2. Região de fase tripla

A Região de fase tripla ou tríplice camada (TPB – sigla proveniente do inglês *Triple phase boundary*), é onde o eletrodo (elétrons), o eletrólito (íons) e os gases se encontram. A figura 3.9 mostra um desenho esquemático da TPB entre o cátodo e o eletrólito. Aqui, o oxigênio é reduzido a íons de oxigênio e os íons de oxigênio produzidos movem-se através do eletrólito [91], conforme demonstrado na Equação 3.1. É devido à importância dessa região, que o cátodo requer um material que corresponda à eficiência do CET do material do eletrólito e deve ter alta condutividade elétrica, suficiente quantidade de porosidade para permitir a difusão do gás e deve ser um bom catalisador para facilitar a ocorrência de ORR.

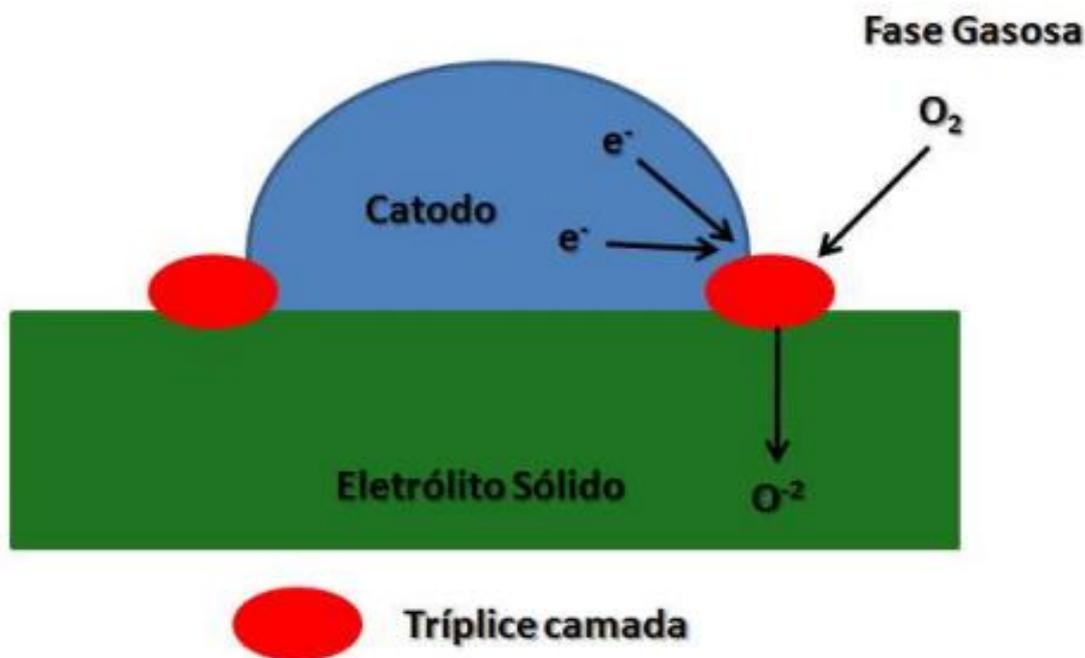


Figura 3.9. Esquema demonstrativo de funcionamento da TPB [51]

Conforme Kaur [9] pontua em seu trabalho, apresentando a região de tripla fase entre o cátodo e o eletrólito, o funcionamento da TPB envolve a redução de O^2 em O^{2-} , o transporte de íons do cátodo para o eletrólito e o salto dos íons para o eletrólito. A TPB é crucial para o funcionamento dos SOFCs uma vez que o desempenho da célula é altamente dependente do comprimento da TPB. Um comprimento maior leva a um aumento na taxa de reação, o que melhora o desempenho da célula. A ORR também contribui para a resistência celular total. O tamanho e a distribuição das TPBs são afetados pela microestrutura e pela composição dos componentes da SOFC. É devido ao bom funcionamento da região de tripla fase que a estrutura do cátodo deve ser porosa, pois é nos poros que se forma uma significativa porção da fase gasosa.

3.4.3. Eletrólito

O eletrólito é o componente central da estrutura da SOFC. Possui a função de transportar íons O^{2-} do cátodo para o ânodo, não permitir a migração dos elétrons do ânodo para o cátodo, ter CET compatível com os demais componentes da célula, ter uma estrutura densa para que não ocorra a permeação dos gases, ser quimicamente estável mesmo em altas temperaturas e ser mecanicamente resistente. A condutividade iônica e a espessura do eletrólito determinam o intervalo da temperatura de operação da SOFC [39,67,92].

A Tabela 3.5 apresenta uma tabela com possíveis materiais com estrutura e propriedades adequadas para utilização como eletrólito em SOFC.

Existem vários possíveis materiais utilizados como eletrólito nas SOFCs, como zircônia estabilizada com ítria (YSZ), zircônia estabilizada com escândio (ScSZ), zircônia estabilizada com magnésio (MgSZ) e zircônia estabilizada com cálcio (CaSZ). A ScSZ, em comparação com YSZ, dá alto rendimento iônico, mas escândio é caro e torna-se uma escolha menor para material eletrolítico. Entretanto, YSZ é considerado um material eletrolítico de última geração para altas temperaturas de operação possuindo maior estabilidade mecânica e

química junto com alta condutividade iônica. A alta temperatura de operação leva a restrições na parte de seleção de material, especialmente a escolha das interconexões e dos selantes [82]. A YSZ só opera satisfatoriamente acima de 850°C [39].

Em relação aos materiais à base de céria (CeO₂), nos últimos anos estes ganharam muita atenção devido ao seu uso como eletrólito em SOFCs - LT e SOFCs - IT. A estrutura cúbica de fluorita do CeO₂ permanece estável desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão ~ 2.400 °C à pressão ambiente. A estrutura também possui quatro grandes locais octaédricos desocupados, que fornecem um caminho para a rápida oxidação e difusão de íons. A condução iônica nesses óxidos ocorre através de vacância por mecanismo de difusão. No entanto, o CeO₂ puro não possui quantidade suficiente de vacâncias de oxigênio para exibir condutividade iônica apreciável. Para alcançar alta condutividade iônica, as vacâncias de oxigênio são introduzidas na estrutura através da substituição do hospedeiro Ce⁴⁺ por cátions aceitadores, como Gd³⁺, Sm³⁺ ou Y³⁺.

Tabela 3.5. Alguns Materiais possíveis de utilização como eletrólito em SOFCs.

Acrônimo	Fórmula química Representativa	Referência
À base de Zircônia		
YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$	[91]
MgSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Mg_2O_3)_x$	[91]
CaSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Ca_2O_3)_x$	[91]
À base de céria		
GDC	$Ce_xGd_{1-x}O_y$	[91]
YDC	$Ce_xY_{1-x}O_y$	[91]
CDC	$Ce_xCa_{1-x}O_y$	[91]
À base de lantânio		
LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$	[93]
LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$	[94,95]
LSGMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$	[96]
LSO - LSGM	$La_{(10-x)}Si_6O_{27-1.5x} - La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$	[93]
LSO	$La_{10-x}Si_6O_{27-1.5x}$	[97]

Fonte: A autora.

Em relação aos materiais à base de Lantânio, o eletrólito LaGaO_3 dopado por Sr e Mg exibe superior condutividade de íons oxigênio em temperaturas baixas a médias e em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio. No entanto, a fraca compatibilidade química do LSGM com materiais anódicos à base de níquel levaria inevitavelmente a considerável perda de energia nos SOFCs sintetizados [93].

Nesse contexto, os silicatos de lantânio LSO com estrutura do tipo apatita são um tipo de eletrólito sólido que, segundo autores, exibem altas condutividades iônicas em temperaturas intermediárias quando inseridos parcialmente na estrutura do LSGM, por exemplo [93,97]. A estrutura dos silicatos de lantânio tipo apatita consistem em unidades tetraédricas isoladas de SiO_4 com La^{3+} localizados em locais de cavidades. Os íons de óxido extras ocupam os canais com uma via não linear na estrutura, o que beneficia a condutividade iônica [97].

As propriedades do LSGM ainda podem ser melhoradas ao inserir outros elementos químicos como o Fe e o Co na estrutura. A substituição de Ga por Fe aumenta a concentração de defeitos eletrônicos [96], e a inserção de cobalto, melhora a condutividade iônica em temperaturas intermediárias [95].

3.4.4 Ânodo

O ânodo é o eletrodo redutor da SOFC e tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O^{2-} vindos do cátodo [39]. No ânodo, o combustível é oxidado reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água. Os elétrons produzidos no ânodo são transportados pelo circuito externo até o cátodo onde o oxigênio é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao ânodo, completando a reação [69].

O material utilizado no ânodo deve ter condutividade elétrica e iônica, alta atividade eletrocatalítica, ser estável em atmosfera redutora, ter porosidade entre 20 e 40% e ter CET compatível com os demais componentes da célula. O ânodo deve apresentar estrutura suficientemente fina para evitar perdas por transferência de massa. O ânodo ainda deve ser capaz de promover reações de

reforma interna dependendo do combustível utilizado[39,62,67].

A Tabela 3.6 apresenta uma lista de possíveis materiais que podem ser utilizados como ânodo. A atmosfera redutora presente no ânodo permite o uso de um metal, tal como níquel, podendo também ser cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio.

Tabela 3.6 Possíveis materiais que podem ser utilizados como ânodo em SOFCs.

Acrônimo	Fórmula química Representativa	Referência
À base de Níquel		
NiO/YSZ	$\text{NiO} - (\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$	[67,98,99]
NiO/SSZ	$\text{NiO} - (\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$	[100]
NiO/GDC	$\text{NiO} - \text{Ce}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{O}_y$	[101]
NiO/SDC	$\text{NiO} - \text{Ce}_x\text{Sm}_{(1-x)}\text{O}_y$	[102]
NiO/YDC	$\text{NiO} - \text{Ce}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{O}_y$	[103]
À base de cobre		
	$\text{CuO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{YSZ}$	[104]
	$\text{CuO}_2 / \text{YSZ}$	[105]
	$\text{CuO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{SDC}$	[103]
À base de lantânio		
LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CrO}_3$	[103]
LC	LaCrO_3	[106]
LSCM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$	[103]
LSCF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	[103]
LSCC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	[103]
LSCN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$	[103]
LSBT	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{x-y}\text{Ba}_y\text{TiO}_3$	[103]
LST	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	[107]
LCCC	$\text{La}_{0.9-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$	[108]
Ce-LCN	$\text{CeO}_2\text{-La}_{0.75}\text{Ce}_{0.05}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$	[106]
Outros tipos de materiais		
	$\text{CeO}_2 / \text{GDC}$	[103]
	$\text{TiO}_2 / \text{YSZ}$	[103]
	Ru/YSZ	[103]

Fonte: A autora.

O níquel (Ni) apresenta como vantagem um menor custo se comparado com os outros metais, entretanto, o CET é consideravelmente mais alto que a da zircônia estabilizada com ítria (YSZ), além de poder sinterizar na temperatura de operação da célula, resultando em uma diminuição na porosidade do eletrodo

[62]. Esses problemas são evitados através da inserção de YSZ na estrutura, formando o cermet NiO/YSZ. O ânodo produzido a partir do NiO/YSZ (YSZ a 8% em mol) é o mais comumente utilizado devido seu baixo custo, sua estabilidade em atmosfera redutora mesmo em altas temperaturas, além de seu coeficiente de expansão térmica ser bastante próximo daqueles dos demais componentes da SOFC [67]. No entanto, o ânodo de cermets à base de Ni tem desafios em utilização direta de combustíveis hidrocarbonetos e/ou contendo enxofre porque o níquel é suscetível à deposição de carbono e envenenamento por enxofre [108].

Com a intenção de minimizar esses problemas, muitas pesquisas já desenvolveram materiais alternativos para utilização como eletrodo anódico, como é o caso de materiais à base de lantânio. Materiais como o LST ($\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$) já demonstraram bom desempenho, principalmente ao inserir bário no sítio B da estrutura, melhorando ainda mais as propriedades do material, como a condutividade iônica [107]. As cromitas de lantânio (LSCM, LSCF, LSCC, LSCN) também são antigos objetos de estudo e apresentam boas propriedades para atuar em atmosferas redutoras.

Materiais anódicos à base de cobre, são mais baratos quando comparados aos materiais à base de níquel, porém, materiais à base de cobre possuem um processo de síntese mais complicado em virtude do baixo ponto de fusão do cobre [105].

3.4.5 Interconector

O interconector é o componente de união entre células unitárias. É o contato elétrico entre os eletrodos de células unitárias adjacentes e serve como uma barreira protetora, impedindo que o ambiente redutor de um dos eletrodos entre em contato com o ambiente oxidante do outro eletrodo, provocando assim a sua degradação. Para isso, uma das principais características dos materiais para esse fim seria a sua estabilidade tanto em ambientes redutores quanto oxidantes [70].

Estudos referentes ao uso de materiais interconectores é bastante complexo. Segundo trabalhos desenvolvidos por Yang e colaboradores [109,110] uma liga exposta a condições de dupla atmosfera se comporta de maneira diferente de uma liga que é exposta a condições únicas de atmosfera. No caso de interconectores metálicos, quando expostos ao ar e aos gases combustíveis simultaneamente, a interligação experimenta diferentes reações químicas, levando a complexas reações e processos de corrosão [111].

Para reduzir esses efeitos, ligas que se oxidam a temperaturas muito elevadas podem ser utilizadas. A utilização de alguns aços inoxidáveis é possível em SOFC - LT e SOFC- IT. Tomas e colaboradores [111] colocaram aço AISI 441 sob efeitos de dupla atmosfera por 3000 horas com a aplicação de revestimento de camadas protetoras de óxidos Cr_2O_3 , CeO_2 , YSZ e Al_2O_3 e demonstraram que Al_2O_3 apresentou os melhores resultados, enquanto o revestimento de Cr_2O_3 não foi suficiente para reduzir os efeitos da dupla atmosfera sobre o aço.

Dentre aços já utilizados estão Crofer®22APU, ZMG 232 e EBRITE, AISI 430, AISI 439 e AISI 441 [112,113]. Devido aos custos reduzidos quando em relação a outros materiais, aços inoxidáveis ganham ênfase nos estudos de utilização como interconectores de SOFCs - LT e SOFCs- IT.

3.4.6. Selantes

As SOFCs com configuração planar requerem ainda o uso de materiais selantes para impedir o vazamento ou a mistura dos gases. Entretanto, os projetos visam a minimização da área selada, pois os materiais selantes apresentam requisitos extremamente restritivos [69].

As vedações precisam satisfazer uma variedade de requisitos. Os selantes devem suprir suficientemente a incompatibilidade mecânica e térmica dos componentes sem afetar ou deteriorar o funcionamento das camadas da SOFC. Além disso, o isolamento elétrico é necessário para evitar curtos-circuitos ao empilhar várias células. O problema se torna mais desafiador quando a estabilidade do ciclo térmico também é necessária. Os selantes têm que

sobreviver de centenas a vários milhares de ciclos térmicos durante a vida útil [114]. Além disso, o selante selecionado deve ter estabilidade em ambientes redutores e oxidantes [115].

Os materiais mais comumente empregados como selantes em SOFCs são os vidros e compósitos vitrocerâmicos. Os mais empregados são os vidros contendo óxidos de Sr, La, Al e Li ($\text{SrO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além dos borossilicatos alcalinos.

Embora óxidos alcalinos e alcalino-terrosos tendam a interagir com as ligas, sua adição a selantes é quase inevitável porque eles são usados para controlar o valor CTE do selante e para diminuir a viscosidade por fusão. Portanto, as propriedades do selante sob condições operacionais da SOFC devem ser estudadas e controladas considerando as mudanças na composição da fase e processos na interface [116].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho o procedimento experimental foi realizado em três etapas conforme apresentado no fluxograma da Figura 4.1. A primeira etapa consistiu na síntese dos pós, onde foi fixado o tipo de combustível e avaliado o efeito da concentração de combustível no processo de síntese. A segunda etapa avaliou o efeito da calcinação dos pós após síntese. A última etapa consistiu na caracterização dos pós obtidos.

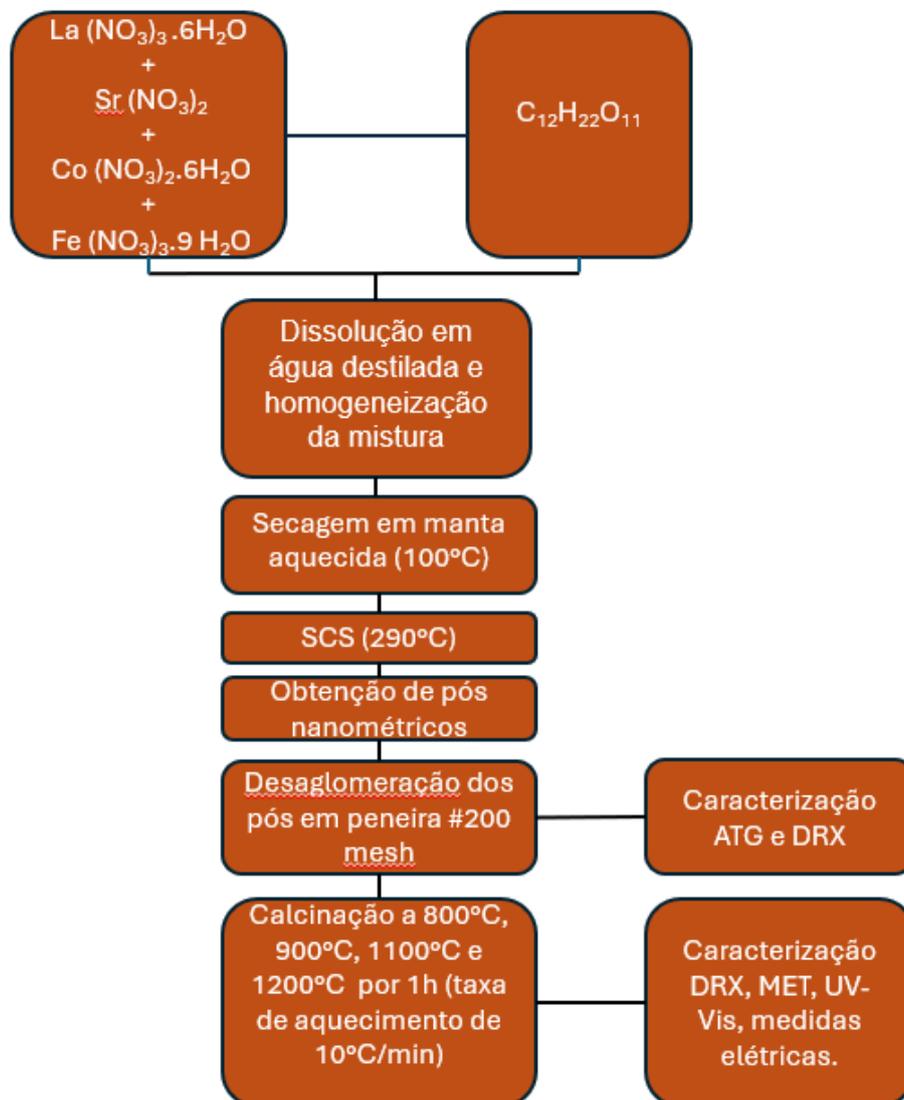


Figura 4.1 Fluxograma mostrando as etapas de obtenção, calcinação e caracterização dos pós obtidos.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese por combustão em solução (SCS), foi o método utilizado para a obtenção dos pós. O combustível escolhido para o processo foi a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) por ser um material de fácil obtenção e de baixo custo além de favorecer a obtenção de pós com menor tamanho de partículas, de acordo com pesquisas realizadas anteriormente [48].

Para realização das reações, utilizaram-se oxidante e combustível em quantidade estequiométrica e também combustível com 50% e 100% de excesso na solução, conforme descrito na tabela 4.1.

Para a obtenção dos pós $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (representado pelo acrônimo LSCF), foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 Nomenclatura utilizada para as amostras de acordo com a variação de combustível.

Composição oxidante: combustível	Nomenclatura utilizada
Estequiométrico	LSCF 1:1
Combustível 50% excesso	LSCF 1:1,5
Combustível 100% de excesso	LSCF 1:2

Tabela 4.2 Reagentes utilizados para produção das ferritas.

Reagente	Fórmula química	Pureza(%)	Fornecedor
Nitrato de lantânio hexahidratado (III)	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	≥ 99.0	Vetec
Nitrato de estrôncio (II)	$Sr(NO_3)_2$	≥ 98	Dinâmica
Nitrato de cobalto hexahidratado (II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	Cromoline
Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 98	Vetec
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	≥ 99.5	Neon

As proporções de cada componente químico foram definidas através do cálculo da molaridade utilizando a respectiva massa atômica, conforme descrito no Apêndice.

Através do método descrito por Jain [117] e Sousa [13], utilizaram-se proporções dos reagentes oxidantes (nitratos) e redutor (sacarose) com base

nas valências totais dos elementos em que, em módulo, o somatório das valências dos elementos oxidantes, dividido pelo somatório das valências do elemento redutor deve ser igual a 1, conforme Equação (4.1):

$$\theta = \left| \frac{\sum \text{Valências}_{\text{oxidante}}}{\sum \text{Valências}_{\text{combustível}}} \right| = 1 \quad \text{Equação (4.1)}$$

A valência do nitrogênio não foi considerada na reação, pois esse elemento é eliminado em forma de gás na síntese por combustão e, dessa forma, não participa como produto.

Os materiais, separadamente, foram pesados e misturados com água destilada, necessária para dissolução dos reagentes. Em seguida, misturados em um balão de vidro de fundo redondo, conforme Figura 4.2 (a). Para a realização da síntese, o balão foi inserido em uma manta aquecedora no interior de uma capela de exaustão. As Figuras 4.2 (a), (b), (c) e (d) apresentam o passo a passo da realização da síntese.

As soluções das composições LSCF 1:1, 1:1,5 e 1:2 foram formadas após manter a solução a 100°C por 1 hora para evaporação da água e posterior elevação da temperatura para 290°C até que houve a queima completa e formação do pó.

Após a síntese, os pós foram desaglomerados em peneira de malha #200. Houve prévia tentativa de desaglomeração em peneira de malha #325, porém não foi possível a desaglomeração com essa malha. Em seguida, os pós foram calcinados em diferentes temperaturas sendo 800°C, 900°C, 1100°C e 1200 °C para a amostra LSCF 1:1, 800°C, 900°C e 1100°C para LSCF 1:1,5 e 900°C, 1100°C e 1200°C para LSCF 1:2, mantendo o patamar de 1 hora e rampa de aquecimento de 10 °C/minuto. As calcinações foram realizadas em forno do fabricante Sanchis para 800°C, 900°C e 1100°C sendo esta última a temperatura de limite máximo do forno e, em forno Carbolite HTF 17/5 para 1200°C.

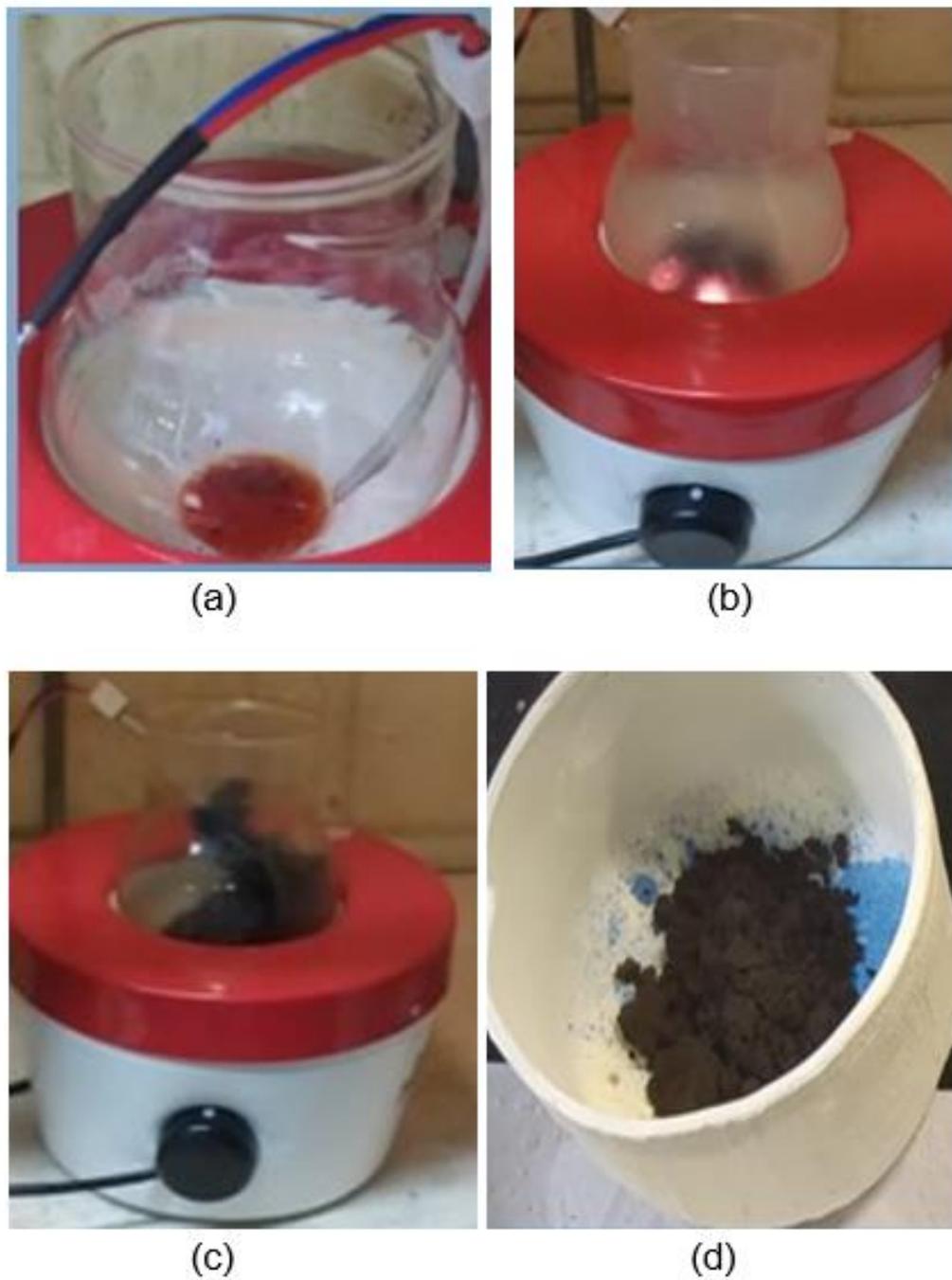


Figura 4.2 Passo a passo da realização da síntese sendo (a) mistura dos reagentes e água destilada (b) momento de ocorrência da combustão (c) pós SCS (d) pó pós SCS macerado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Análise térmica, termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD)

A análise térmica, termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), dos pós obtidos foram realizadas em um analisador térmico Parkin Elmer TGA 4000. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 30-990 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N₂.

4.2.2 Difração de Raios X

A cristalinidade dos pós obtidos (antes e após tratamento térmico), desaglomerados em peneira de malha #200, foi analisada através de difração de raios X (DRX) em que foram identificadas as fases cristalinas presentes em cada amostra. As medidas foram realizadas por um difratômetro de raios X Siemens (BRUKER AXS) D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com radiação Cu K α ($\lambda=1,5406$ Å) e varredura no intervalo angular na faixa de 10 a 70° de 2 θ . As amostras foram analisadas a um intervalo de passo de 0,05° por 1 segundo com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° (grau) e fenda de recepção de 0,6 mm. Para identificação das fases, foi utilizado o programa X'Pert HighScore Plus 2012 versão 3.0.

Além disso, foram identificados os tamanhos médios dos cristalitos dos pós usando a equação de Debye-Scherrer Equação (4.2) [118]. Na equação, β representa a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade determinada em radianos (descrita pelo acrônimo FWHM), D representa o diâmetro dos cristalitos, λ representa o comprimento de onda dos Raios-X (1,5406 Å), h representa o ângulo de Bragg e K (o qual assumimos o valor de 0,9) é um fator de correção que pode variar dependendo da forma dos cristalitos que se presume estar na amostra.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (4.2)}$$

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para identificação da morfologia e tamanho das partículas, os pós foram preparados e analisados através de Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) em um microscópio da marca Thermofischer, modelo Tecnai T20, com tensão aplicada de 200 kV e software TIA para avaliação das imagens captadas. Para realizar o ensaio, os pós foram submetidos a dispersão com álcool isopropílico e agitação ultrassônica (40 kHz) durante 15 minutos. Posteriormente, 1ml da solução foi depositada sobre um porta-amostra de cobre-carbono de #200 mesh.

4.2.4 Caracterização elétrica

Medidas de Corrente Contínua em função da temperatura foram realizadas nos pós LSCF 1:1 e 1:2 utilizando uma fonte de tensão, modelo 237 da marca KEITHLEY® acoplada a um forno da marca INTI, modelo FTK 1100. Para o ensaio, a temperatura foi variada entre 30-500°C. Por meio de diferentes faixas de tensão, a corrente foi determinada. A corrente máxima medida pelo equipamento é de 10 mA. As medidas foram realizadas aumentando a tensão em 2V até que a corrente máxima fosse atingida.

Os pós foram depositados em um anel de alumina com diâmetro interno de 5,07 mm e área de 20,18 mm². Os pós não foram compactados por prensagem antes da realização do ensaio. Como parâmetro, garantiu-se a utilização da mesma quantidade de pó em ambas as amostras para a realização dos ensaios. Para contato com os eletrodos, utilizou-se folha de alumínio. A área do material foi determinada a partir da medida do diâmetro interno do anel de alumina.

Por meio das medidas de corrente e tensão, foi possível calcular, através da lei de Ohm, a Resistência elétrica R (Ω), Equação (4.3), onde V é a tensão (Volts) e I é a corrente medida (Ampère). Também foi possível calcular a resistividade ρ através da Equação (4.4) onde R é a resistência do material (Ω), A é a área de aplicação da medida elétrica, e L é a espessura do material; e a condutividade elétrica do material σ determinada pela Equação (4.5) sendo essa o inverso da resistividade.

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equação (4.3)}$$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad \text{Equação (4.4)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação (4.5)}$$

Após a determinação dos dados supracitados, foi traçada a curva de Arrhenius (Condutividade versus Temperatura) a partir da qual foi possível determinar a energia de ativação (E_a) do material, calculada através da Equação (4.6) em que C_m é a constante do material, T é a temperatura absoluta, e k é a constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{k}^{-1}$).

$$\sigma = \frac{C_m}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Equação (4.6)}$$

4.2.5 Caracterização ótica

O band gap indireto dos materiais produzidos foi determinado pelo método de plotagem de Tauc [119] medindo os espectros de refletância difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), assistido por um espectrofotômetro Shimadzu UV2450PC usando uma esfera de integração ISR-2200 anexa. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente na faixa de 300 a 800 nm. A linha de base no estado sólido foi obtida usando BaSO_4 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Para todos os experimentos, os materiais obtidos foram tratados como pó.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SOBRE OS PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PÓS LSCF

Para determinar a influência da concentração de combustível sobre os processos de decomposição térmica dos pós LSCF, foram realizadas análises termogravimétrica e termodiferencial dos pós LSCF 1:1, 1:1,5 e 1:2. As Figuras 5.1 apresentam o comportamento térmico dos pós $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ através da curva ATG e ATD das composições LSCF 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente, posteriores à síntese sem efeitos de tratamento térmico. O ensaio, realizado na faixa de temperatura entre 30-990°C, mostrou, através da curva de ATG, que houve perda de massa de 10% na composição 1:1, 25% em 1:1,5 e 22% em 1:2. Na análise através da curva ATD, observaram-se várias reações exotérmicas na composição LSCF 1:1, sendo proeminente o pico a 600°C. A composição LSCF 1:1,5 apresentou quatro picos exotérmicos sendo a 100°C, 400°C, 650°C e 900°C, com o pico mais intenso a 400°C. Na composição LSCF 1:2, também foram observadas quatro reações exotérmicas com picos a 100°C, 500°C, 700°C, e 900°C, sendo o pico mais intenso a 500°C.

A perda de massa e os diversos eventos exotérmicos ocorridos em diferentes faixas de temperaturas são devidos, possivelmente, à eliminação de umidade dos pós, à decomposição dos nitratos e parcela de sacarose presente por combustão incompleta, e queima parcial do oxigênio presente na estrutura da perovskita devido à criação de vacâncias com a adição de estrôncio na posição A.

A curva ATG dos pós sintetizados mostraram uma perda de massa significativamente maior nas amostras 1:1,5 e 1:2, porque o excesso de redutores contribui para a formação de mais calor e a liberação de mais gases que não são adequadamente dissipados, resultando em um aumento no tamanho do cristalito, conforme demonstrado por Tarragó e colaboradores [48].

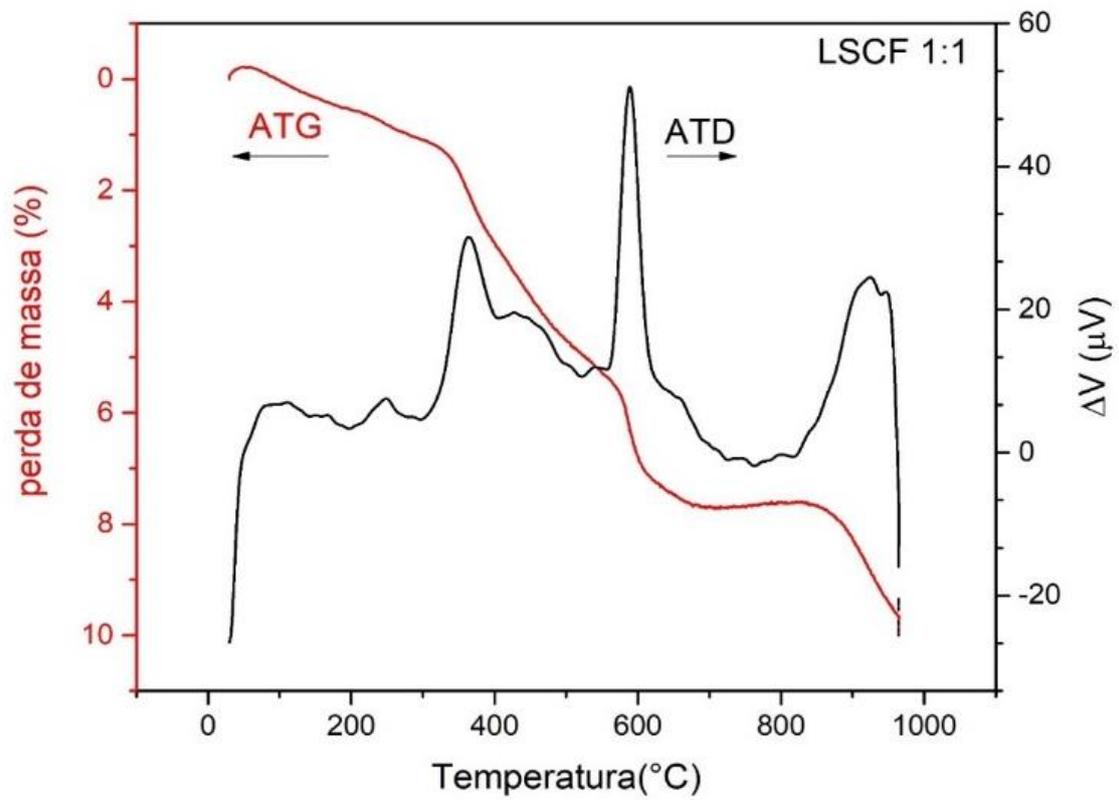


Figura 5.1 Curvas de ATG e ATD do pó LSCF 1:1.

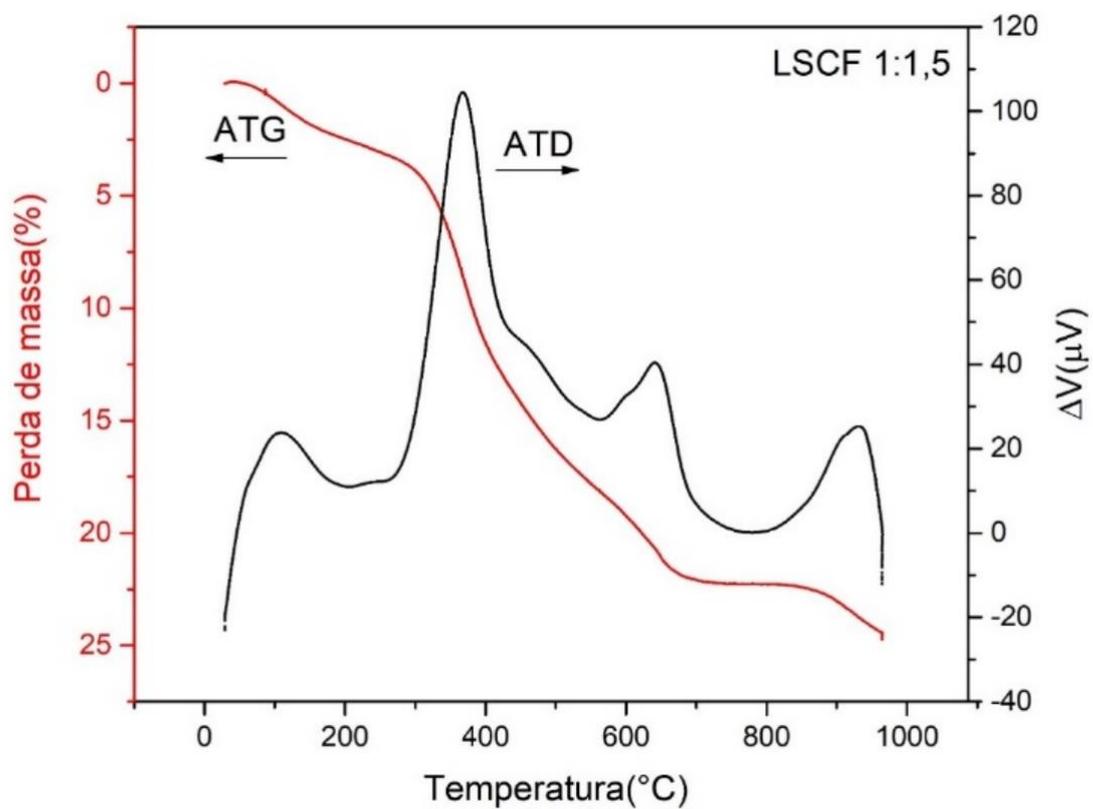


Figura 5.2 Curvas de ATG e ATD do pó LSCF 1:1,5 .

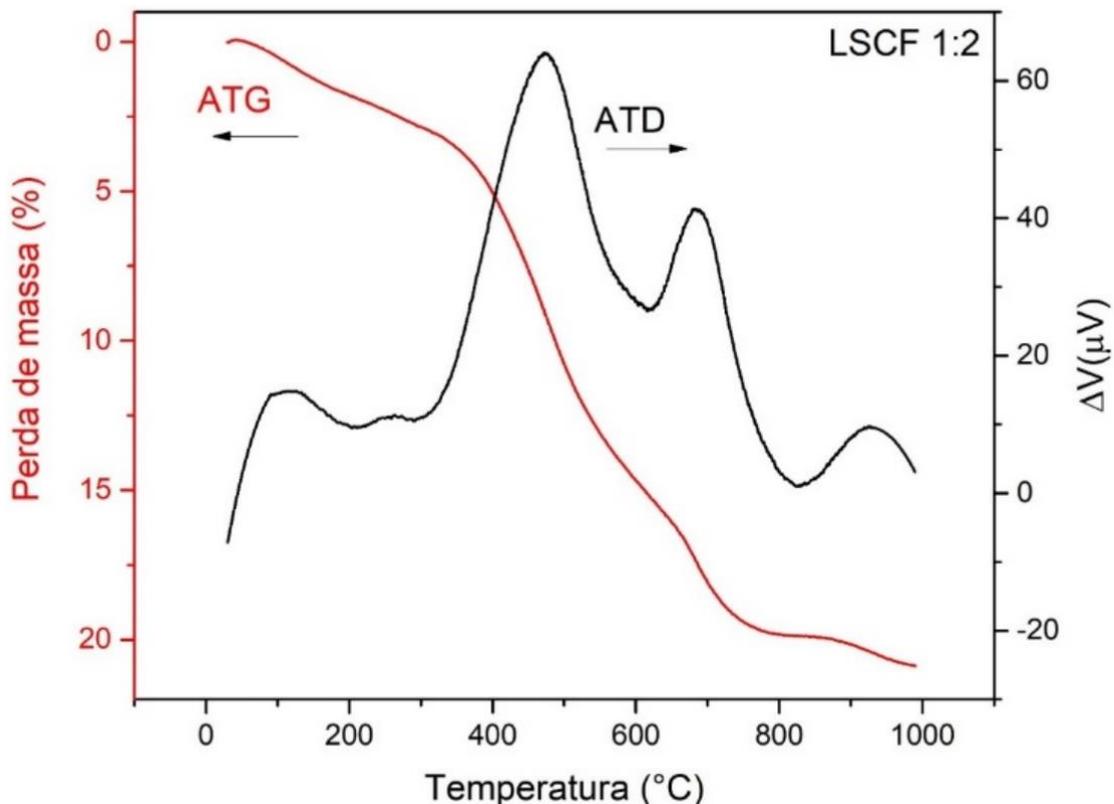


Figura 5.3. Curvas de ATG e ATD do pó LSCF 1:2.

As perdas de massa obtidas pela análise ATG, podem ser explicadas e comprovadas com o auxílio das análises de difração de raios-X (DRX), descritas nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6. Ao observar que a amostra 1:1,5 obteve um maior percentual de perda de massa que 1:2, constatou-se que esse resultado está atrelado à presença de SrCO_3 em 1:1,5 o qual degradou-se entre 800°C e 900°C nessa composição. Em 1:2 o SrCO_3 não estava presente, o que permite entender que 1:1,5 tinha, de fato, uma maior quantidade de fases secundárias.

A presença dos picos exotérmicos a 900 °C, também pode ser explicado comparando os resultados obtidos por ATD com os resultados de DRX. Pela técnica de DRX, observa-se que o Co_3O_4 se formou em todas as composições durante a síntese, mas foi degradando-se gradativamente com o aumento da temperatura. Conforme demonstrado na literatura [120,121], a faixa de 900°C é a temperatura da degradação do Co_3O_4 . Isso explica o surgimento dos picos exotérmicos da curva ATD a 900°C.

Pela análise das curvas ATD, observou-se que há semelhança nas temperaturas de ocorrência das reações exotérmicas das composições. A primeira reação, que ocorre na faixa de 100°C é devido possivelmente à eliminação de umidade presente nas amostras. Observou-se também um comportamento distinto que ocorre apenas na composição 1:1 entre 250°C e 350°C sendo, possivelmente, responsável pela decomposição de nitratos que continuavam presentes nessa amostra mesmo após a SCS e que já haviam se decomposto nas demais composições. Entre 350°C e 650°C, observaram-se diversos picos exotérmicos menores para 1:1 e um único e intenso pico nas demais composições. Esse intervalo representa a formação da fase cristalina LSCF, eliminação de gases como o CO₂ [13] e decomposição de C₁₂H₂₂O₁₁ [15,48]. Entre 350°C e 650°C, a perda em massa foi de 6% em 1:1, 14% em 1:1,5 e 13% em 1:2.

A amostra 1:2 ainda apresentou um pico exotérmico em 700°C representando a decomposição do elemento Nitrato de Estrôncio [122].

Stevenson e colaboradores [4] em um estudo sobre as propriedades eletroquímicas das perovskitas de condução mista do tipo La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca) preparadas através da SCS, descreveu, através de análise ATG sob atmosfera de ar, que para a estrutura La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} a magnitude da perda de oxigênio durante o aquecimento é altamente dependente da composição e tende a aumentar com o aumento do teor de estrôncio no sítio A. Para uma estrutura com 40% de estrôncio, observou-se significativa perda de massa entre 600-1200°C.

Biswas [18] em um estudo de preparação do sistema LaNiO₃ por síntese de combustão em solução utilizando a sacarose como combustível, relatou que o pico exotérmico elevado na faixa de temperaturas de 500°C, estaria atrelado à combustão lenta do elemento carbono presente no combustível.

Tai e colaboradores [8] demonstraram que para um sistema LSCF com 40% de estrôncio na posição A, houve perda de 0,12 mols de oxigênio da estrutura a 1000°C e significativa perda de massa acima de 600°C. Comportamento semelhante foi observado neste trabalho. Logo, pode ser

inferido que os processos exotérmicos ocorridos nessa faixa de temperatura também são influenciados pela perda de oxigênio em altas temperaturas.

Conceição e colaboradores [15], obtiveram $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ por SCS utilizando sacarose em proporção 1:2. As curvas ATG e ATD, demonstraram que houve perda de massa de aproximadamente 22% e pico intenso exotérmico a 370°C , respectivamente, indicando a decomposição da $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ que ainda se mostrava presente após a síntese devido à combustão incompleta. Considerando os parâmetros do presente estudo serem mesmo combustível e mesmo método de síntese, os mesmos 22% de perda de massa foram encontrados no presente estudo para a amostra LSCF 1:2.

5.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SOBRE A CRISTALINIDADE

Os difratogramas de raios X das composições 1:1, 1:1,5 e 1:2, estão representados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente. Logo após a síntese dos pós, foi possível identificar o início de formação da fase $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ além da presença de Co_3O_4 na amostra 1:1. Já na amostra 1:1,5 observou-se característica amorfa com a presença de picos aleatórios indicando a presença de SrCO_3 , Co_3O_4 e início de formação de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$. Por outro lado, a amostra 1:2 apresentou apenas picos de difração de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ conforme ficha JCPDS 76-1375.

Todas as composições foram calcinadas sendo: 1:1 a 800, 900, 1100 e 1200°C , 1:1,5 a 800,900 e 1100°C , e 1:2 a 900, 1100 e 1200°C . A composição 1:1,5 apresentou as mesmas fases secundárias que LSCF 1:1 e 1:2. Por meio desses resultados, optou-se por não realizar calcinação a 1200°C nessa amostra e dar ênfase às análises das amostras 1:1 e 1:2. Já a amostra 1:2 como obtida, apresentou a fase $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Este elemento degrada-se em temperaturas elevadas o que implicou em optar por elevar a temperatura inicial de calcinação para 900°C .

Nas composições LSCF 1:1 e 1:1,5, a fase Co_3O_4 apresentou picos mais intensos que em 1:2. A intensidade dos picos foi decrescendo conforme o aumento da temperatura de calcinação.

A composição 1:1,5 também apresentou picos de SrCO_3 . O carbonato de estrôncio degradou-se e não estava mais presente quando realizada a calcinação a 900°C , temperatura um pouco abaixo do descrito na literatura para a degradação desse carbonato (1098°C) [123].

A realização de calcinação a 900°C na composição 1:2 foi necessária para a eliminação total do $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, o qual se decompôs com a elevação da temperatura. Isso ocorreu porque a temperatura de decomposição do $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ não foi atingida durante a SCS que, de acordo com Culas [122], é de $918,3\text{K}$ ($645,15^\circ\text{C}$). O excesso de combustível adicionado na reação gerou uma grande quantidade de gases que impediram a elevação da temperatura na reação, não atingindo a temperatura de decomposição [48,124]. Após calcinar a 900°C , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ não estava mais presente e 1:2 passou a apresentar, além da fase LSCF com estrutura romboédrica, conforme a ficha JCPDS 48-0124, uma fase de Co_3O_4 com estrutura cúbica, conforme ficha JCPDS 74-2120. Com o aumento da temperatura para 1100°C , as fases LSCF e Co_3O_4 continuaram a ser observadas, mas os picos de intensidade da fase Co_3O_4 eram menores.

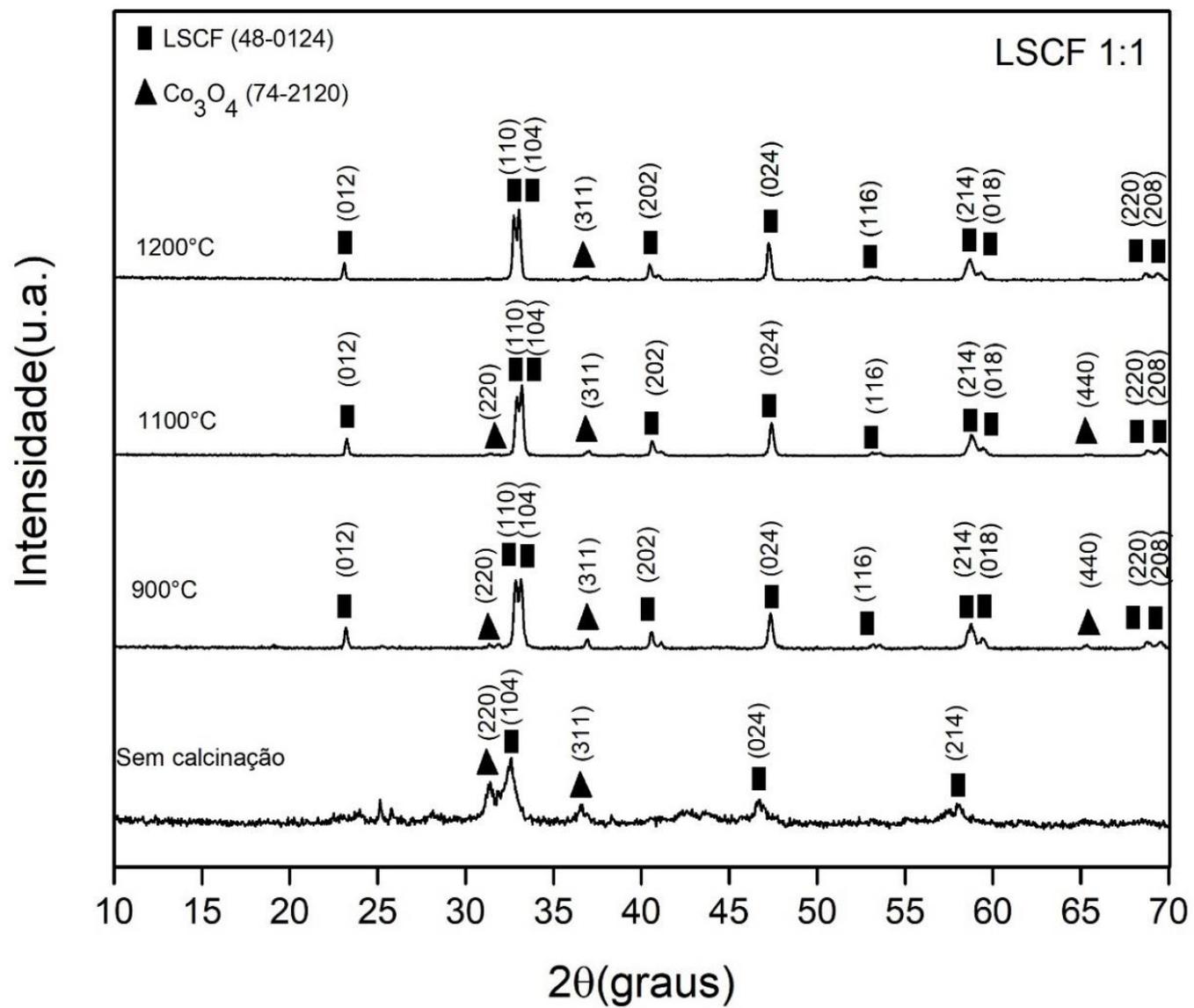


Figura 5.4 Difratogramas de Raios-X da composição 1:1.

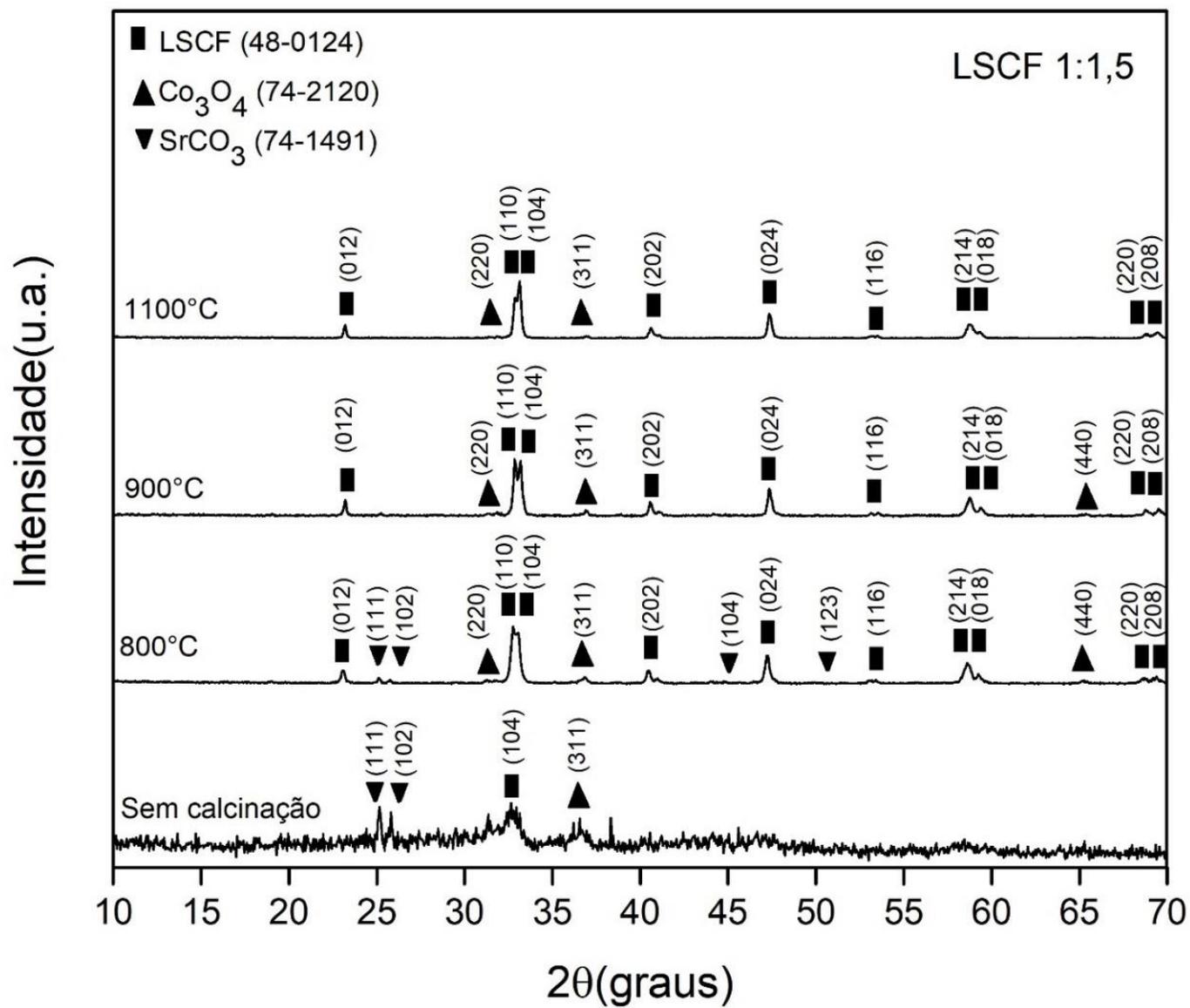


Figura 5.5 Difratoformas de Raios-X da composição 1:1,5.

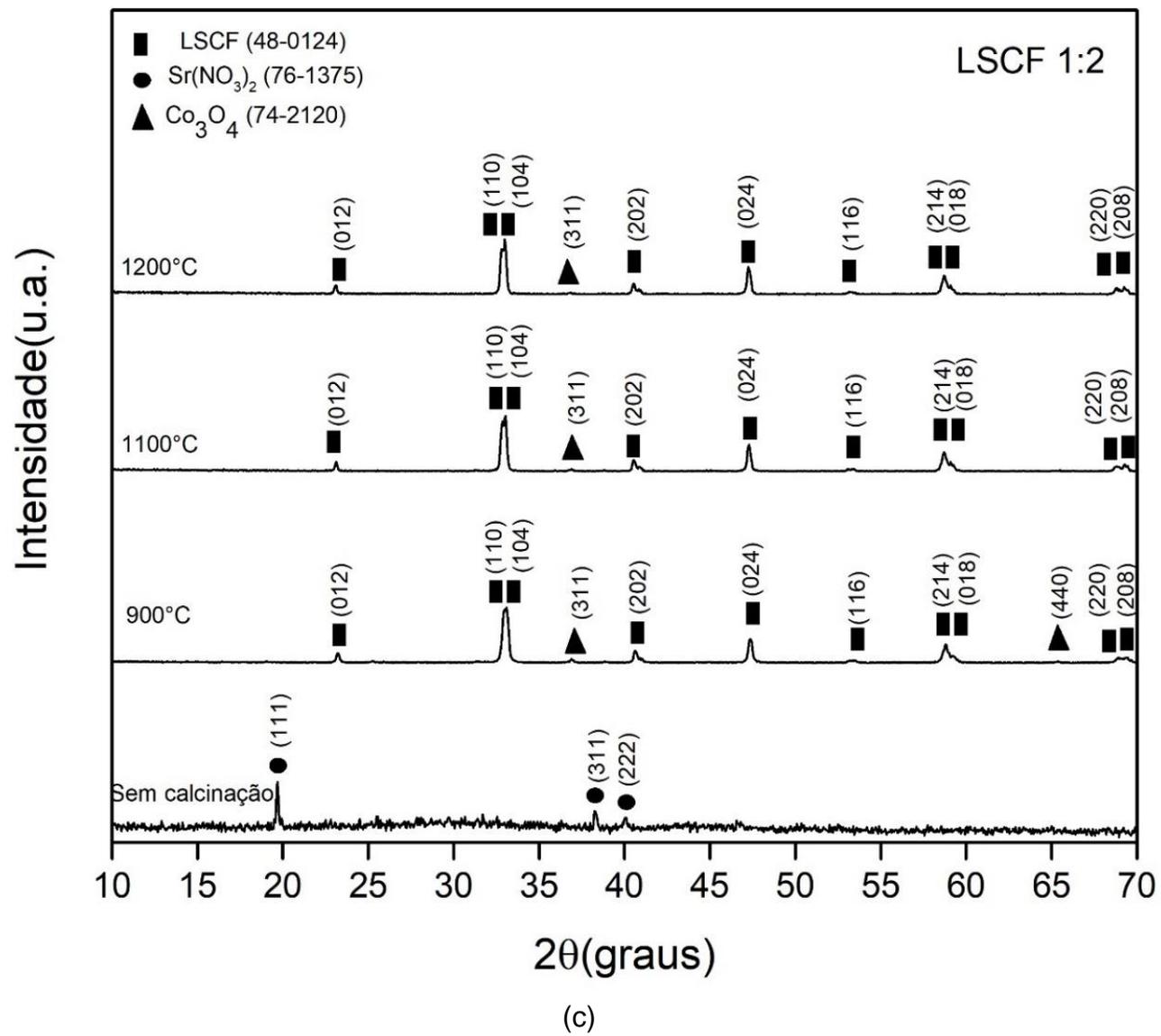


Figura 5.6. Difratoogramas de Raios-X da composição 1:2.

Observa-se que o Co_3O_4 permaneceu após calcinação a 1200°C nas composições 1:1 e 1:2. No entanto, a intensidade do pico de Co_3O_4 na composição 1:2 é menor, indicando que a composição 1:2 apresentou a fase LSCF com maior pureza do que em 1:1.

A Figura 5.7 (a) apresenta a ampliação dos picos de difração de maior intensidade de 1:1 e 1:2 após calcinação a 1200°C . Quanto maior a temperatura, menor a largura do pico de difração de maior intensidade, indicando maior cristalinidade nas amostras. Observou-se que os picos de 1:2 são mais estreitos que a composição 1:1, indicando que 1:2 é mais cristalino que 1:1.

A intensidade do pico Co_3O_4 em 1:1 e 1:2 a 1200°C também foi amplificada com o intuito de observar os efeitos do teor de combustível nas amostras. O aumento no teor de combustível tendeu a reduzir a intensidade do pico relacionado à presença de óxido de cobalto, conforme mostrado na Figura 5.7 (b).

A composição 1:1,5 não foi incluída no comparativo das Figuras 5.7(a) e (b), pois não foi realizada calcinação a 1200°C dessa composição.

Pela equação de Debye-Scherrer. (4.2) [118], o tamanho do cristalito médio dos pós foi calculado a partir de todos os picos de difração da fase LSCF, conforme especificado em Tabela 5.1. De acordo com os resultados, o aumento da temperatura de tratamento térmico nas composições 1:1, 1:1,5 e 1:2 não alterou significativamente o tamanho do cristalito. Por outro lado, o aumento na concentração de combustível tendeu a aumentar o tamanho dos cristalitos. O teor de combustível teve mais influência no tamanho dos cristalitos do que a temperatura de calcinação. Esse comportamento também foi observado por outros autores usando o mesmo método de síntese para obter outros componentes, como a mayenita [125].

Além da variação da proporção e temperatura de calcinação entre combustível e oxidante, outros fatores determinam o tamanho do cristalito. Na literatura, vários resultados diferentes são encontrados dependendo dos parâmetros usados.

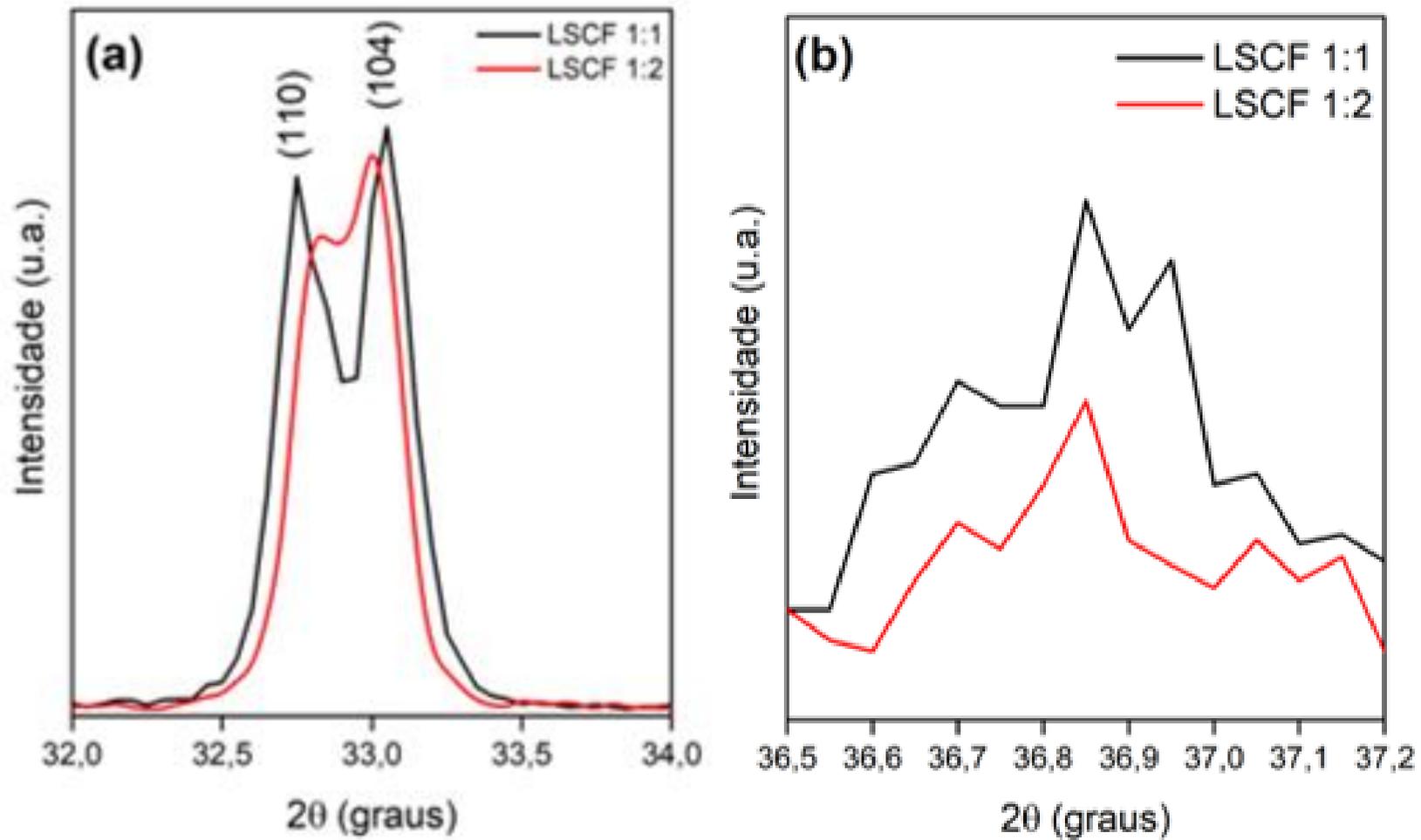


Figura 5.7. Análise de DRX das amostras 1:1(1200°C) e 1:2(1200°C) apresentando (a) magnificação dos picos mais intensos e (b) picos de CO_3O_4 .

No trabalho realizado por Chanquía e colaboradores [57], ferritas também foram sintetizadas por SCS usando glicina como combustível, além de nitrato de amônio. As ferritas foram sintetizadas e calcinadas em várias temperaturas por um período de 6 horas e apresentaram tamanho de cristalitos de 32,7 nm a 700 °C e 45,3 nm a 800 °C, sendo esses, valores semelhantes aos descritos neste trabalho. Em outros trabalhos, o tamanho do cristalito determinado por Métodos Williamson-Hall e Scherrer, do LSCF sintetizado por SCS usando sacarose e outros combustíveis, era menores que 20 nm.

Conceição e colaboradores [15], na síntese de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ por SCS com sacarose na proporção 1:2 apresentaram tamanho de cristalito de 19,7 nm após calcinação a 750°C/10 horas. O mesmo tamanho de cristalito foi obtido por Jamale e colaboradores [14] com sintetização dos pós $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ por SCS usando glicina como combustível e posterior calcinação a 650°C/5 horas com a mesma proporção de oxidante/redutor (1:2). Dos dois estudos, deve-se levar em conta que não é possível fazer uma comparação direta de resultados, pois Conceição [15] usou dopantes e quantidades diferentes aos usados neste trabalho, e Jamale [14] utilizou um combustível diferente de sacarose. Ambos calcinaram os materiais por tempo muito superior e temperaturas muito inferiores ao descrito no presente estudo, e a cristalinidade é diretamente afetada por esses parâmetros.

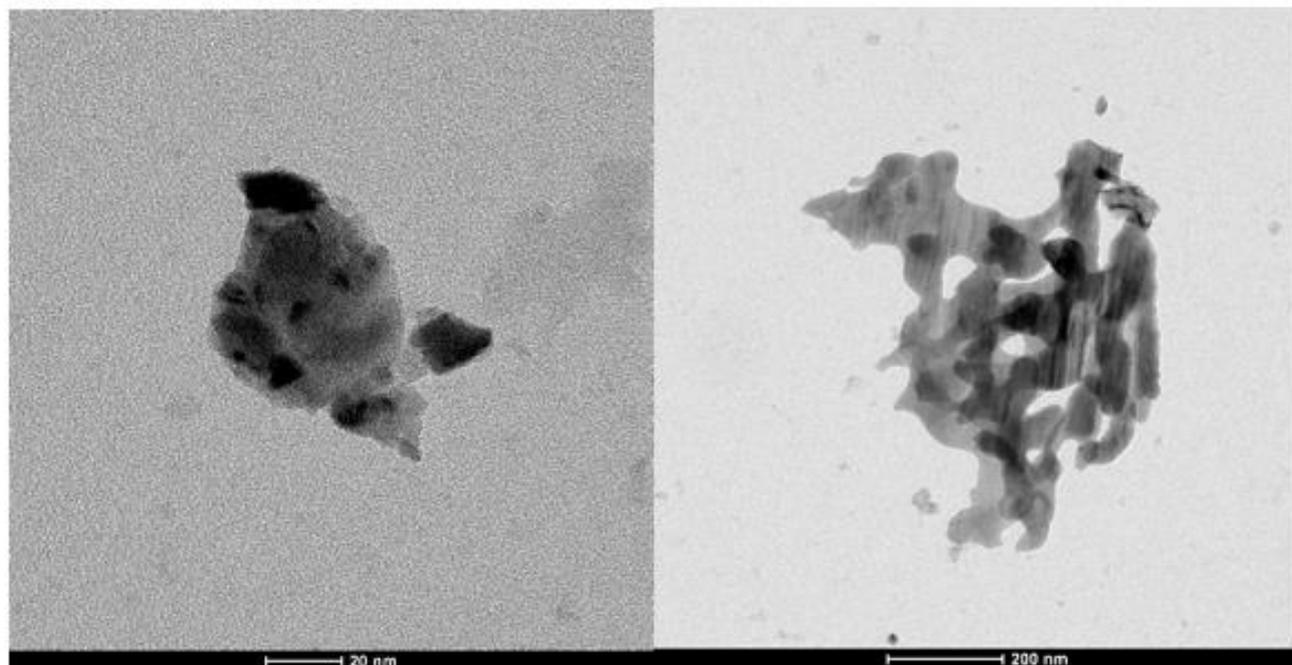
Observando as composições apresentadas, a composição 1:1,5 mostrou difratograma de raios-X e termogravimetria muito semelhantes às demais composições e, em virtude disso, entendeu-se que LSCF 1:1,5 não apresentou em nenhum momento vantagens em relação às outras composições. Por isso, optou-se por seguir realizando análises apenas com as amostras LSCF 1:1 e 1:2. Além disso, como as amostras calcinadas a 1200°C apresentaram maior pureza, a ênfase foi dada mais detalhadamente na caracterização das amostras calcinadas a essa temperatura.

Tabela 5.1. Tamanho médio de cristalito dos pós após tratamento térmico por 1 hora.

Composição (oxidante:redutor)	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tamanho médio de Cristalito (nm)
1:1	800	35
1:1	900	40
1:1	1100	38
1:1	1200	37
1:1,5	800	33
1:1,5	900	37
1:1,5	1100	33
1:2	900	45
1:2	1100	41
1:2	1200	42

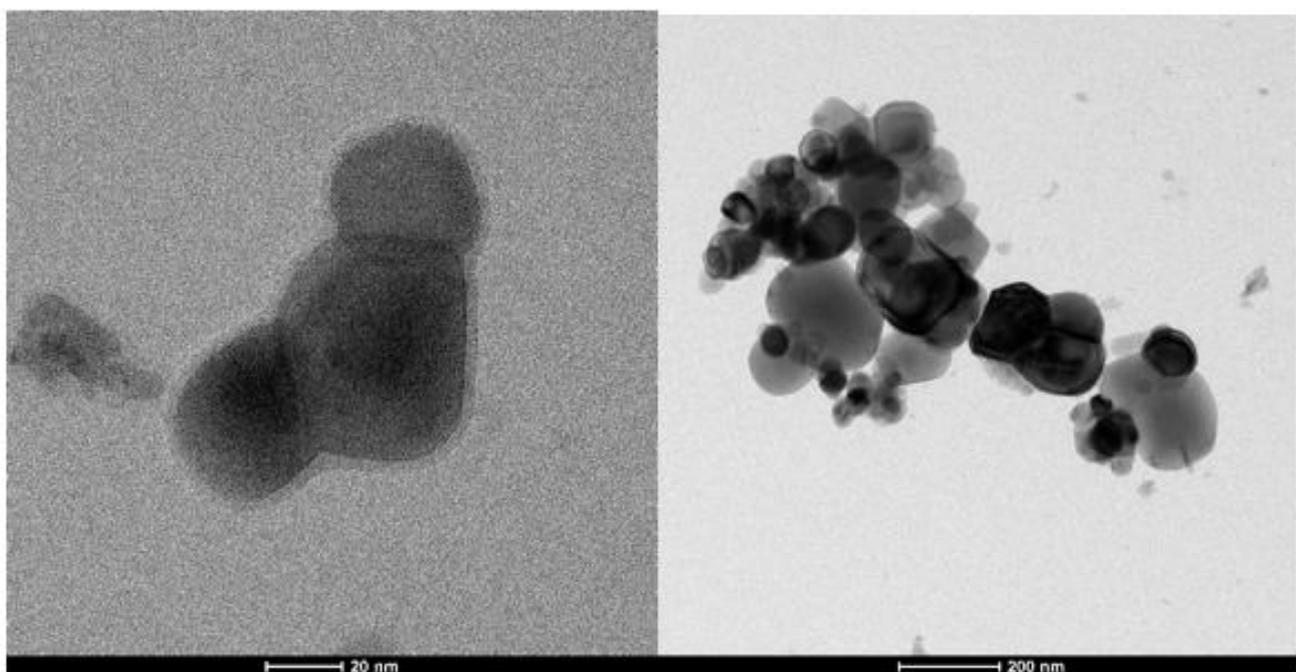
5.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos pós LSCF calcinados a 1200°C, Figura 5.8, pode-se observar que a SCS favorece a obtenção de nanopartículas, medindo abaixo de 20 nm. Além disso, aumentando a quantidade de combustível (LSCF 1:2), o tamanho médio das partículas tende a aumentar, Figura 5.8 (c) e (d), com morfologia bem definida predominando a formação de pequenas esferas. Nessas amostras, a ocorrência de coalescência que pode representar o início de sinterização também é observada. Por outro lado, a amostra 1:1 mostrou aglomerados de partículas que dificultaram a identificação da morfologia da partícula. Esse comportamento distinto pode ser atribuído ao fato de haver um maior aprisionamento de gases na solução precursora da amostra 1:2, causada pelo excesso de combustível na solução, o que a tornou mais viscosa. Além disso, o excesso de combustível tende a formar uma camada mais porosa na estrutura, o que também pode ter implicações nas propriedades optoeletrônicas. Segundo Tarragó e colaboradores [48], o uso de sacarose torna a solução mais viscosa, promovendo a retenção de gases que delineavam a morfologia dos agregados.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 5.8. Micrografia obtida por MET dos pós LSCF calcinados a 1200°C sendo (a) e (b) LSCF 1:1 e (c) e (d) LSCF 1:2.

Ao observar o tamanho médio dos cristalitos apresentados pela Tabela 5.1 e tamanho de partícula apresentado pela Figura 5.4, para a composição LSCF 1:2 observa-se que o tamanho da partícula, de aproximadamente 30 nm, está aproximadamente igual ou um pouco menor que o tamanho médio do cristalito (42 nm). Ampliando LSCF 1:1, pode-se inferir que o tamanho da partícula também apresentou aproximadamente igual ao tamanho do cristalito de 37 nm.

5.4 INFLUÊNCIA DO TEOR DE COMBUSTÍVEL SOBRE AS PROPRIEDADES ÓTICAS

Os espectros de refletância difusa das amostras LSCF 1:1 e LSCF 1:2, mostrados na Figura 5.9, revelam que ambas as amostras apresentam comportamento fotofísico semelhante, do ponto de vista da resposta à refletância difusa, sendo significativamente transparente em comprimentos de onda acima 600 nm. Até 550 nm, ambas as amostras apresentam absorção intensa de luz e estabilizam sua absorção de luz em comprimentos de onda inferiores a 400 nm.

Por outro lado, de acordo com as Figura 5.10 (a), e (b), os *band gaps* indiretos, determinados pelos gráficos de Tauc, permitiram encontrar uma certa diferença entre os *band gaps*. LSCF 1:1 mostrou um *band gap* de 1,51 eV enquanto o *band gap* da amostra LSCF 1:2 foi 1,47 eV. Pode-se observar uma redução no *band gap* com o aumento do teor de combustível. Este resultado pode ser explicado pelo aumento no tamanho do cristalito, como foi demonstrado por outros pesquisadores [125,126,127], que a diminuição no tamanho do cristalito tende a aumentar o *band gap*, devido ao aprimoramento de efeito de confinamento quântico na escala nanométrica.

Em estudo desenvolvido por Lópes e colaboradores [61], $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ foram sintetizados por rota sol-gel. Foram encontrados tamanho de cristalito e *band gap* de 29 nm e 1,9 eV, respectivamente para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e 31nm e 3,2 eV, respectivamente para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$. É pontuado pelos autores que a diferença observada nos *band gaps* encontrados, está atrelada à diminuição na razão Co/Fe na

estrutura da perovskita em $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, sendo possível enfatizar, através desse estudo, o efeito condutor do cobalto na estrutura, conforme descrito neste trabalho.

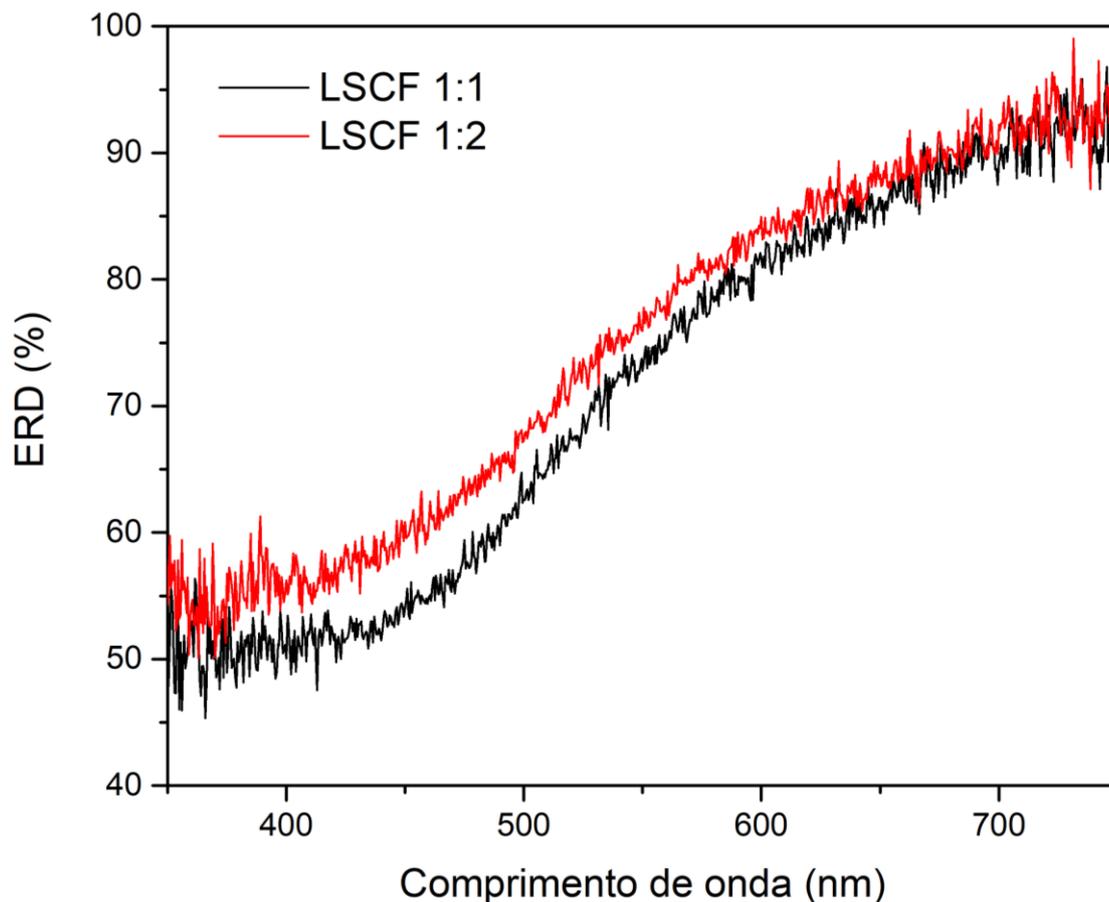


Figura 5.9. Espectro de refletância difusa dos pós 1:1 e 1:2 calcinados a 1200°C.

Em outro estudo, Ali e colaboradores [58] sintetizaram $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ por combustão glicina-nitrato em composição 1:3 e realizaram posterior calcinação a 1000 °C por 5 h. Foram encontrados *band gap* de 2,15 eV e tamanho de cristalito de 30,7 nm, observando que, em comparação aos resultados encontrados neste estudo, o *band gap* encontrado também é influenciado pelo tipo e teor de combustível utilizado.

Observa-se que o presente estudo apresentou resultados muito satisfatórios com *band gaps* menores em relação aos descritos na literatura, levando em consideração as particularidades de cada estudo.

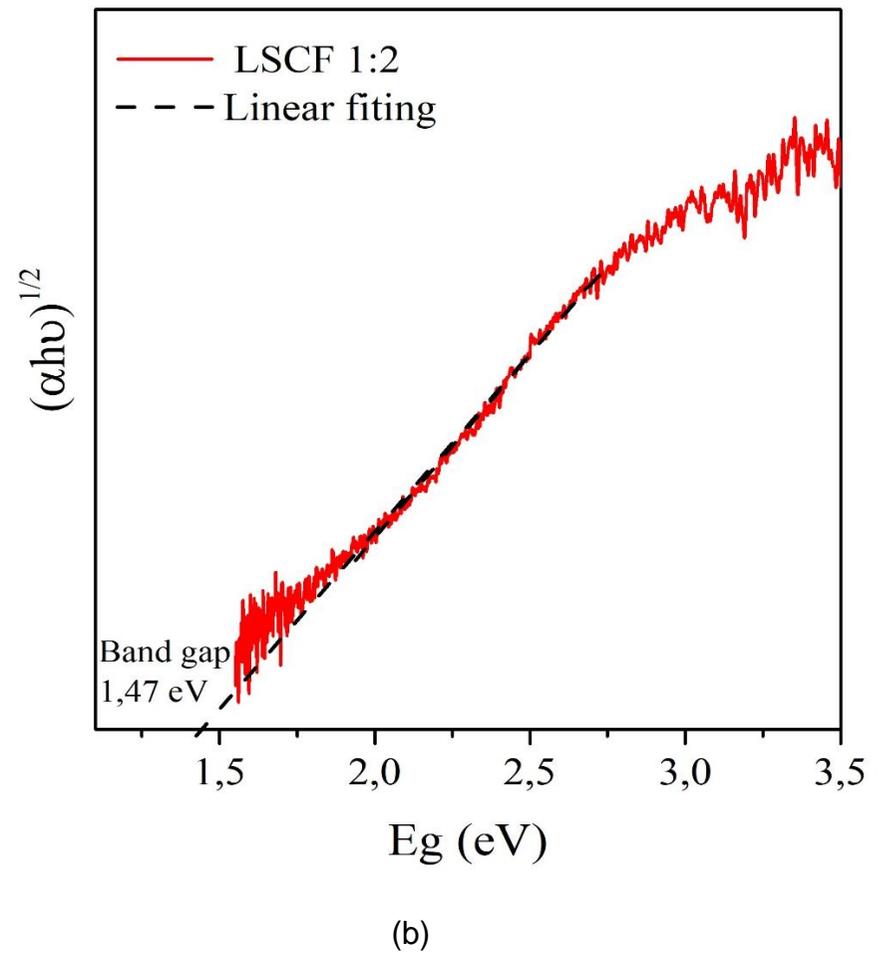
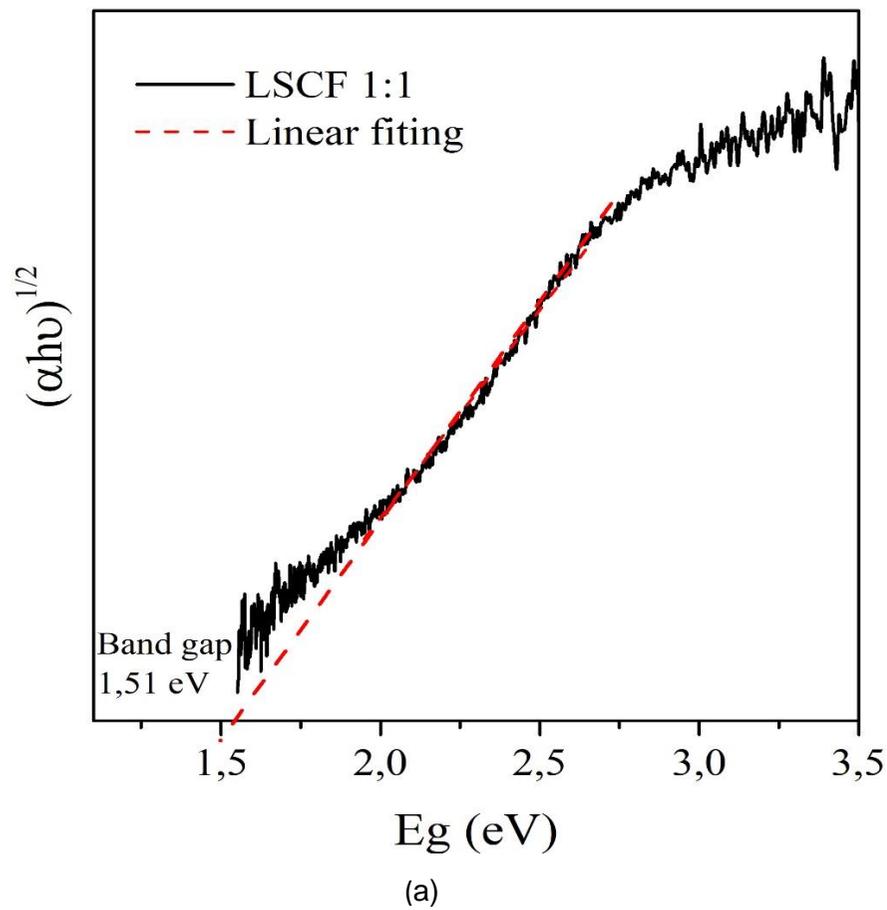


Figura 5.10. Gráfico de Tauc para energias indiretas de *band gap* do LSCF sintetizado com diferentes quantidades de combustível (a) 1:1 e (b) 1:2 calcinados a 1200°C.

5.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SOBRE A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, ENERGIA DE ATIVAÇÃO E *BAND GAP*

Através de medições de corrente elétrica e tensão em modo de corrente contínua em função da temperatura realizada nas amostras LSCF 1:1 e 1:2 calcinados a 1200°C, as curvas de condutividade versus temperatura e o gráfico de Arrhenius foi obtido, apresentado nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente.

A partir dos resultados, pode-se observar que a composição 1:2 apresenta maior condutividade em comparação com a composição 1:1. Como mostrado na Figura 5.11 e Tabela 5.12, a condutividade da composição 1:2 tende a aumentar acima de 300°C, atingindo uma condutividade de $11,4 \times 10^{-4}$ S/cm a 500°C. Por outro lado, a composição 1:1 permaneceu com a condutividade constantemente próxima de 0 S/cm até 300°C, acima desta temperatura o valor da condutividade começou a aumentar, atingindo $2,61 \times 10^{-4}$ S/cm a 500°C, com valor quase cinco vezes menor que o valor observado para a outra amostra.

É importante considerar que o material analisado era um pó levemente compactado em um porta-amostras, ou seja, com baixa densificação, o que implica a presença de poros e ar que conduzem a um aumento nos valores de resistividade. Portanto, os valores aqui apresentados devem ser comparados com materiais analisados nas mesmas condições de preparação de amostra. As curvas de condutividade de Arrhenius foram baseadas nas medidas elétricas mostradas em Tabela 5.2 com aplicação de 6 V para 1:1 e 4 V para 1:2.

Em relação a outros valores de energia de ativação encontrados na literatura, é difícil realizar uma comparação direta dos resultados para este material, uma vez que a proporção de dopagem utilizada é diretamente influenciada pelas propriedades dos portadores de carga da perovskita. O método de síntese escolhido bem como o tipo de combustível utilizado, também influenciam nos resultados desde o tempo e temperatura para obtenção do pó. Além disso, a temperatura e o tempo de síntese influenciam na cristalinidade do material.

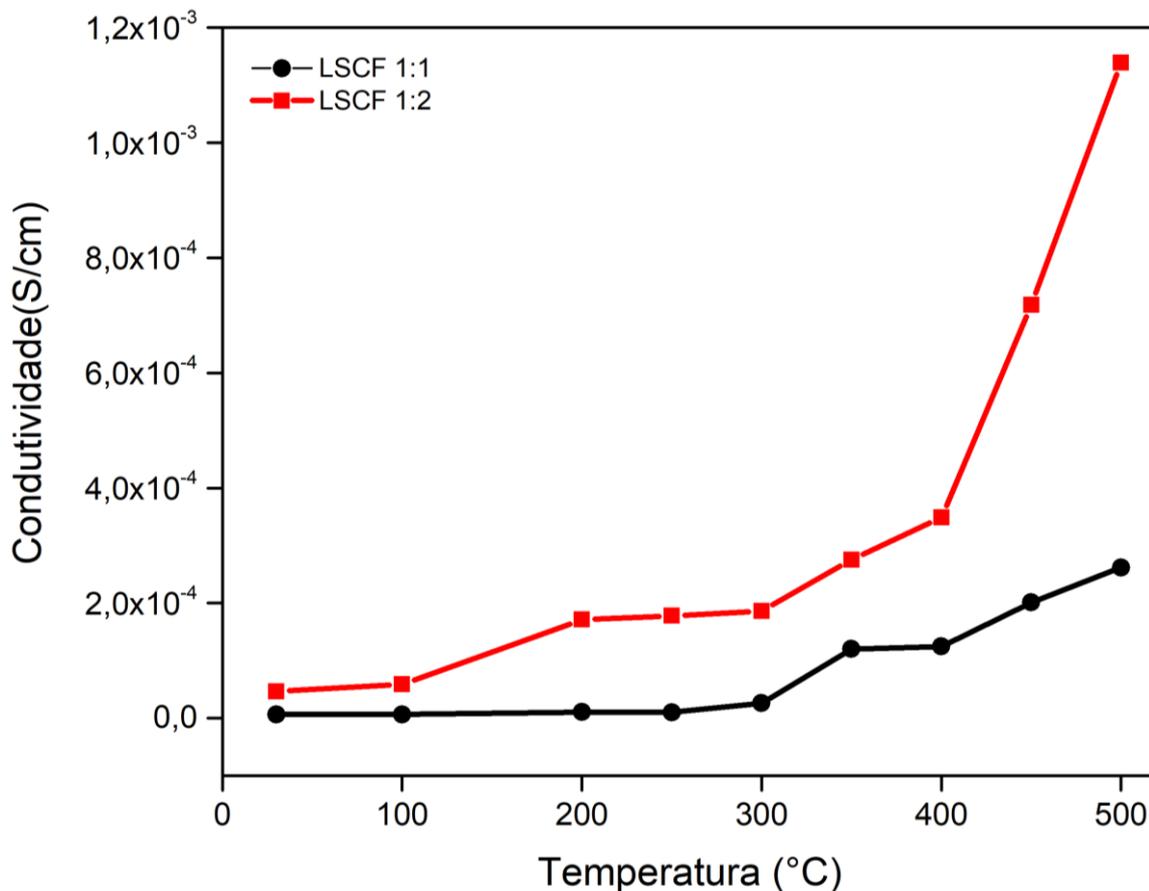


Figura 5.11. Curva de condutividade versus temperatura dos pós 1:1 e 1:2 calcinados a 1200°C.

É o caso do estudo realizado por Conceição e colaboradores [15] que sintetizaram $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ por SCS com sacarose e ureia em proporção 1:2. Posteriormente, as amostras foram prensadas a 280Mpa e sinterizadas em temperaturas que variaram entre 950°C e 1100°C. Através desses parâmetros, para as amostras sintetizadas com sacarose, foram obtidos valores de energia de ativação que variaram entre 0,163 e 1,026 eV para 950°C e 1100°C, respectivamente. Utilizando ureia, a energia variou entre 0,177 eV e 1,342 eV para a mesma faixa de variação de temperatura de sinterização. A composição LSCF 1:2 do presente estudo, mesmo sem efeitos de prensagem, apresentou energia de ativação 0,13 eV apresentando-se mais condutor que o apresentado por Conceição [15], inferindo-se que o maior teor de cobalto da composição do presente trabalho, apresenta resultados muito vantajosos para os mecanismos de condutividade.

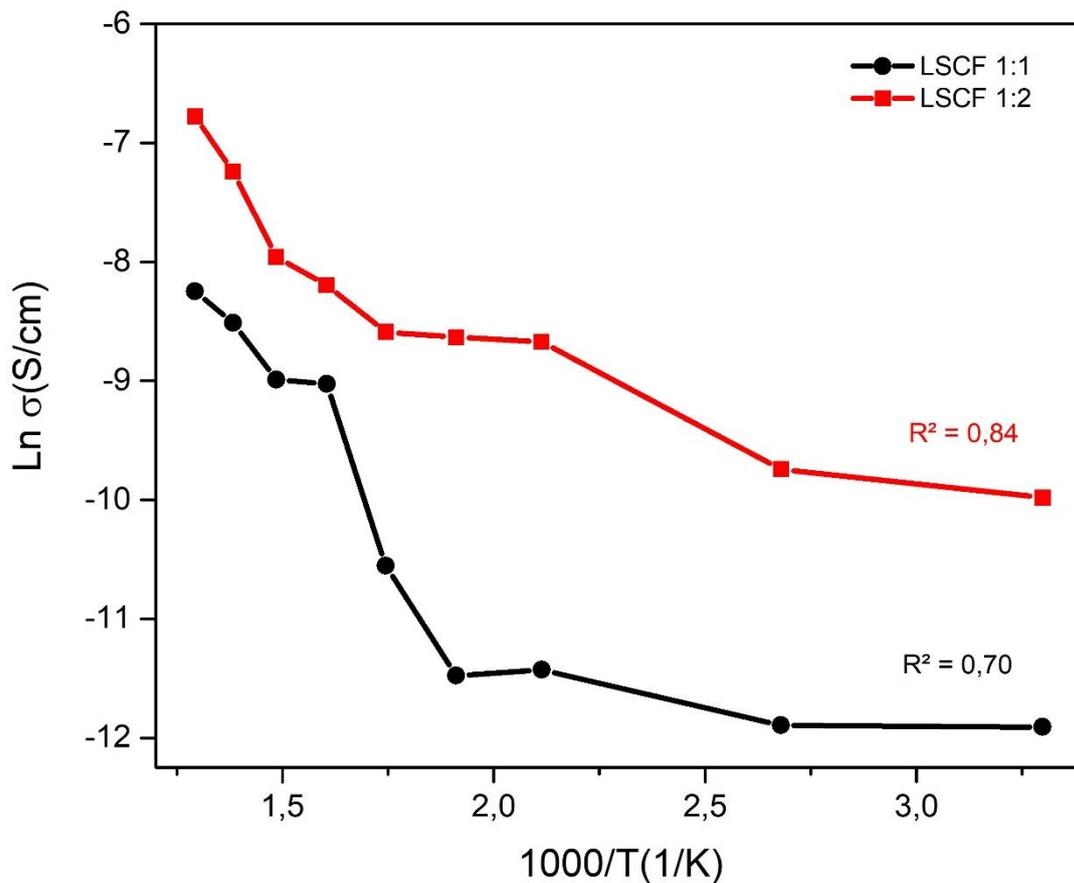


Figura 5.12. Gráfico de condutividade de Arrhenius dos pós 1:1 e 1:2 mostrando o logaritmo da condutividade como uma função do inverso da temperatura.

Tabela 5.2. Condutividade e energia de ativação dos pós de LSCF calcinados a 1200°C.

Composição (oxidante:redutor)	Condutividade a 30°C (S/cm)	Condutividade a 500°C (S/cm)	Energia de ativação (eV)
1:1	$0,0672 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	0,15
1:2	$0,4630 \times 10^{-4}$	$11,4 \times 10^{-4}$	0,13

Também pode ser observado que uma maior energia de ativação é observada para o material menos condutor, que está de acordo com a condutividade determinada pela equação de Arrhenius, Equação (4.6). Os valores de energia de ativação indicam que o mecanismo de reação de redução de oxigênio está relacionado à transferência de carga e processos de difusão

[128]. Portanto, quanto menor o valor da energia de ativação, maior será a probabilidade de condução elétrica.

Existem muitas razões que podem explicar a ocorrência de aumento de condutividade. Um dos mais relevantes é que os pequenos polarons prevalecem com um aumento da condutividade à medida que sua mobilidade é termicamente ativada. Isto é atribuído a um aumento substancial da perda de oxigênio induzida termicamente, diminuindo não apenas a concentração, mas também a mobilidade eletrônica dos transportadores em altas temperaturas [15]. Além disso, os íons Co no sítio B parecem ter uma energia de ligação menor com o oxigênio do que os íons Fe, devido ao maior grau de deficiência de oxigênio em perovskitas LSCF com alto teor de Co. A substituição de Fe por Co altera não apenas a estrutura cristalina, mas também a configuração do orbital dos elétrons de valência. Além disso, o aumento na condutividade também pode resultar do tipo de portadores de carga e sua densidade [8].

Uma correlação entre tamanho do cristalito, condutividade e *band gap* dos pós 1:1 e 1:2 calcinados a 1200°C foi realizada como mostrado na Figura 5.13. Essa correlação revela que o excesso de combustível aumenta o tamanho do cristalito e a condutividade e reduz o *band gap*, enfatizando que há uma influência significativa do conteúdo de combustível utilizado na SCS nas propriedades anteriormente discutidas.

No trabalho realizado por Hung e colaboradores [129] foi demonstrado que a perovskita LSCF com menor tamanho do cristalito apresentou maior energia de ativação. Esses autores atribuíram esse efeito às vacâncias de oxigênio, que tendem a aumentar a mobilidade de transportadores entre o cátion do sítio B e o íon oxigênio. Isto é corroborado pelos resultados deste estudo uma vez que a amostra 1:2 tem um tamanho de cristalito maior, menor energia de ativação e *band gap*.

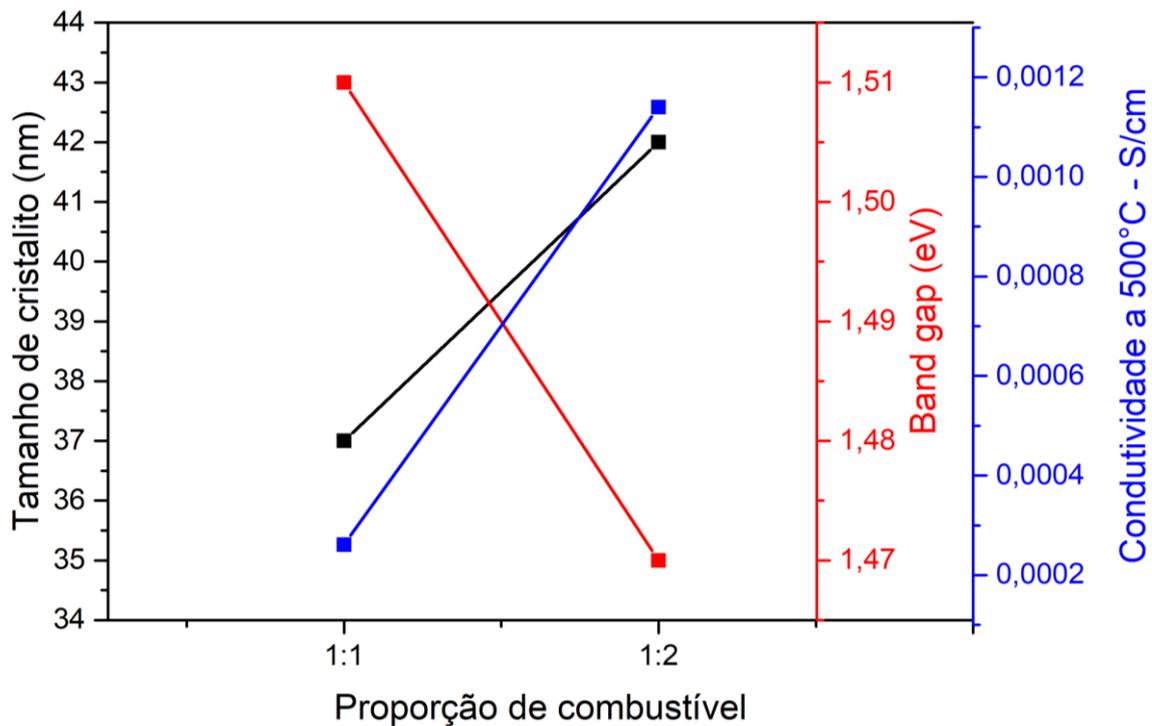


Figura 5.13. Correlação entre tamanho de Cristalito, condutividade elétrica a 500°C, e *band gap* óptico dos pós de Perovskita calcinados a 1200°C com diferentes quantidades de combustível usados durante a SCS.

Neste ponto, fica claro que existe uma relação entre a estrutura e as propriedades das ferritas produzidas sob diferentes quantidades de combustível. De acordo com a Figura 5.7 (b), fica claro que o aumento de sacarose no processo SCS leva a uma redução na presença de óxido de cobalto, o que significa que essa variação promove a migração de íons da estrutura do óxido de cobalto para a fase perovskita e esses fenômenos produzem um material com maior condutividade elétrica, aumento no tamanho do cristalito e redução no intervalo de *band gap* óptico. Essas mudanças estruturais que se assumem, ilustram o impacto gerado no sistema elétrico e propriedades ópticas, evidenciando a forte correlação entre a estrutura do material e suas respectivas propriedades influenciadas pelo processo dos materiais.

6 CONCLUSÃO

Nanopartículas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ foram obtidas por síntese de combustão em solução usando sacarose como combustível. A partir deste estudo pode-se concluir que a sacarose como combustível é promissora para sintetizar LSCF por SCS quando usada em excesso. Foi demonstrado que o aumento na proporção oxidante-combustível modifica a cristalinidade, tamanho do cristalito, morfologia e propriedades optoeletrônicas avaliadas.

O excesso de sacarose como combustível, após calcinação a 1200°C , permitiu a síntese da $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com maior pureza e cristalinidade. Por outro lado, o tratamento térmico nesta temperatura favoreceu um aumento no tamanho do cristalito e uma perda de peso superior a 20% para a amostra 1:2. Devido ao aumento da proporção oxidante e combustível foi encontrada uma variação relevante na condutividade do material de $2,61 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ para 1:1 e $11,4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ para a amostra 1:2 avaliada a 500°C .

Além disso, a energia de ativação também foi menor para a amostra 1:2 apresentando 0,13 eV, se comparada a amostra 1:1 que foi de 0,15 eV, confirmando a maior condutividade para a amostra 1:2.

Por último, o *band gap* indireto apresentou uma redução de 1,51 para 1,47 eV pelo aumento de combustível na reação SCS. Todos estes resultados podem ser atribuídos ao aumento no tamanho cristalino que é impulsionado pela quantidade de combustível na SCS da composição de ferrita proposta. Além disso, os valores dos *band gaps* encontrados neste estudo foram inferiores aos encontrados na literatura, confirmando o desenvolvimento positivo que a SCS demonstrou para esse material ao utilizar a sacarose em proporção 1:2.

Portanto, esta pesquisa científica estabeleceu uma relação interessante de parâmetros de síntese, como a temperatura de calcinação e proporção oxidante-combustível que influencia fortemente as características finais dos pós obtidos como cristalinidade e propriedades optoeletrônicas avaliadas.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novas sínteses com proporções de combustível diferente.
- Calcinar os pós em temperaturas superiores e/ou utilizar parâmetro de tempo mais longo para tentar eliminar fases secundárias.
- Depositar os pós em forma de filmes finos e realizar caracterizações elétricas dos pós depositados.
- Realizar estudo termodinâmico do processo com o uso da sacarose como combustível e identificação dos gases gerados durante a combustão.
- Fazer uma análise estatística considerando uma amostragem maior de materiais produzidos nas mesmas condições.
- Realizar medidas de efeito Hall para determinar tipos e concentração de portadores de carga e tipo de semicondutor formado.

REFERÊNCIAS

- 1 K. Mabhouti, P. Norouzzadeh, M. Taleb-Abbasi, Effects of Fe, Co, or Ni substitution for Mn on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ perovskite: structural, morphological, and optical analyses. *J. Non-cryst. Solids* 610, 122283, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122283>
2. N.A. Baharuddin, H.A. Rahman, A. Muchtar, A.B. Sulong, H. Abdullah, Development of lanthanum strontium cobalt ferrite composite cathodes for intermediate- to low-temperature solid oxide fuel cells. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 14, 11–24, 2013. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1200134>
3. Y. Wu, Z. Yan, J. Xu, Z. Zhong, X. Xu, Insight into mechanism of boosted oxygen reduction reaction in mixed-conducting composite cathode of solid oxide fuel cell via a novel open-source pore-scale model. *Chem. Eng. J.* 469, 143854, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143854>
4. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, W.J. Weber, Electrochemical Properties of mixed conducting Perovskites La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d} (M = Sr, Ba, Ca). *J. Electrochem. Soc.* 143, 2722–2729, 1996. <https://doi.org/10.1149/1.1837098>
5. D.P. Tarragó, B. Moreno, E. Chinarro, V.C. de Sousa, Perovskites used in fuel cells, in *Perovskite Materials, Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. ed. by L. Pan (Intech Open, London), 619–630, 2016. <https://doi.org/10.5772/61465>
6. H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics* 138, 79–90, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00770-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00770-0)

7. S.P. Jiang, Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells a review. *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 7448–7493, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.212>
8. L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. *Solid State Ionics* 76, 273–283 (1995). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00245-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00245-N)
9. P. Kaur, K. Singh, Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.* 46, 5521–5535, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
10. M. Lubini, E. Chinarro, B. Moreno, J.R. Jurado, V.C. De Sousa, A.K. Alves, J.L.D. Ribeiro, C.P. Bergmann, Electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2 - 1.0$) fiber cathodes. *Ceram. Int.* 43, 8715–8720, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.002>
11. S. Lee, W. Yu, W. Jeong, T. Park, G.Y. Cho, S.W. Cha, Electrochemical study on the effect of catalytic current collecting layer on thin film $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ -d (LSCF) cathode. *Appl. Surf. Sci.* 509, 145224 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145224>
12. R.D. Toro, P. Hernandez, Y. Díaz, JI. Brito, Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ perovskites nanocrystals by Pechini sol–gel method. *Mater. Lett.* 107, 231–234 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.139>
13. V.C. Sousa, A.M. Segadaes, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *Int. J. Inorg. Mater.* 1, 235–241 (1999). [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(99\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(99)00036-7)

14. A.P. Jamale, S. Shanmugam, C.H. Bhosale, L.D. Jadhav, Physiochemical properties of combustion synthesized $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ perovskite: a role of fuel to oxidant ratio. *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* 40, 855–860 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.091>
15. L. da Conceição, A.M. Silva, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Combustion synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCF) porous materials for application as cathode in ITSOFC. *Mater. Res. Bull.* 46, 308–314 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.10.009>
16. Y.S., J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, Mechanical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ mixed-conducting perovskites made by the combustion technique. *J. Am. Ceramic Soc.* (2000). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01410.x>
17. S.M. Khaliullin, A.A. Koshkina, Influence of fuel on phase formation, morphology, electric and dielectric properties of iron oxides obtained by SCS method. *Ceram. Int.* 47, 11942–11950 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.035>
18. M. Biswas, Synthesis of single phase rhombohedral LaNiO_3 at low temperature and its characterization. *J. Alloys Compd.* 480, 942–946 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.099>
19. S. Lakra, S. K. Mukherjee. Study of structural, electronic, optical and thermodynamic properties of SnSiO_3 compound: A DFT study. *Materials Today: Proceedings.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.231>
20. Q. Chen, N. D. Marco, Y. (M.) Yang, T. B. Song, C. C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang, Under the spotlight: The organic—inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, *Nano Today* 10, 355-396, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>

21. E. Raphaela, M. N. Silva, R. Szostakb, M. A. Schiavona, A. F. Nogueira. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Quim. Nova*, 41, 61-74, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>
22. A. Chroneos, R.V. vovk, I. L. Goulatis, I.I. goulatis, Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 190-195, (2010).
23. B. Wang, X. Xiao, T. Chen “Perovskite Photovoltaics: A High-Efficiency Newcomer to Solar Cell Family”. *J. Name*, 1-9, 2013. DOI: 10.1039/x0xx00000x
24. M. Petrović, V. Chellappan, S. Ramakrishna, “Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments”. *Solar Energy*, 122, 678-699, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.041>
25. G. Giorgi, K. Yamashita, “Organic-Inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances” *J. Mater. Chem. A*, 3, 8981. 2015. <https://doi.org/10.1039/C4TA05046K>
26. H. Tanaka, m. Misono Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 5, 381-387, (2001). [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00035-3)
27. S. M. Haile, Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51, 5981-6000, (2003). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.004>
28. F. Aguado, F. Rodríguez, R. Valiente, J.P. Itié, M. Hanfland, “Pressure effects on Jahn-Teller distortion in perovskites: The roles of local and bulk compressibilities”, *Physical Review B*, 85, 100101 (2012). Doi: 10.1103/PhysRevB.85.100101

29. T. Wolfram, S. Ellialtioglu, "Electronic and optic properties of d-band perovskites", Cambridge University Press, Cambridge (2006). <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541292>
30. V. F. Freitas "O Composto BiFeO₃-PbTiO₃ dopado com La: Relações propriedade/estrutura", Tese (doutorado), Universidade Estadual de Maringá (2011).
31. K. A. Miiller, T. W. Kool, "Properties of Perovskites and Other oxides", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London (2010). DOI:10.1142/7591.
32. P. M. Woodward, "Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces", Acta Cryst. B53, 44-66 (1997). <https://doi.org/10.1107/S0108768196012050>.
33. J.T. Devreese Polarons. In digital Encyclopedia of Applied Physics; WILEYVCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003.
34. J. Palma, J.R. Jurado, P. Duran, C. Pascual, Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO₃. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 30, 472-475, (1991).
35. G.S. Rao, B. Wanklyn, C. Rao, Electrical transport in rare earth orthochromites,- manganites and-ferrites. J. Phys. Chem. Solids, 32, 345-358, (1971). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(71\)90019-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(71)90019-9)
36. A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao, *et al.* "Metal-insulator transition and crystal structure of La_{1-x}Sr_xCoO₃ as functions of Sr-content, temperature, and oxygen partial pressure" Journal of Solid State Chemistry, 142, 374-381 (1999). <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8051>.

37. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, K. Fueki, "Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ " *Journal of Solid State Chemistry*, 58, 257-266, (1985).
[https://doi.org/10.1016/00224596\(85\)90243-9](https://doi.org/10.1016/00224596(85)90243-9).
38. M. Humayun, H. Ullah, M. Usman, A. H. Yangjeh, A. A. Tahir, C. Wang, W. Luo, "Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications" *Journal of Energy Chemistry*, 66, 314-338, (2022)
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.023>.
39. Lubini, M. Obtenção de fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pela técnica de *electrospinning* e sua caracterização para aplicação como cátodo em células a combustível. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.
40. C. Sun, R. Hui, J. Roller "Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review" *J. Solid State Electrochem*, 14, 1125-1144, (2010). DOI 10.1007/s100080090932-0
41. J. G. Fayos, "Separación de Oxígeno Mediante Membranas Asimétricas de $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$." Universidad Politécnica de Valencia, 2012.
<http://hdl.handle.net/10251/29742>.
42. P.L.B da Silva, "Deposição por spray pirólise de filmes de ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto e sua caracterização microestrutural e de propriedades elétricas". Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.
43. D. P. Tarragó, "Processo de combustão de solução aspergida (CSA) para obtenção de eletrodos para SOFC". Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2017.

44. L. C. de O. Felipe, D M. de A. Melo, R. L. B. de A. Medeiros, T. R. de Araújo, A. R. da Silva, L. P. da Silva, G. P. de Figueredo. Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF) perovskites by Sol-Gel Method for Potential Application in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). *Research, Society and Development*, 11, 2022. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i14.32489>
45. E. Mostafavi, A. Babaei, A. Ataie. Synthesis of Nano-Structured La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Perovskite by Co-Precipitation Method. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 48,45-52, 2015.
46. V. C. Sousa, Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos (2000).
47. R. V. Côrte, L. Conceição, M. M.V.M. Souza. Structural and electrical properties of La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ powders synthesized by solid state reaction. *Ceramics International* 39, 7975-7982, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.063>
48. D.P. Tarragó, C.F. Malfatti, V.C. Sousa, Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis. *Powder Technol.* 269, 481–487 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.037>.
49. Z. A. Chanoi, V. I. Reyes, L. A. Martinez-Espinoza, E. Shafirovich, Toward a tunable fabrication of multifunctional iron-aluminum spinels via solution combustion synthesis: The effects of fuel, heating mode, and Fe:Al precursor ratio. *Ceramics International* 49, 39049-39058 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.242>
50. Z. Shang, T. Wang, A. Ren, Y. Yu, Y. Zheng, Y. Tao, P. Feng, Y. Xiao, X. Wang, Hollow macroporous CeO₂/β-Bi₂O₃ heterostructure sphere via one-step spray solution combustion synthesis for efficient photocatalysis. *Applied Surface Science* 619, 156718. (2023) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156718>

51. A.L.A. da Silva “Síntese e caracterização de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário para aplicação em células a combustível de óxido sólido” Tese (doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011
52. R. N. Das. Nanocrystalline ceramics from sucrose process. *Materials Letters* 47 2001 344–350. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00264-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00264-0)
53. L. D. Mitchell, P. S Whitfield, J. Margeson and J. J. Beaudoin. Sucrose synthesis of nanoparticulate alumina. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002,21, 1773–1775. <https://doi.org/10.1023/A:1020937224402>
54. I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B. P. Saha and Y. R. Mahajan. Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised MgAl₂O₄ powders, *British Ceramic Transactions*, 101 (2002) 247– 254.
55. S. Bose and S. K. Saha. Synthesis of Hydroxyapatite Nanopowders via Sucrose-Templated Sol–Gel Method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003,86, 1055–1057. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03423.x>
56. A. Dutta, J. Mukhopadhyay, R.N. Basu. Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2003–2011, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.011>
57. C.M. Chanquía, L. Mogni, H.E. Troiani, Highly active La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} nanocatalyst for oxygen reduction in intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 270, 457–467 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.132>.
58. S. A. M. Ali, M. Anwar, N. Ashikin, A. Muchtara, M. R. Somalu. Influence of oxygen ion enrichment on optical, mechanical, and electrical properties of LSCF

perovskite nanocomposite. *Ceramics International* 44, 10433-10442, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.060>

59. K. Dumaisnil, D. Fasquelle, M. Mascot, A. Rolle, P. Roussel, S. Minaud, B. Duponchel, R.-N. Vannier, J.-C. Carru. Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ films for solid oxide fuel cell cathode. *Thin Solid Films* 553, 28, 89-92, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.136>

60. K. Swierczek, M. Gozu. Structural and electrical properties of selected $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite type oxides. *Journal of Power Sources* 173, 695–699, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.052>

61. E. G. López, G. Marcí, F. Puleo, V. La Parola, L.F. Liotta. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: Preparation, characterization and solar photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 178, 218-225, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.014>

62. R. S. Amado, L. F. B. Malta, F. M. S. Garrido e M. E. Medeiros. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Quim. Nova*, 30, 189-197, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100031>.

63. M. A. Korb, Revestimento protetor cerâmico e cátodo depositados por spray pirólise sobre aço inoxidável. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2020.

64. A. Weber, E. I. Tiffée. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources*, 127, 273-283 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.024>

65. I. Bhasin , K. M. Kant. Development of conducting $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes for IT-SOFCs. *Materials Letters*, 354, 135344, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135344>

66. W. Jia, Y. Wang, J. Huang, M. Li, B. Xiang, Y. Wang, L. Wu, L. Zheng, L. Ge. Alternative B-site-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{MxO}_3$ (M = Ni, Cu, Nb; x = 0, 0.1, 0.2) as innovative cathode material for LT-SOFC with enhanced charge transfer and oxygen ion diffusion. *Applied Energy* 353 – B, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122096>
67. A. C. Nascimento, N. D. S. Mohallem. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica* 55, 46-52, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000100006>
68. F. C. T. Veiga; V. C. de Sousa; J. J. Egea. Eletrodo, eletrólito, célula a combustível óxido sólido e processo de produção de energia. Depositante: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. BR 102016024963-5 A2. Depósito: 25/10/2016. Concessão: 15/05/2018.
69. D. Z. de Florio, J. A. Varela. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Quim. Nova*, 30, N°. 5, 1339-1346, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500047>
70. S.C. Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* 135, 305–313, 2000.
71. R. Pichandi, P. Tiwari, S. Basu, S. Singh. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ based composite cathode for IT-SOFC application. *Solid State Ionics*, 404, 116418, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116418>
72. A. Hautecouverture, P. Estevenon, C. Rey, X. Deschanel, Synthesis of plutonium dioxide by citric acid-assisted solution combustion synthesis. *Journal of Nuclear Materials* 586, 154694 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154694>

73. S. Paul, Manokamna, V. Duggal, V. S. Jaswal, R. Kumar. Structural, dielectric and conductive properties of Ag substituted $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15$ and 0.20) cathode material for SOFCs. *Material Today: proceedings*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.302>
74. H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M.E. Brito, H. Yokokawa. Cation transport behavior in SOFC cathode materials of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ with perovskite structure. *Solid State Ionics*, 178, 1317-1325, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.07.001> 55.
75. T. S. Haas, W. L. Almeida, F. A. L. Sanchez, V. C. Sousa. Perovskites used as cathode in solid oxide fuel cells synthesized by solution combustion synthesis (SCS). *J. Mater. Science: Mater. Electron.* 34, 1530. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10947-0>
76. Q. Zhou, W.C.J. Wei, Y. Guo, D. Jia. $\text{LaSrMnCoO}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 19, 36-38, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.001>
77. M. Afzala, C. Xiaa, B. Zhu. Lanthanum-doped Calcium Manganite ($\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$) Cathode for Advanced Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). *Materials Today: Proceedings* 3, 2698–2706, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.06.014>
78. H.C. Yu, F. Zhao, A. V. Virkar, K. Z. Fung. Electrochemical characterization and performance evaluation of intermediate temperature solid oxide fuel cell with $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{2.5-\delta}$ cathode. *Journal of Power Sources*, 152, 22-26, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.173>
79. Y.D. Zhen, A.I.Y. Tok, S.P. Jiang, F.Y.C. Boey. $\text{La}(\text{Ni,Fe})\text{O}_3$ as a cathode material with high tolerance to chromium poisoning for solid oxide fuel cells.

Journal of Power Sources, 170, 61-66, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.079>

80. Y. Liu, J. Chen, F. Liang, J. Pu, B. Chi, L. Jian. Thermochemical compatibility and polarization behaviors of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6802-6808, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.109>

81. C. F. Setevich, L. V. Mogni, A. Caneiro, F. D. Prado. Optimum cathode configuration for IT-SOFC using $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14895-14901, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.155>

82. H. Chen, K. Cheng, F. Ye, W. Weng. Preparation and characterization of graded SSC–SDC MIEC cathode for low-temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 37, 1209-1214, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.047>

83. N. Hildenbrand, P. Nammensma, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, B.A. Boukamp. Influence of configuration and microstructure on performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes. *Journal of Power Sources*, 238, 442-453, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.192>

84. H. Gong, D. Zhou, X. Zhu, N. Wang, J. Bai, L. Hu, Y. Zhang, Y. Chen, C. Luo, W. Yan. Characterization of B-Site Sc-doped $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.10,$ and 0.15) perovskites as cathode materials for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50 - C, 1492-1502, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.010>

85. S. Huang, C. Peng, Z. Zong. A high-performance $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3\text{--}\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathode for intermediate temperature solid oxide

fuel cell. *Journal of Power Sources*, 176, 102-106, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.018>

86. S. Choi, J. Shin, K.M. Ok, G. Kim. Chemical compatibility, redox behavior, and electrochemical performance of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes based on $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 81, 217-223, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.090>

87. A. G. Harzand, M. Golmohammad, S. A. Zargar, A. M. Khachatourian, A. Nemati. Study of structural, electrical, and electrochemical properties of $\text{Sr}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ cathode for IT-SOFCs. *Solid State Ionics*, 404, 116421. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116421>.

88. B. Xia, H. Zhang, C. Yao, H. Lou, M. Chen, Z. Zhang, Y. Sun, W. Zhang, H. Wang, X. Lang, K. Cai. Enhancing ORR activity and CO_2 tolerance of $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based SOFC cathode through synergistic doping and surface modification. *Applied Surface Science*, 649, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159143>

89. B. Zhang, S. Zhang, H. Han, K. Tang, C. Xia. Cobalt-Free Double Perovskite Oxide as a Promising Cathode for Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 15, 8253–8262, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22939>

90. C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, S. Baumann, E. I. Tiffée. Oxygen equilibration kinetics of mixed-conducting perovskites BSCF, LSCF, and PSCF at 900 °C determined by electrical conductivity relaxation. *Solid State Ionics*, 283, 30-37, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.004>

91. P. Vinchi, M. Khandla, K. Chaudhary, R. Pati. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 110724, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110724>

92. J.B. Goodenough. Oxide-ion electrolytes. Annual Review of Materials Research, 33, 91-128, 2003. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>
93. C. Qiao, J. Yu, S. Hu, X. Ding, W. Yang, S. Li, G. Lv, W. Ma. Microstructure and electrical conductivity of La₁₀Si₆O₂₇–La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} composite electrolytes for SOFCs. Ceramics International, 50 - B, 3672-3679, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.118>
94. J. Yang, J. Yu, W. Ma, X. Chen, M. Ma, J. Xing, R. Li. Synthesis and Characterization of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Cox O_{3-δ} Electrolyte Materials. Rare Metal Materials and Engineering, 43, 1600-1604, 2014. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(14\)60132-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(14)60132-6)
95. R. Polini, Al. Falsetti, E. Traversa. Sol–gel synthesis and characterization of Co-doped LSGM perovskites. Journal of the European Ceramic Society 25,2593–2598, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.108>
96. E. Gomes, F.M.B. Marques, F.M. Figueiredo. Microstructural effects on the electrical properties of grain boundary Fe-doped LSGM. Solid State Ionics 179, 1325–1328, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.073>
97. Q. Shi, L. Lu, H. Jin, H. Zhang, Y. Zeng. Electrical properties and thermal expansion of cobalt doped apatite-type lanthanum silicates based electrolytes for IT-SOFC. Materials Research Bulletin, 47, 719-723, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.015>
98. W. K. Yoshito, M. A. Scapin, V. Ussui, D. R. R. Lazar, J.O.A. Paschoal. Combustion Synthesis of NiO/YSZ Composite. Materials Science Forum Vols. 591-593 , 777-783, 2008.

99. W. K. Yoshito, J. R. Matos, V. Ussui, D. R. R. Lazar, J. O. A. Paschoal. Reduction kinetics of NiO–YSZ composite for application in solid oxide fuel cell. *J Therm Anal Calorim* 97, 303-308, 2009. DOI 10.1007/s10973-009-0237-7
100. L. Liu, K. Sun, X. Wu, X. Li, M. Zhang, N. Zhang, X. Zhou. Improved performance of ammonia-fueled solid oxide fuel cell with SSZ thin film electrolyte and Ni-SSZ anode functional layer. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 10857-10865, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.101>
101. C. Fu, S. H. Chan, Q. Liu, X. Ge, G. Pasciak. Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 301-307, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.101>
102. Z. Wang, Y. Li, J. W. Schwank. Evaluation of Ni/SDC as anode material for dry CH₄ fueled Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 248, 239-245, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.043>
103. K. C. Wincewicz, J. S. Cooper. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources* 140, 280–296, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.032>
104. S. Jung, C. Lu, H. He, K. Ahn, R.J. Gorte, J.M. Vohs. Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes. *Journal of Power Sources* 154, 42-50, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.018>
105. M. C. Tucker, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. D. Jonghe. Cu–YSZ cermet solid oxide fuel cell anode prepared by high-temperature sintering. *Journal of Power Sources* 195, 3119–3123, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.003

106. D. He, Y. Gong, J. Ni, C. Ni, A stable chromite anode for SOFC with Ce/Ni exsolution for simultaneous electricity generation and CH₄ reforming. *Separation and Purification Technology* 315, 123739, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123739>
107. A. Vincent, J. L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 195, 769–774, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.018>
108. X. Dong, S. Ma, K. Huang, F. Chen. La_{0.9-x}CaxCe_{0.1}CrO_{3-δ} as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 10866-10873, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.112>
109. Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson, T. Norby. Oxidation behavior of ferritic stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions. *J Electrochem Soc* 151:B669, 2004. DOI 10.1149/1.1810393
110. Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson. Anomalous corrosion behavior of stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions. *Electrochem Solid State Lett* 6:B35, 2003. DOI:10.1149/1.1603012
111. M. Tomas, J.-E. Svensson, J. Froitzheim. Hydrogen-barrier coatings against dual-atmosphere corrosion for IT-SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 58, 852-862, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.219>
112. L. Niewolak, E. Wessel, L. Singheiser, W.J. Quadackers. Potential suitability of ferritic and austenitic steels as interconnect materials for solid oxide fuel cells operating at 600 °C. *Journal of Power Sources* 195, 7600-7608, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.007>

113. J. Rufner, P. Gannon, P. White, M. Deibert, S. Teintze, R. Smith, H. Chen. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1392-1398, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.067>
114. X.V. Nguyen, C.T. Chang, G.B. Jung, S.H. Chan, W.T. Lee, S.W. Chang, I.C. Kao. Study of sealants for SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 21812-21819, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.156>
115. S. C. Singhal, K. Kendall. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 1st ed., Elsevier: New York, 2004; Singh, P.; Minh, N. Q.; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1, 5, 2004.
116. D. A. Krainova, N.S. Saetova, I.G. Polyakova, A.S. Farlenkov, D.A. Zamyatin, A. V. Kuzmin. Behaviour of 54.4SiO₂-13.7Na₂O-1.7K₂O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y₂O₃-11.3Al₂O₃-0.9B₂O₃ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International* 48, 6124-6130, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>
117. S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R.P. Verneker, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combust. Flame* 40, 71–79 (1981). [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5).
118. P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 26, 98 (1918).
119. B. Lakshmi, B.J. Thomas, P. Gopinath, Accurate band gap determination of chemically synthesized cobalt ferrite nanoparticles using diffuse reflectance spectroscopy. *Adv. Powder Technol.* 32, 3706–3716 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.028>

120. S. E. H. Amiri, M. R. Vaezi, A. E. Kandjani. A comparison between hydrothermally prepared Co_3O_4 via H_2O_2 assisted and calcination methods. *Journal of Ceramic Processing Research* 12, 327-331, 2011.
121. M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler. Thermodynamic Assessment of the Co-O System. *Journal of Phase Equilibria* 24 – 3, 212-217, 2003.
122. S. Culas, Samuel, c-Irradiation effects on the non-isothermal decomposition of strontium nitrate by model-free and model fitting methods. *Radiat. Phys. Chem.* 86, 90–95 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.01.042>
123. A. S. Maia, V. K. L. Osorio. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo solvay ao diagrama tipo ellingham. *Quim. Nova*, 26, 595-601, 2003.
124. P. Kaur, S.K. Chawla, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S.B. Narang, Synthesis of Co–Zr doped nanocrystalline strontium hexaferrites by sol-gel auto-combustion route using sucrose as fuel and study of their structural magnetic and electrical properties". *Ceramics International* 42, 14475–14489 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.053>
125. F.A.L. Sánchez, W.L. de Almeida, V.C. de Sousa, "An investigation of fuel precursors and calcination temperature to obtain mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) powders by solution combustion synthesis". *Ceramics International* 49, 15726–15733 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.166>.
126. B.J. Abdullah, Size effect of band gap in semiconductor nanocrystals and nanostructures from density functional theory within HSE06. *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* 137, 106214 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106214>.

127. J. Koshy, K.C. George, Annealing effects on crystallite size and band gap of CuO nanoparticles. *Int. J. Mater. Phys.* 5, 35–42 (2014).

128. P.L.B. Silva, R.P. Vieira, C.M. Halmenschlager, F.F. Oliveira, C.P. Bergmann, Low temperature synthesis by spray pyrolysis of La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ thin films using ethanol and water as a solvent and their microstructural characterization. *Ceram. Int.* 41, 13304–13309 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.113>.

129. I.-M. Hung, J.S. Wu, Y.W. Hsu, Y.C. Lee, Effect of morphology of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-d cathode on the electrochemical performance of solid oxide fuel cell. *J. Chin. Chem. Soc.* 59, 1329–1336 (2012).
<https://doi.org/10.1002/jccs.201200164>.

APÊNDICE- MEMORIAL DE CÁLCULO DOS REAGENTES DE $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

1 mol (M) de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$:

$$M = 0,6 * (138,9) + 0,4 * (87,62) + 0,8 * (58,93) + 0,2 * (55,25) + 3 * (16)$$

$$M = 83,34 + 35,04 + 47,14 + 11,05 + 48$$

$$M = 224,57 \text{ gramas}$$

Para produção de 1 grama de LSCF:

$$1 \text{ mol LSCF} \text{ ----- } 224,57 \text{ g}$$

$$X \text{ ----- } 1 \text{ g}$$

$$X = 0,0044 \text{ mols}$$

Cada elemento químico:

Lantânio (La) contém 0,6 mols na estrutura de 1 mol LSCF. Para produção de 1 grama de LSCF, tem-se:

$$\text{La} \quad 0,6 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol LSCF}$$

$$X \text{ ----- } 0,0044 \text{ mols}$$

$$X = 0,00264 \text{ mols de La}$$

Da mesma forma para os demais componentes:

$$\text{Sr} \quad 0,4 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol LSCF}$$

$$X \text{ ----- } 0,0044 \text{ mols}$$

$$X = 0,00176 \text{ mols de Sr}$$

$$\text{Co} \quad 0,8 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol LSCF}$$

$$X \text{ ----- } 0,0044 \text{ mols}$$

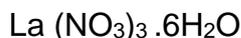
$$X = 0,00352 \text{ mols de Co}$$

$$\text{Fe} \quad 0,2 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol LSCF}$$

$$X \text{ ----- } 0,0044 \text{ mols}$$

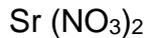
$$X = 0,00088 \text{ mols de Fe}$$

Cálculo da massa atômica (P) de 1 mol cada nitrato a ser utilizado na reação:



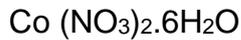
$$P_{\text{La}} = 138,9 * ((14,01 * 3) + (9 * 16)) + ((12*1) + (6*16))$$

$$P_{\text{La}} = 432,03 \text{ g}$$



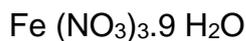
$$P_{\text{Sr}} = 87,62 + (2 * 14,01) + (6 * 16)$$

$$P_{\text{Sr}} = 211,64 \text{ g}$$



$$P_{\text{Co}} = 58,93 + (2 * 14,01) + (6 * 16) + ((12 * 1) + (6 * 16))$$

$$P_{\text{Co}} = 290,95 \text{ g}$$



$$P_{\text{Fe}} = 55,85 + (3 * 14,01) + (9 * 16) + ((18 * 1) + (9 * 16))$$

$$P_{\text{Fe}} = 403,88 \text{ g}$$

Para produzir 1 g de LSCF:

$$1 \text{ mol La (NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 432,03 \text{ g}$$

$$0,00264 \text{ mols La} \text{ ----- } X$$

$$X = 1,1405 \text{ g de de La (NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ mol Sr (NO}_3)_2 \text{ ----- } 211,64 \text{ g}$$

$$0,00176 \text{ mol Sr} \text{ ----- } X$$

$$X = 0,3724 \text{ g de Sr (NO}_3)_2$$

$$1 \text{ mol Co (NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 290,95 \text{ g}$$

$$0,00352 \text{ mol Co} \text{ ----- } X$$

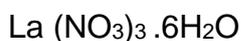
$$X = 1,0241 \text{ g Co (NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ mol Fe (NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 403,88 \text{ g}$$

$$0,00088 \text{ mol Fe} \text{ ----- } X$$

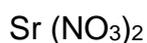
$$X = 0,3554 \text{ g de Fe (NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$$

Cálculo das Valências:



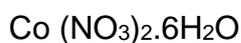
$$\text{Valência} = 1 * (+3) + 3 * (0) + 9 * (-2) + 12 (+1) + 6 * (-2)$$

$$\text{Valência} = - 15$$



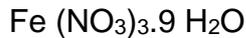
$$\text{Valência} = 1 * (+2) + 2 * (0) + 6 * (-2)$$

$$\text{Valência} = - 10$$



$$\text{Valência} = 1 * (+2) + 2 * (0) + 6 * (-2) + 12 (+1) + 6 * (-2)$$

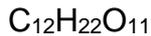
$$\text{Valência} = - 10$$



$$\text{Valência} = 1 * (+3) + 3 * (0) + 9 * (-2) + 18 (+1) + 9 * (-2)$$

$$\text{Valência} = -15$$

$$\begin{aligned} \sum \text{Valências}_{\text{oxidante}} &= (-15) + (-10) + (-15) + (-10) \\ \sum \text{Valências}_{\text{oxidante}} &= -50 \end{aligned}$$



$$\text{Valência} = 12 * (+4) + 22 * (+1) + 11 * (-2)$$

$$\text{Valência} = 48$$

$$\sum \text{Valências}_{\text{combustível}} = 48n$$

Para 1 mol de LSCF:

$$-50 + n(+48) = 0$$

$$n = 1,04 \text{ mols}$$

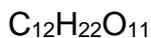
Número de mols do oxidante * Valência = - Número de mols do redutor * Valência
[(0,00264 * (-15)) + (0,00176) * (-10) + (0,00352) * (-10) + (0,00088) * (-15)] = -48n

$$[(-0,0396) + (-0,0176) + (-0,0352) + (-0,0132)] = -48n$$

$$-0,1056 = -48n$$

$$\mathbf{n = 0,0022 \text{ mols}}$$

A massa molar da sacarose é:



$$M = 12 * (12,01) + 22 * (1) + 11 * (16)$$

$$M = 342,296 \text{ g}$$

Proporção oxidante: redutor:

$$1 \text{ mol sacarose} \text{ ----- } 342,296 \text{ g}$$

$$0,0022 \text{ mol} \text{ ----- } 1X$$

$$X = 0,6845 \text{ gramas}$$

Composição 1:1 -> 0,6845 gramas de sacarose

Composição 1:1,5 -> 1,0267 gramas de sacarose

Composição 1:2 -> 1,369 gramas de sacarose