UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE CERÂMICAS
DE $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ PARA APLICAÇÕES EM
CÉLULA DE COMBUSTÍVEL E CATALISADORES**

GABRIEL MAGALHÃES E SILVA

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini

São Paulo

2018

Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE CERÂMICAS
DE $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ PARA APLICAÇÕES EM
CÉLULA DE COMBUSTÍVEL E CATALISADORES**

Gabriel Magalhães e Silva

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
como requisito para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (Orientadora) (IF - USP)

Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks (IF - USP)

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio (UFABC)

Prof. Dr. Giancarlo Esposito de Souza Brito (IF - USP)

Profa. Dra. Tereza da Silva Martins (UNIFESP)

São Paulo

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Silva, Gabriel Magalhães e

Síntese e propriedades de cerâmicas de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ para aplicações em célula de combustível e catalisadores.

São Paulo, 2018.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada.

Orientador: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Perovskita; 2. Eletrodos de SOFC; 3. Catalisador.

USP/IF/SBI-038/2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo milagre da vida, pelo acaso protetor e pelo dom do livre arbítrio. Também agradeço a saúde e proteção dada a mim, a minha família e amigos.

Aos meus pais, Luiz e Tereza, e as minhas irmãs, Isis e Ceres, pelo carinho, afeto, proteção, apoio incondicional e pela oportunidade de realizar um dos grandes sonhos da minha vida. Amo muito vocês! E agradeço a Deus por te me dado o melhor presente que já recebi...vocês como família.

À minha esposa Marcela pela paciência, atenção, amor, compreensão, conselhos, por compartilhar comigo a sua visão de mundo, e por me dar força nos momentos mais difíceis... quero um dia poder enxergar o mundo pelos seus olhos e te fazer feliz.

Aos meus primos Rodrigo (Digovsk) e Thiago (James) e primas Lais, Lena (Lá e Lenoca) e Ana Carla (Kakaiovsk ou moleca doida desguiada), ao meu tio Laércio, às minhas tias Nazaré, Mara e madrinha Cláudia, à minha avó Mariza pelo amor, pela amizade, pelo apoio e por compreenderem as minhas inúmeras ausências nos momentos de reunião da família. E a Zerrer (Zahura) e Igor (Paulo Ricardo) por cuidarem bem das minhas irmãs nesse momento em que fui ausente. E um agradecimento especial a minha sobrinha Mariam por nos trazer tanta alegria.

Aos meus sogros, Casagrande e Zita, e à minha cunhada Gabriela, que sempre me apoiaram e compreenderam as minhas ausências, por apoiarem o projeto de vida que eu e a Marcela estamos traçando e, também, por permitir que eu faça parte da família. Também gostaria de agradecer a Rodrigo, Elba, Eliane e a família Palmeira de Sousas pela solidariedade, carinho e amizade.

A Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini pela orientação, pelo apoio, pelos conselhos, pelo voto de confiança, pela amizade, pela instrução, pela oportunidade e por mostrar através do exemplo como uma pessoa ética e competente realiza seu trabalho.

Ao Prof. Dr. Diego Lamas e a Profa. Dra. Susana A. Larrondo por me mostrarem que de nada vale ser um grande cientista, se antes não for um grande ser humano. Pela oportunidade de doutorado, pela oportunidade de realizar parte desse trabalho no *Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF)* em Buenos Aires-Argentina.

Aos amigos Cristian, Rosário e Lucía pelo enorme auxílio durante esse trabalho de Doutorado sem o qual não haveria. Pela instrução e pela enorme paciência em enfrentar a barreira linguística. Pela recepção atenciosa e auxílio em seu país.

Aos amigos, aos amigos de Doutorado, em especial Vinicius e Paulo Ricardo, pelo incentivo, pelas longas conversas e por me ensinarem que bem aventurados são aqueles que cultivam a amizade, pois assim não serão afetados pelo mal da solidão.

Agradeço a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física e à Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo: 2013/03257-2) pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os pesquisadores e funcionários com os quais tive contato na USP, em especial a Társis, Lia e Antônio Carlos.

RESUMO

O mundo moderno é extremamente dependente de combustíveis fósseis como fonte de energia primária e essa forte dependência leva a problemas políticos, econômicos e ambientais. Como possível solução a esses problemas tem-se as células combustíveis, pois são dispositivos que geram energia elétrica limpa diretamente de reações eletroquímicas produzindo, além da energia elétrica, apenas calor e água. Logo, percebe-se que essas células são fontes de energia confiáveis, renováveis e não poluentes, que contribuem para o desenvolvimento sustentável. Devido a isso, este trabalho teve como objetivo principal a síntese (por um método inédito) e a caracterização de materiais porosos a base de cromita de lantânio, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$, para possível implementação como material de anodo e catodo de célula a combustível de óxido sólido (*SOFC*). Particularmente, estudos com anodos nos quais o transporte eletrônico é feito por materiais cerâmicos ao invés de metais são a área mais promissora na pesquisa recente. Além disso, materiais a base de manganita de lantânio dopadas com estrôncio são na atualidade os materiais mais usados na construção do catodo da *SOFC*. Nesta tese os materiais foram sintetizados pelo método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura, resultando em materiais porosos em forma de esponja e com a estrutura perovskita, porém com fases espúrias. Foi estudada a influência do processamento de calcinação e de dopagem sobre as estruturas cristalográficas e porosas dos materiais. A maior temperatura de calcinação favoreceu a formação da estrutura perovskita com a retenção da fase romboédrica e reduziu a presença das fases espúrias, porém reduziu a porosidade, principalmente dos menores mesoporos, e a área superficial dos materiais. Por outro lado, ao dopar o sítio B os materiais com 75 %mol de La e calcinação a 1000 °C, observou-se a formação de um maior volume de mesoporos, ao mesmo tempo, que produziu uma maior quantidade de mesoporos menores e favoreceu a retenção da fase romboédrica da estrutura perovskita. Quanto ao comportamento eletrocatalítico, as células com eletrodos confeccionados a partir de $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram os melhores resultados tanto para anodo como para catodo entre as amostras avaliadas na tese. Além do mais, foram obtidos dois materiais, um cerâmico ($\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$) e um compósito cerâmico ($\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{3-\delta} + \text{ZrO}_2$ 8%mol Y_2O_3) bons candidatos a catodo da *SOFC*. Esses materiais possuem uma composição química não encontrada na literatura para tal finalidade, ou seja, são inéditos.

Palavras chave: perovskita; eletrodos de *SOFC*; catalisador.

ABSTRACT

The modern world is extremely dependent on fossil combustibles as primary source of energy and, this dependence brings political, economic and ambient problems. As a possible solution to these problems are the fuel cells, because they are devices that generate clean electric energy directly from electrochemical reactions, producing besides electric energy, heat and water. Therefore, these cells are reliable, renewable and non-pollutant sources, that contribute to the sustainable development. Related to it, this work had the main goal the synthesis (by a new method) and characterization of porous materials based on lanthanum chromite, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$, for possible use as anode and cathode material of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). In particular, studies of anodes in which the electronic transport is performed by ceramic materials instead of metals are the most promising recent research area. Moreover, materials based on lanthanum manganite doped with strontium are now a days the more used materials for SOFC cathodes. In this thesis, the materials were synthesized by the sol-gel method with directing and swelling structure agents, resulting in porous sponge materials with perovskite structure, but having spurious phases. The influence of the calcination and doping of the materials upon the crystallographic and porous structures were studied. Higher calcination temperature favored the formation of the perovskite structure and reduced the presence of spurious phases, but reduced the porosity, mainly of smaller mesopores and the surface area. On the other hand, doping the B site in materials with 75 %mol of La and the calcination at 1000 °C produced a higher mesopore volume, a higher amount of small mesopores and favored the retention of the rhombohedral perovskite structure. Regarding the catalytic behavior, the cells with electrodes of $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{3-\delta}$ presented the best results as anode and cathode among the evaluate samples. Moreover, two materials were obtained, a ceramic one, $(\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{3-\delta})$ and a ceramic composite, $(\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{3-\delta} + \text{ZrO}_2 \text{ 8\%mol Y}_2\text{O}_3)$, good candidates as SOFC cathodes. These materials have a chemical composition, which were not reported in the literature for this application, being unique.

Keywords: perovskite; SOFC electrodes; catalyzer.

Lista de Siglas, Abreviações e Notações

75LSC: $La_{0,75}Sr_{0,25}CrO_{3-\delta}$.

75LSCF50: $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Fe_{0,50}O_{3-\delta}$.

33LSCM33: $La_{0,33}Sr_{0,66}Cr_{0,33}Mn_{0,66}O_{3-\delta}$.

75LSCM33: $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,33}Mn_{0,66}O_{3-\delta}$.

75LSCM50: $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,50}Mn_{0,50}O_{3-\delta}$.

AFC: *alkaline fuel cell* – célula a combustível alcalina.

CMC: *critical micelle concentration* – concentração micelar crítica.

CPP: *critical packing parameter* – parâmetro de empacotamento crítico.

DMFC: *direct metanol fuel cell* – célula a combustível de metanol direto.

EIS: *electrochemical impedance spectroscopy* - espectroscopia de impedância eletroquímica.

FC: *fuel cell* – célula a combustível.

ICSD: *inorganic crystal structure database* – banco de dados de estrutura cristalina inorgânica.

IT-SOFC: *intermediate temperature – solid oxide fuel cell* – célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (800 °C).

IUPAC: *international union of pure and applied chemistry* – união internacional de química pura e aplicada.

LST: $La_xSr_{1-x}TiO_3$.

LSTM: $La_xSr_{1-x}Mn_yTi_{1-y}O_3$.

MCF: *mesocellular foam* – espuma mesocelular.

MCFC: *molten carbonate fuel cell* – célula a combustível de carbonato fundido.

MCM: *mobile composition of matter*. Óxidos de silício produzidos em meio básico a partir de moléculas surfactantes catiônicas.

MCM-41: *mobile composition of matter 41*. Óxidos de silício produzidos em meio básico a partir de moléculas surfactantes catiônicas. Neste caso, com poros ordenados em uma estrutura hexagonal bidimensional.

MCM-48: *mobile composition of matter 48*. Óxidos de silício produzidos em meio básico a partir de moléculas surfactantes catiônicas. Neste caso, com poros ordenados em uma estrutura cúbica.

MLV: *multilamellar vesicle* – vesícula multilamelar.

NAI: *nitrogen adsorption isotherm* – isoterma de adsorção de nitrogênio.

Ni/YSZ: cermeto de Ni metálico com cerâmica $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \% mol } \text{Y}_2\text{O}_3$.

PAFC: *phosphoric acid fuel cell* – célula a combustível de ácido fosfórico.

PEMFC: *proton exchange membrane fuel cell* – célula a combustível de membrana trocadora de próton.

Pluronic^R P123: copolímero tribloco do tipo $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$. Em que EO é óxido de etileno e PO é óxido de propileno.

REDOX: ambiente redutor e oxidante.

SAXS: *small angle X-ray scattering* – espalhamento de raio X a baixo ângulo.

SBA: *santa barbara amorfos*. Óxido de silício amorfo com estrutura porosa ordenada produzidos em meio ácido a partir de moléculas surfactantes não iônicas e neutras.

SBA-15: *santa barbara amorfos 15*. Óxido de silício amorfo com poros cilíndricos ordenados em uma estrutura hexagonal planar.

SBA-16: *santa barbara amorfos 16*. Óxido de silício amorfo com mesoporos esféricos ordenados em uma estrutura cúbica de corpo centrado.

SDA: *structure – directing agente* – agente direcionador de estrutura.

SEM: *scanning electron microscopy* – microscopia eletrônica de varredura.

SOFC: *solid oxide fuel cell* – célula a combustível de óxido sólido.

TEM: *transmission electron microscopy* - microscopia eletrônica de transmissão.

TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

TIPB: 1,3,5-triisopropilbenzeno.

TMB: 1,3,5-trimetilbenzeno.

TPB: *three-phase boundary* – fronteira de três fases (interface entre o eletrólito, eletrodo e o gás, combustível ou oxidante).

XRD: *X-ray diffraction* – difração de raio X.

Sumário

Lista de Siglas, Abreviações e Notações.....	8
Capítulo 1 – Introdução	10
Organização do texto da tese.....	10
Motivação.....	11
Objetivos	15
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	17
2.1 - Célula a combustível de óxido sólido	17
Célula a combustível	17
Classificação da célula a combustível	19
Célula a combustível de óxido sólido (<i>SOFC- Solid Oxide Fuel Cell</i>).....	20
2.2 - Anodo e catodo da <i>SOFC</i>	21
Requerimentos para um bom anodo e catodo de <i>SOFC</i>	22
Materiais candidatos a anodo e a catodo	25
Estrutura perovskita.....	27
Materiais a base de cromita de lantânio	28
Capítulo 3 – Técnica de Síntese	31
3.1 - Método sol-gel convencional	31
Conceitos fundamentais	32
Procedimento geral do método.....	33
Materiais precursores	33
TEOS.....	35
Etapa sol	37
Etapa gel.....	38
Etapa pós óxidos.....	39
3.2 - Método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura.....	40
Materiais porosos	41
Agente direcionador de estrutura	44

Agente dilatador de estrutura	49
Tratamento hidrotérmico.....	52
Remoção dos agentes direcionadores de estrutura	53
Metodologia empregada nas sínteses	56
Código das amostras.....	59
Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização e Metodologias.....	61
4.1 - Difração de raios X	61
Metodologia utilizada na difração de raios X	66
4.2 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo	67
Metodologia utilizada no espalhamento de raios X a baixo ângulo	71
4.3 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (<i>NAI</i>)	72
Metodologia utilizada em adsorção e dessorção de nitrogênio	78
4.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (<i>TEM</i>) e de varredura (<i>SEM</i>)	78
Metodologia utilizada em microscopia eletrônica.....	80
4.5 - Espectroscopia de impedância (<i>IS</i>)	81
Metodologia utilizada em espectroscopia de impedância	91
Capítulo 5 – Resultados e Discussões.....	93
5.1 - Caracterização dos materiais por difração de raios X (<i>XRD</i>).....	93
Difratogramas padrões	93
Fase cristalográfica principal	108
Fase cristalográfica espúria	136
5.2 - Caracterização dos materiais por espalhamento de raios X a baixo ângulo (<i>SAXS</i>).....	178
5.3 - Caracterização dos materiais por isoterma de adsorção de nitrogênio (<i>NAI</i>)	189
Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	190
Método da curva-t	194
Método BJH	197
Método BET	202
5.4 - Caracterização dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão (<i>TEM</i>).....	206

5.5 - Caracterização dos materiais por microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	211
5.6 - Caracterização das células simétricas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) ...	218
5.7 - Caracterização das células simétricas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	231
TESTE DE ANODO (7% H₂).....	233
TESTE DE CATODO (ar)	256
Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas	284
6.1 Conclusões	284
6.2 Perspectivas de trabalhos futuros	287
ANEXOS	289
A.1 - Estudo da síntese.....	289
A.2 – Estudo do NH ₄ Cl.....	293
Referência Bibliográfica	302

Capítulo 1 – Introdução

Organização do texto da tese

Os assuntos abordados no texto da tese estão divididos em seis capítulos. Neste primeiro capítulo, o tema abordado neste trabalho é apresentado, bem como os objetivos do mesmo.

No capítulo 2 é exposta a revisão bibliográfica. Sua primeira seção contém as descrições sobre células de combustível, os tipos de célula e a célula a combustível de óxido sólido (*SOFC*). Enquanto que a segunda seção se refere ao estudo do anodo e catodo da *SOFC*, aos requerimentos exigidos aos materiais candidatos a eletrodo, a estrutura perovskita e aos materiais a base de cromita de lantânio que são de interesse para esse trabalho de doutorado. São apresentadas informações a respeito da arquitetura em escala atômica, estrutura porosa, estabilidade em ambiente oxidante e redutor, assim como um estudo sobre a estabilidade química, estrutural e dimensional, coeficiente de expansão térmica e comportamento elétrico desses materiais.

O capítulo 3 mostra uma revisão bibliográfica sobre a técnica de síntese química sol-gel, em especial, a que faz uso de agentes direcionadores e dilatadores de estrutura, além de conter informações sobre as metodologias utilizadas nas sínteses e, nomenclatura das amostras apresentadas no trabalho.

A revisão bibliográfica das técnicas de caracterização usadas no decorrer do trabalho (difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo, adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de transmissão e varredura e espectroscopia de impedância) e suas metodologias são expostas no capítulo 4.

O quinto capítulo traz os resultados e discussões. Destaca-se o estudo sobre o comportamento eletroquímico do material cerâmico $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{O}_{3-\delta}$ e do composto cerâmico $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{ mol } \text{Y}_2\text{O}_3$.

O capítulo 6 expressa as conclusões e perspectivas de trabalho futuro. E destacam-se os principais resultados obtidos durante a pesquisa.

Motivação

O mundo moderno é extremamente dependente de combustíveis fósseis como fonte de energia primária e essa forte dependência leva a vários problemas, tais como políticos, econômicos e ambientais. As jazidas estão sob posse de poucos grupos e como elas são de interesse de todo o mundo há muitas disputas políticas, o que leva a uma instabilidade política e até a conflitos bélicos, principalmente em certas regiões possuidoras desses combustíveis. Devido a essa instabilidade e a outros motivos, o preço dos combustíveis fósseis está sujeito a muitas oscilações, produzindo insegurança econômica. Além disso, o ambiente onde se encontra o combustível é deteriorado pela sua extração e o seu beneficiamento produz muitos poluentes, principalmente o dióxido de carbono, que é o principal responsável pelo efeito estufa, responsável pelo aquecimento global (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

Com todos esses problemas, a sociedade mundial contemporânea está em uma busca acelerada por fontes de energia renovável, limpa e segura. Dentro das tecnologias que fazem uso de energia renovável destacam-se: micro-hidrelétricas, células solares, tecnologias eólicas, microturbinas, células a combustíveis entre outras (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

As tecnologias que usam energias provenientes da água, vento e do Sol mostram-se como poderosas ferramentas ao combate dos problemas já citados, entretanto, elas não atendem toda a base energética mundial, devido à sua distribuição irregular. É aqui que está a origem da importância das células combustíveis, pois elas vêm para tentar substituir as tecnologias que dependem de combustíveis fósseis e não para tomar lugar das células fotovoltaicas, por exemplo. A solução real para enfrentar todas essas dificuldades é a combinação das tecnologias eólicas, solar, etc. com as células de combustíveis (MINH e TAKAHASHI, 1995 e MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

As células de combustíveis são promissoras, pois são **flexíveis** tanto quanto ao tipo de combustível a ser usado, quanto aos modelos existentes. Pode-se usar desde gás hidrogênio, metanol, hidrocarbonetos entre outros combustíveis e seus diferentes modelos podem atender diversos campos de aplicação gerando potências de ordem de poucos miliwatts até centenas de megawatts. Elas também são **confiáveis**, apesar de ser uma tecnologia nova, visto que não são constituídas de partes móveis o que minimiza o desgaste de seus componentes por atrito, aumentando assim a sua vida útil. Além de não possuir partes móveis, as suas reações não

envolvem combustão, o que as fazem ter um **baixo nível de ruído** em operação, contribuindo com a diminuição da poluição sonora se comparada aos motores a combustão. Ao comparar diferentes fontes de energia que possuem o mesmo volume, a célula combustível apresentará **alta densidade energética** (energia gerada por unidade de volume), possibilitando sua instalação em pequenos espaços, mantendo, mesmo assim, uma grande autonomia. Uma das suas principais vantagens é a do **apelo ambiental**, pois a emissão de óxidos de enxofre e de nitrogênio é mínima quando comparada a termoeletricas e a automóveis, que fazem uso da mesma quantidade de combustível. Além disso, não emitem CO₂ ou emitem muito pouco (dependendo do tipo de célula), e como mencionado, esse gás é o maior responsável pelo efeito estufa. Também, como enfatizado anteriormente, o seu uso minimiza a poluição sonora. Por último, a sua principal vantagem é a **alta eficiência de conversão de combustível em energia elétrica**. Os motores a diesel têm eficiência máxima de 40% e os motores de combustão interna (tipo Otto) chegam no máximo a 20%, enquanto que uma célula combustível chega a 65% podendo chegar a 85% através da co-geração de calor (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016). Outro aspecto importante a ser mencionado é a possibilidade de instalação das células de combustível em regiões remotas, como a Amazônia, onde não existem longas linhas de transmissão de energia elétrica instaladas.

Apesar de todas as vantagens, a célula a combustível ainda não se encontra em fase de comercialização em larga escala. Já existem alguns tipos de célula que são comercializadas, entretanto, atendem a um pequeníssimo mercado, principalmente instituições de ensino e pesquisa. Há também alguns tipos de célula em fase de pré-comercialização. Todos acreditam que a implementação da célula a combustível em larga escala ocorrerá, porém ainda não se sabe quando (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016). Anúncios já foram feitos declarando a época que a implementação ocorreria, todavia isso não aconteceu, por exemplo, a empresa automobilística Chrysler anunciou em 2000 que em 2004 estariam comercializando carros movidos à célula a combustível pelo preço de dezoito mil dólares e como se sabe, isso não ocorreu.

Muitos problemas têm dificultado a implementação comercial em larga escala da célula a combustível, os principais são: **o alto custo dos materiais** utilizados na confecção da célula. Quando se usam materiais mais baratos em escala de laboratório percebe-se uma grande diminuição da eficiência da célula. Uma saída para esse impasse é a produção em larga escala desses materiais mais nobres ou a pesquisa em busca de novos materiais mais

baratos que ainda mantenham a alta eficiência da célula; outro problema é a **alta complexidade** da célula que torna a sua compreensão e fabricação mais difícil e seu custo mais elevado. Uma possível solução é a fabricação de célula mono-câmara; o terceiro problema é a **falta de divulgação** dessa nova tecnologia, como toda nova tecnologia a falta de compreensão e de divulgação acaba levando a outro problema que é a **falta de confiança**, o que torna os investimentos financeiros mais escassos; a quinta dificuldade é a **substituição da infra-estrutura existente**, a mais de cem anos se faz uso de combustíveis fósseis como fonte de energia e toda uma infra-estrutura foi criada para atender essa necessidade, então é muito difícil convencer as pessoas, os investidores e os governos a fazerem a substituição, além de ser muito caro (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

Ainda há um **grande impasse na escolha do mercado ideal** para cada tipo de célula, cada tipo tem suas características peculiares e saber qual tipo vai atender e se adaptar a um determinado nicho comercial ainda é uma tarefa árdua; o penúltimo impasse a se destacar é a **falta de incentivo dos órgãos públicos e de meio ambiente** na pesquisa desse tipo de tecnologia; e por último, **há uma grande distância entre a indústria e os órgãos de pesquisa**, há a necessidade de uma maior aproximação desses setores, unir o capital financeiro das indústrias com o capital intelectual dos órgãos de pesquisa, caso contrário será muito difícil a produção em larga escala da célula (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

O estudo e desenvolvimento de células combustíveis de óxido sólido (SOFCs) são importantes, pois basicamente, a célula a combustível produz, através de reações eletroquímicas, energia elétrica com a emissão de calor e água. Logo, percebe-se que as células de combustível são fontes de energia confiáveis, renováveis e não poluentes, que contribuem de forma pertinente para desenvolvimento sustentável (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

De modo geral, a célula é constituída de três partes: dois eletrodos e um eletrólito. Em um dos eletrodos (o catodo, eletrodo positivo) ocorre a redução (ganho de elétrons) do gás oxigênio, produzindo os ânions O^{2-} , enquanto que no anodo (eletrodo negativo) ocorre a oxidação (perda de elétrons) do gás combustível H_2 produzindo os cátions H^+ . Os elétrons envolvidos na oxirredução passam por um circuito externo, produzindo assim energia elétrica utilizável, enquanto que os íons da reação passam de um lado para o outro da célula através

do eletrólito (condutor iônico), que no caso das *SOFCs* são de óxidos sólidos (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

Como mencionado, existe uma grande dificuldade de substituir a infra-estrutura existente que faz uso de combustíveis fósseis como fonte de energia. Portanto, em uma visão mais realista, se aposta no uso do metano (CH_4) como combustível da *SOFC* (JIANG *et al*, 2008). Entretanto, o material mais usado como anodo ($\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), não possui bom desempenho quando exposto a metano, pois esse material é intolerante à presença de contaminantes nesse combustível, é instável tanto em ambiente oxidante e redutor e é suscetível à formação de depósitos de carbono oriundo do craqueamento do metano. Dessa forma, inúmeros esforços vêm sendo realizados na tentativa de solucionar esses problemas (GORTE e VOHS, 2009).

Estudos com anodos nos quais o transporte eletrônico é feito por materiais cerâmicos ao invés de metais são a área mais promissora na pesquisa recente. A ideia geral é que os problemas mencionados se devem à presença do Ni metálico no material do anodo da *SOFC* e esses problemas poderiam ser eliminados pela remoção do metal, usando somente componentes cerâmicos para o transporte de elétrons e para atividade catalítica (GORTE e VOHS, 2009). Além disso, materiais a base de manganita de lantânio dopadas com estrôncio são na atualidade os materiais mais usados na construção do catodo da *SOFC* (MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016).

Nesse contexto, materiais cerâmicos com estrutura perovskita a base de cromita de lantânio têm demonstrado resultados promissores, como por exemplo, o material $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\sigma}$, cujo desempenho na oxidação direta do metano é similar ao desempenho do $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ na oxidação de hidrogênio, lembrando que este material é o mais usado como anodo da *SOFC* (TAO e IRVINE, 2003). Dentre os materiais a base de cromita de lantânio, os compostos mais promissores são: $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\sigma}$ (TAO e IRVINE, 2004), $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Fe}_{0,66}\text{O}_{3-\sigma}$ (HAAG *et al*, 2008) e $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\sigma}$ (MARTINEZ *et al*, 2006 e TAO e IRVINE, 2003).

Além do desenvolvimento desses materiais promissores, a descoberta de materiais mesoporosos ordenados a base de sílica em 1992 com poros acima de 2 nm e em 1998, materiais com diâmetro de poros da ordem de 10-50 nm (*SBA-15*, *SBA-16*, *FDU-1*) (ZHAO *et al*, 1998 e YU *et al*, 2000), preparados a partir de moldes copoliméricos, especialmente os triblocos, tornou a síntese dos materiais a base de cromita de lantânio uma possibilidade para a pesquisa, através da preparação e caracterização desses compostos, por exemplo, com alta

área superficial para uso em anodo e catodo de *SOFC*. Este tipo de síntese possui baixo custo de preparação e permite o uso de material biodegradável.

Dessa forma, nesta pesquisa pretende-se explorar a síntese não relatada na literatura de materiais porosos para anodos e catodos de células de combustível a base de cromita de lantânio. Espera-se poder preparar melhores materiais $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\sigma}$ para possível implementação como material de anodo e catodo de célula a combustível de óxido sólido (*SOFC*), uma vez que, as propriedades desses sistemas podem ser melhoradas em sínteses a mais baixas temperaturas em virtude das características nanométricas dos materiais preparados com molde polimérico, além de permitir a obtenção de altas áreas superficiais para permeação de H_2 , CH_4 e ar (O_2).

Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo principal a síntese e caracterização de materiais porosos a base de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ para possível implementação como material de anodo e catodo de célula a combustível de óxido sólido (*SOFC*).

Espera-se preparar melhores anodos e catodos de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}(\text{Mn}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ ($X=0,33$ e $0,75$ e $Y= 1, 0,5$ e $0,33$). Na prática são três sistemas, a saber: cromita de lantânio e estrôncio, cromita-ferrita de lantânio e estrôncio e cromita-manganita de lantânio e estrôncio (tab. 1.1). Também busca-se caracterizar a influência da temperatura de calcinação e dos diferentes tipos de dopantes sobre a estrutura cristalográfica e estrutura porosa dos materiais e, em especial, sobre os processos eletrocatalíticos das amostras da tese.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar as amostras por meio da técnica de sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura. Remover esses agentes por meio da calcinação. Além disso, o material sintetizado será usado na confecção de protótipos de células de combustível de óxido sólido que serão submetidos a testes.
- Estudar a estrutura cristalina do material bem como a influência dos parâmetros de síntese sobre essa estrutura. Para tal, usar o Método do pó (difração de raios X).

- Estudar a estrutura porosa dos materiais por meio das técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (*SAXS*), adsorção e dessorção de nitrogênio (*NAI*) e por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) e de transmissão (*TEM*).
- Investigar as propriedades elétricas e a atividade catalítica das amostras a base de cromita de lantânio por meio da técnica de espectroscopia de impedância (*IS*).

Tabela 1.1 - Amostras sintetizadas e caracterizadas neste trabalho.

Sistema	Amostra
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{O}_{3-\delta}$
	$\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,66}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{O}_{3-\delta}$

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Célula a combustível de óxido sólido

A descrição sobre este item que será feita a seguir baseou-se, principalmente, nas seguintes referências: MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.

Célula a combustível

A célula a combustível (*FC-Fuel Cell*) é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas. As características acima também descrevem uma pilha, entretanto, a diferença entre pilha e a célula é que a primeira tem seus eletrodos formados pelos reagentes que serão consumidos durante a reação eletroquímica, isto é, os eletrodos serão deteriorados durante o funcionamento da pilha e ela irá parar de funcionar quando todos os reagentes forem utilizados (e os eletrodos inutilizados), enquanto que na célula, os materiais dos eletrodos não são formados pelos reagentes envolvidos (apesar desses materiais dependerem do tipo de reagente). Os reagentes são fornecidos por fontes externas e, enquanto eles forem fornecidos à célula, essa continuará operando (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.).

Na célula a combustível a reação eletroquímica é uma reação de oxidação-redução (oxi-redução), na qual o gás combustível sofre oxidação no anodo e o gás oxidante sofre redução no catodo, enquanto que os elétrons liberados pela dissociação do gás combustível fluem por um circuito externo sempre no sentido anodo→catodo. Os íons gerados no anodo ou no catodo atravessam o eletrólito (condutor iônico) até o eletrodo oposto, fechando assim o circuito. A água, um dos produtos finais dessa reação, será formada em um dos eletrodos. O eletrodo na qual a água será formada dependerá do sinal elétrico dos íons transportados pelo eletrólito: se os íons forem positivos a água será formada no catodo e, se os íons forem negativos a água será formada no anodo (fig. 2.1.1) (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.).

Figura 2.1.1- Representação esquemática de uma célula a combustível convencional.

Nos primórdios do desenvolvimento da célula a combustível, o gás hidrogênio era usado como combustível e o gás oxigênio como gás oxidante, porém hoje, além do H_2 , o metanol, hidrocarbonetos, entre outros, podem ser utilizados como combustível, assim como o ar (que contém O_2) também pode ser usado como gás oxidante (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.).

Então, de modo geral, as células de combustível têm como reagentes H_2 e O_2 e têm como produtos finais a H_2O , calor e trabalho elétrico. Como se pode observar pelas reações anódica, catódica e global básica de uma célula a combustível com uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito (célula de Grove).

Reação no anodo:

Reação no catodo:

Reação global básica:

Classificação da célula a combustível

A célula a combustível pode ser classificada de diferentes formas dependendo do critério usado na classificação. O critério mais utilizado é o tipo de material usado na confecção do eletrólito. Baseado nisso a célula pode ser: célula combustível alcalina (*AFC- Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de membrana trocadora de próton (*PEMFC- Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), de ácido fosfórico (*PAFC- Phosphoric Acid Fuel Cell*), de carbonato fundido (*MCFC- Molten Carbonate Fuel Cell*) e de óxido sólido (*SOFC- Solid Oxide Fuel Cell*). Existem outras células com outros nomes, por exemplo, a célula a combustível de metanol direto (*DMFC- Direct Methanol Fuel Cell*) que pertence a classe das *PEMFC*, porém esse novo nome se deve a um outro critério que também está sendo usado para classificar a célula, que é o tipo de combustível utilizado. Nesse caso, a célula usa metanol direto sem a necessidade de um reformador de combustível; um outro exemplo é a *IT-SOFC (Intermediate Temperature- Solid Oxide Fuel Cell)* que como pode-se observar pelo nome pertence à classe da *SOFC*, só que aqui a temperatura de operação (800 °C) é menor que da *SOFC* convencional (1000 °C).

Quando se usa somente a temperatura de operação como critério de classificação a célula fica dividida em duas grandes classes: as de baixa temperatura ($T < 250^{\circ}\text{C}$) e as de alta temperatura ($T > 500^{\circ}\text{C}$). A *AFC*, a *PEMFC*, a *PAFC* e consequentemente a *DMFC* são células de baixa temperatura, enquanto que *MCFC*, a *SOFC* e consequentemente a *IT-SOFC* são células de alta temperatura.

Na tabela abaixo há algumas características dos diferentes tipos de célula combustível (tab. 2.1.1).

Na tabela seguinte, todas as células aceitam H_2 como combustível e nas células que aparecem H_2/CO quer dizer que o combustível que é fornecido não é necessariamente o gás hidrogênio, nesses casos outros combustíveis são usados, entretanto não são injetados diretamente na célula, eles passam por um reformador de combustível que libera H_2/CO que vai para a célula. Já no caso em que aparece CH_3OH e hidrocarbonetos que são usados respectivamente pela *PEMFC* e *SOFC* os combustíveis podem ser injetados diretamente na célula, sem a necessidade de um reformador (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Tabela 2.1.1- Quadro-resumo com as principais características dos diferentes tipos de célula.

	<i>AFC</i>	<i>PEMFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Eletrólito (íons transportados no eletrólito)	KOH (OH ⁻)	Nafion (H ⁺)	H ₃ PO ₄ (H ⁺)	Carbonato (CO ₃ ²⁻)	Óxido sólido (O ²⁻)
Combustível	H ₂	H ₂ /CO CH ₃ OH	H ₂ /CO	H ₂ /CO	H ₂ /CO Hidrocarbonetos
Eficiência	50%	40 a 50%	40 a 80%	60 a 80%	65 a 90%
Temperatura de operação	80 a 200 °C	80 a 120°C	180 a 210°C	600 a 700°C	500 a 1000°C
Vantagens	Reação catódica rápida	Baixa corrosão e rápido <i>start-up</i>	Suporta impurezas no combustível	Flexibilidade de combustível	Flexibilidade de combustível
Desvantagens	Reativos caros e alta pureza do combustível	Alta pureza do combustível	Eletrólito corrosivo	Alta temperatura de operação	Alta temperatura de operação e lento <i>start-up</i>

Célula a combustível de óxido sólido (*SOFC- Solid Oxide Fuel Cell*)

A primeira célula a combustível de óxido sólido foi desenvolvida em 1937 por Bauer e Prist e, em 1958, já se tinha a visão de implementá-la comercialmente.

A *SOFC* tem o eletrólito de óxido sólido e opera em temperaturas na faixa de 500 a 1000 °C. Por ela ser constituída por componentes sólidos, apresenta uma maior flexibilidade de construção, permitindo um maior leque de opções quanto a sua concepção. Esse tipo de célula, em geral, também apresenta um menor volume, uma maior facilidade na fabricação e uma maior vida útil, pois não faz uso de elementos corrosivos como, por exemplo, a célula a combustível de ácido fosfórico (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.).

Como opera em alta temperatura a velocidade das reações químicas e eletroquímicas é maior, ou seja, a cinética das reações é favorecida, levando a uma menor perda de tensão da célula por polarização química, não sendo necessário o uso de catalisadores ou sendo possível o uso de catalisadores de materiais menos nobres, pois a alta temperatura já funciona como um catalisador das reações. A *SOFC* tem uma alta tolerância a impurezas presentes no

combustível, possibilitando o uso de diversos tipos de combustíveis, tais como hidrocarbonetos e metanol, entre outros (GORTE e VOHS, 2009). Além disso, ela aumenta sua eficiência de conversão de energia de, aproximadamente, 65% para aproximadamente 90% através da co-geração de energia, e ainda permite que o reformador do combustível seja interno, ligado ao anodo da célula.

Entretanto, a alta temperatura também traz algumas desvantagens, tais como a pouca resistência do sistema a um grande número de ciclos térmicos e a dificuldade em se desenvolver materiais termicamente e quimicamente compatíveis na temperatura de operação (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Na célula de óxido sólido hidrogênio/oxigênio, o gás hidrogênio sofre uma oxidação no anodo e desse processo tem-se íons H^+ e elétrons. Os elétrons liberados desse processo percorrem o circuito externo até atingirem o catodo, onde participam da redução do gás oxigênio formando íons O^{2-} que são conduzidos pelo eletrólito ao anodo, onde se combinam com os íons protônicos formando a água que é eliminada pelo próprio anodo. Além da água, o calor e a energia elétrica são produtos finais de todo o processo (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

2.2 - Anodo e catodo da *SOFC*

A principal função do anodo e do catodo (eletrodos) da *SOFC* é de fornecer sítios ativos para reação eletroquímica de oxidação do combustível e redução do gás oxidante, respectivamente. Para tal, é necessário que os eletrodos sejam porosos para permitir a entrada do combustível e ar, principalmente, para conduzi-lo até os sítios de reação, onde o anodo desempenha o papel de agente catalisador da oxidação do combustível e o catodo desempenha o papel de agente catalisador da redução do gás oxidante. Com a dissociação do combustível e envio dos elétrons para um circuito externo é necessário que o anodo seja um condutor eletrônico. Essa característica também é exigida do catodo, pois ele recebe os elétrons provenientes do circuito externo que participam da redução do oxigênio. Como o principal material do eletrólito da *SOFC* é um condutor aniônico, tem-se a formação de H_2O no anodo, sendo necessário que ele tenha estabilidade em ambiente REDOX (ambiente redutor e oxidante) (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Com a evolução da *SOFC*, hoje se exige dos eletrodos alta condução iônica, pois dessa forma se aumenta a região ativa do *TPB*. *TPB* é o acrônimo em inglês para *three-phase*

boundary que significa fronteira de três fases, ou seja, é uma interface (uma intersecção) entre três regiões. Uma região é constituída pelo eletrodo, outra pelo eletrólito e a terceira pelo combustível ou oxidante. Sendo que o eletrodo é responsável principalmente pela condução eletrônica e pela atividade catalítica (GORTE e VOHS, 2009; MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Como, em uma visão realística, o uso do metano como combustível ao invés de hidrogênio é mais plausível exige-se que o anodo seja resistente à formação de depósito de carbono oriundo do craqueamento do metano e que seja resistente ao envenenamento por impurezas, principalmente a base de enxofre, que são comuns nesse combustível (ALIOTTA *et al*, 2015; GORTE e VOHS, 2009; MORALES *et al*, 2008 e TAO e IRVINE, 2003).

Requerimentos para um bom anodo e catodo de *SOFC*

Os requerimentos exigidos aos materiais candidatos a anodo e catodo de *SOFC* são estabelecidos de acordo com suas funções na célula.

A seguir é apresentada uma visão qualitativa a respeito dos requerimentos que o material candidato a anodo e a catodo da *SOFC* deve possuir e não uma visão quantitativa, tendo em vista que esta visão depende de certos fatores, tais como: os materiais usados, o tipo de empilhamento da *SOFC* (*stack*), ... (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.).

Os requerimentos são exigidos sob certas condições. Neste trabalho as condições são agrupadas em dois tipos: condição de operação e condição geral. A condição de operação consiste em um ambiente redutor para anodo ou oxidante para catodo e em temperatura de operação, enquanto que, a condição geral abrange um ambiente redutor e de oxidação (ambiente REDOX) para o anodo e um ambiente oxidante para o catodo; e temperaturas desde a ambiente até a de fabricação da *SOFC*, passando pela temperatura de operação.

Além disso, neste trabalho os requerimentos exigidos também são classificados em tipos. Isso é feito com o objetivo de agrupá-los e hierarquizá-los em uma ordem de importância. Essa classificação permite ter uma visão mais organizada e hierarquizada dos requerimentos exigidos. Lembrando que, apesar dos diferentes graus de importância, todos os requerimentos devem ser satisfeitos.

Os requerimentos exigidos aos materiais candidatos a eletrodo da *SOFC* são agrupados em três tipos de exigência. No primeiro tipo, os mais importantes, constam as

características exigidas devido ao material ser candidato a material do **anodo e catodo (eletrodos)** da *SOFC*. No segundo tipo, estão listados os requerimentos exigidos devido ao material ser candidato a **material da SOFC**. O terceiro tipo contém as características exigidas do material devido a ele ser candidato a material de um **dispositivo comercial** (fig. 2.2.1).

Figura 2.2.1 – Agrupamento e hierarquia dos requerimentos exigidos do material candidato a anodo e catodo da *SOFC*.

Devido ao fato do material ser candidato a anodo e a catodo da *SOFC* ele tem que ser: agente catalisador, condutor eletrônico, material poroso (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016) e condutor iônico (GORTE e VOHS, 2009). Além dessas características, o material do anodo tem que ser estável em ambiente REDOX, resistente a deposição de carbono e ao envenenamento por contaminantes presente no metano (ALIOTTA *et al*, 2015; GORTE e VOHS, 2009; MORALES *et al*, 2008 e TAO e IRVINE, 2003).

Em uma visão mais aprofundada, o material tem que ser o agente catalisador na reação de oxidação do gás combustível e na reação de redução do gás oxigênio. É necessário que essa função não seja destruída por impurezas presentes nos gases, em especial, resíduos a base de enxofre contido no combustível. E caso se deseje que haja reforma interna do combustível, o material de anodo tem que desempenhar também a função de agente catalisador na reforma interna do combustível fora da região de *TPB*. Isso tudo em condições de operação, ou seja, em um ambiente redutor para o anodo e oxidante para o catodo e em temperatura de operação (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

O material tem que ser um condutor eletrônico, isto é, ele deve possuir uma condutividade eletrônica mínima em condições de operação (GORTE e VOHS, 2009). Quanto maior for a sua condutividade menor serão as perdas ôhmicas. Além disso, a condutividade eletrônica não deve ser tão susceptível à variação da pressão parcial do oxigênio, ou seja, não

pode variar drasticamente em ambiente REDOX para anodo e nem em ambiente oxidante para catodo; e em temperatura de operação (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

O material tem que ser poroso, pois a porosidade permite a entrada dos gases e principalmente o deslocamento destes até os sítios de reação. O limite inferior da porosidade é determinado por considerações a respeito do transporte de massa, enquanto que, o limite superior é ditado por considerações a respeito da resistência mecânica do material (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Como mencionado, devido ao uso de metano como combustível, o material não pode gerar depósitos de carbono ou não pode ser vulnerável à ação desses depósitos. Em outras palavras, não deve haver carbonos nos sítios de reação ou sua presença no material não deve inibir a sua ação catalítica (GORTE e VOHS, 2009).

Por fim, o material tem que ser um condutor iônico em condições de operação, mais precisamente, um condutor misto, pois com a condução iônica aumenta-se as regiões ativas do *TPB* e assim é possível atingir uma melhor atividade catalítica do metano ou de outro combustível e do gás oxidante (GORTE e VOHS, 2009).

Devido ao fato do material ser candidato a material de *SOFc*, ele deve possuir os seguintes requisitos: estabilidade química, estrutural e dimensional; compatibilidade química e coeficiente de expansão térmica adequado (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

O material tem que possuir estabilidade química, estrutural e dimensional em condições gerais, ou seja, em ambiente REDOX no anodo e em ambiente oxidante no catodo; e em ampla faixa de temperatura, desde a ambiente até a de fabricação passando pela operação. Esse material não pode ter transições de fase abruptas que prejudiquem suas propriedades e que levem a uma degradação do desempenho da *SOFc*. Assim como, grandes variações de seu volume que ponha em risco a integridade mecânica da célula (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016.).

O material tem que possuir compatibilidade química com os demais materiais da *SOFc* em condições gerais, em especial com os materiais adjacentes. Caso ele não possua essa propriedade pode ocorrer interações químicas e/ou interdifusão de elementos que, por sua vez, podem causar formação de fases secundárias, alteração no coeficiente de expansão térmica dos materiais, surgimento de condutividade eletrônica no eletrólito, etc. (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

O coeficiente de expansão térmica do material do eletrodo tem que ser equivalente aos coeficientes dos demais materiais da *SOFC* (equiparação entre os coeficientes) em condições gerais. Caso isso esta condição não seja satisfeita, pode ocorrer craqueamento e/ou delaminação dos materiais durante sua fabricação ou operação, que podem levar até à ruptura da célula. Além disso, esse coeficiente não pode ser tão susceptível a variação da pressão parcial do oxigênio (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Como o material do eletrodo é também candidato a um equipamento que será comercializado, que será vendido a um mercado consumidor é necessário que ele possua os seguintes requerimentos: baixo custo, fácil fabricação, elevada resistência mecânica e elevada dureza (MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e KENDALL *et al*, 2016).

Materiais candidatos a anodo e a catodo

O material mais usado como anodo da *SOFC* é o material formado por níquel metálico e por zircônia estabilizada por ítria, ou seja, é o compósito cermeto Ni/ZrO₂- 8 % mol Y₂O₃ (Ni/YSZ) (GORTE e VOHS, 2009; MINH e TAKAHASHI, 1995; MORALES *et al*, 2008 e TAO e IRVINE, 2003). Esse material é de fácil fabricação e extremamente eficiente na oxidação direta de hidrogênio. Entretanto, ele possui baixa estabilidade à exposição direta a metano, intolerância à presença de enxofre nos combustíveis e ausência de estabilidade REDOX (GORTE e VOHS, 2009).

A maioria dos problemas relacionados ao anodo de Ni/YSZ é oriunda da presença do metal (Ni). Portanto, removendo o Ni do anodo aumenta-se a chance de aprimorar o desempenho da *SOFC*. Em outras palavras, substituir o metal por material cerâmico é o mais indicado, pois o restante da célula é confeccionado por esta classe de materiais. Todavia, é muito difícil reunir todos os requerimentos exigidos a um material do anodo em um único material cerâmico (GORTE e VOHS, 2009).

Os materiais cerâmicos mais investigados para uso como anodo possuem estrutura perovskita. Como por exemplo, os materiais a base de titanatos e cromitas de lantânio dopadas com estrôncio (GORTE e VOHS, 2009).

O titanato de lantânio estrôncio (LST) possui baixa condutividade eletrônica em ambiente oxidante. E, apesar de sua condutividade ser maior em meio redutor, ela é insuficiente para esse material ser um forte candidato a material do anodo da *SOFC*. Além

disso, sua condutividade é bem suscetível à variação da pressão parcial de oxigênio (GORTE e VOHS, 2009).

Uma forma de aprimorar a condutividade eletrônica do LST consiste em dopá-lo no sítio B com manganês. O material titanato-manganato de lantânio e estrôncio (LSTM) possui boa condutividade eletrônica, porém sua condutividade iônica é baixa (GORTE e VOHS, 2009).

Uma forma de melhorar a condutividade iônica do LSTM baseia-se na confecção do cermeto LSTM/YSZ. De fato, com a presença do YSZ tem-se uma maior condutividade iônica, porém ele reduz a condutividade eletrônica se comparada à do LSTM. Apesar desse cermeto possuir ótimo desempenho na oxidação do combustível H_2 , seu desempenho na oxidação do CH_4 é fraca, mesmo não gerando resíduos carboníferos e sendo estável à exposição direta de metano. Isso mostra que ele possui baixa atividade catalítica na oxidação deste combustível (GORTE e VOHS, 2009).

Os materiais a base de cromita de lantânio passaram a ser investigadas como candidatas a anodo da *SOFC*, pois a $LaCrO_3$ pura é estável tanto em ambiente oxidante quanto em redutor, possui alta condutividade eletrônica em meio oxidante e moderada em redutor. Devido a essas características, além de ser candidato a anodo, ela é usada desde a década de 70 como material do interconector da *SOFC*. Infelizmente, esse material tem baixa atividade catalítica na oxidação de metano e não tem condutividade iônica (MORALES *et al*, 2008).

Uma possível solução ao problema da baixa atividade catalítica do $LaCrO_3$ puro baseia-se na dopagem desse material tanto no sítio A quanto no B (MORALES *et al*, 2008). Existem vários candidatos a dopante, por exemplo, dopantes no sítio A tem-se Ca, Sr e Ba (MORALES *et al*, 2008 e JIANG *et al*, 2008), ao passo que, do sítio B tem-se Mg (JIANG *et al*, 2008), Fe, Mn, Co, Ni, Ru e V (MORALES *et al*, 2008).

Dentre as distintas combinações possíveis de dopantes, destacam-se os materiais a base de cromita de lantânio com dopante Sr no sítio A e Fe no sítio B (ALIOTTA *et al*, 2015) e com dopante de Sr e Mn, nos sítios A e B, respectivamente (TAO e IRVINE, 2003), pois possuem bom desempenho na oxidação direta do metano.

A proposta inicial do trabalho de teses era focada apenas no uso desses materiais como candidatos à anodo. Porém, como se observou na literatura que os materiais a base de manganita de lantânio dopadas com estrôncio são na atualidade os materiais mais usados na construção do catodo da *SOFC* (MORALES *et al*, 2008; KENDALL *et al*, 2016) e que

materiais a base de cromita-manganita de lantânio e estrôncio são bons candidatos a eletrodo simétrico (MORALES *et al*, 2006), se estendeu a aplicação desses materiais a catodo.

Estrutura perovskita

Como mencionado, os materiais cerâmicos candidatos a eletrodo da *SOFC* são óxidos com estrutura perovskita. A composição química típica desses óxidos é do tipo ABO_3 em que O é oxigênio e A e B denotam dois cátions distintos (ISHIHARA *et al*, 2009).

A estrutura perovskita ideal possui uma rede de Bravais cúbica simples. O íon do sítio A ocupa o centro da rede, o íon do sítio B ocupa os vértices da rede e os íons de oxigênio ocupam o centro das arestas. O íon do sítio A é o maior e possui número de coordenação igual a 12, ou seja, coordenado a doze oxigênios, enquanto o íon do sítio B é menor e possui número de coordenação igual a 6, coordenação octaedral (fig. 2.2.2) (ISHIHARA *et al*, 2009).

A estrutura perovskita ideal está sujeita a distorções que dependem de certos fatores, tais como, o número de coordenação de seus cátions, o fator de tolerância de Goldschmidt e *etc* (ISHIHARA *et al*, 2009). O fator de tolerância (t) estabelece uma relação entre os raios iônicos dos cátions dos sítios A (r_A) e B (r_B) e o raio iônico do ânion oxigênio (r_O). Esse fator é definido como segue (ISHIHARA *et al*, 2009 e JIANG *et al*, 2008):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2.1).$$

Figura 2.2.2 – Estrutura perovskita ideal. Adaptado de <<https://3dciencia.wordpress.com/2013/01/25/perovskite/>>

O fator de tolerância deve possuir certos valores ($0,8 < t < 1,1$) para um material reter a estrutura perovskita e o seu valor tem que ser igual a 1 ou um valor bem próximo para que essa perovskita seja ideal (ISHIHARA *et al*, 2009).

Materiais a base de cromita de lantânio

A cromita de lantânio pura possui estrutura perovskita e é um material polifásico, pois apresenta quatro fases cristalográficas estáveis. Essas fases surgem em pressão atmosférica e com a variação da temperatura (MORALES *et al*, 2008).

A fase ortorrômbica surge entre a temperatura ambiente e aproximadamente 240 a 290 °C, já a fase romboédrica está presente até a temperatura de 1000 °C, a partir dessa temperatura ocorre a transição para a fase hexagonal que permanece até aproximadamente 1650 °C. Finalmente, tem-se a fase cúbica na faixa de temperatura que vai de aproximadamente 1650 até 2500 °C, que é, aproximadamente, a temperatura de fusão do material (MORALES *et al*, 2008).

Existem outros fatores que promovem a transição de fase cristalográfica na LaCrO_3 pura, tais como, a não estequiometria de seus íons e ação de dopantes. Por exemplo, dopar esse material com mais de 10 % mols de Sr promove a transição da fase ortorrômbica para a romboédrica em temperatura ambiente (MORALES *et al*, 2008).

Devido à quantidade de estrôncio e ao fato de seu raio iônico ser bem maior que do La, aquele elemento promove a deformação da estrutura perovskita da cromita de lantânio que se reorganiza em outra fase cristalográfica (JIANG *et al*, 2008). Entretanto, existe uma quantidade limite de estrôncio que irá dopar a estrutura perovskita da cromita de lantânio, o limite de solubilidade daquele elemento na estrutura desse material é de 50 at.% (MORALES *et al*, 2008).

A cromita de lantânio pura é um material difícil de ser densificado, principalmente em ambiente oxidante, ou seja, esse material tende a deter uma estrutura porosa (MORALES *et al*, 2008). Essa característica do material se deve à alta estabilidade química do Cr^{3+} que conserva as seis coordenações com os íons de oxigênio. Essa estabilidade do Cr^{3+} é tanta que ao compará-la à estabilidade dos principais dopantes do sítio B tem-se a seguinte ordem decrescente de estabilidade química: $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Co}^{3+}$. O fato do Cr^{3+} ser hábil em conservar as seis coordenações com os íons de oxigênio garante, de modo geral, aos materiais a base de cromita de lantânio estabilidade REDOX (JIANG *et al*, 2008).

Entretanto, essa característica de conservação da estrutura porosa por parte da cromita de lantânio pode ser perdida devido à deficiência de cromo e/ou efeito de dopantes, pois eles facilitam a sinterização do material (MORALES *et al*, 2008). Por exemplo, os materiais LaCrO_3 , $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_3$ e $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ possuem, em certas condições, os seguintes valores de densidade relativa, nessa ordem: 67, 72 e maior que 94 %. Logo, os dois primeiros materiais são considerados porosos, ao passo que, o material que substitui parte do Cr por Mn é considerado denso (JIANG *et al*, 2008).

A condução elétrica da cromita de lantânio pura é de natureza eletrônica tipo p (MORALES *et al*, 2008 e JIANG *et al*, 2008). Ela se deve principalmente a banda 3d do Cr^{3+} . Sua condução iônica é desprezível devido à pequena quantidade de vacâncias de oxigênio. Isso se deve ao fato do Cr^{3+} ser hábil em conservar as 6 coordenações com os íons de O^{2-} (JIANG *et al*, 2008).

A condução elétrica do LaCrO_3 depende tanto do efeito de dopagem quanto da temperatura e da atmosfera em que se encontra o material.

O ato de dopar a cromita eleva sua condutividade eletrônica, principalmente, quando é dopada por íons divalentes no sítio A. A dopagem aumenta a população de portadores de carga elétrica no topo da banda de valência, formada principalmente pela banda 2p do O^{2-} , e diminui a energia da banda proibida (*gap*). Isso ocorre, provavelmente, devido à transição do Cr^{3+} para Cr^{4+} que gera um aumento na quantidade de lacunas eletrônicas por efeito de compensação de carga elétrica; o material busca a eletroneutralidade (MORALES *et al*, 2008 e JIANG *et al*, 2008).

Como mencionado, a dopagem eleva a condução da cromita. Entretanto, por exemplo, a elevação da condutividade da $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ é menor do que da $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_3$. Isso ocorre, segundo os autores, devido ao fato da dopagem no sítio B por Mn gerar vacâncias de oxigênio que por sua vez atua como doador e acaba minimizando o efeito de dopagem do sítio A por Sr, que gera lacunas eletrônicas que possuem maior mobilidade elétrica que a vacância de oxigênio. O surgimento de vacância é ocasionado pelo fato do Mn não ser tão hábil em conservar as 6 coordenações com os íons de oxigênio se comparado ao Cr (JIANG *et al*, 2008).

A condutividade elétrica do LaCrO_3 tanto pura quanto dopada aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura. Isso demonstra que esses materiais possuem comportamento de Arrhenius (MORALES *et al*, 2008 e JIANG *et al*, 2008). Esse comportamento é descrito pela seguinte equação, conhecida como equação de Arrhenius:

$$\sigma T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.2.2),$$

em que σ é a condutividade elétrica, T é a temperatura em escala absoluta, A é uma constante, R constante universal dos gases e E_a é a energia de ativação da condutividade elétrica (MORALES *et al*, 2008 e JIANG *et al*, 2008).

Quanto à atmosfera, a condutividade elétrica da cromita de lantânio tanto pura quanto dopada é maior em ambiente oxidante do que em redutor. Em ambiente redutor a pressão parcial de oxigênio é menor, o que favorece a formação de vacâncias de O^{2-} . Como mencionado, essas vacâncias desempenham o papel de doador de carga e, assim, minimizam o efeito dos dopantes divalentes, principalmente, no sítio A, consequentemente, diminuem a condutividade elétrica dos materiais (MORALES *et al*, 2008 e JIANG *et al*, 2008).

A cromita de lantânio possui estabilidade química tanto em atmosfera oxidante quanto em redutora e na temperatura de operação da célula. Também possui estabilidade dimensional em meio oxidante, porém ela é menor em meio redutor. Neste meio, com a pressão parcial de O_2 menor, o material perde íons de oxigênio que leva a uma expansão da rede de Bravais e consequentemente a uma expansão do material. A estabilidade dimensional também é influenciada pelos dopantes, por exemplo, a expansão dimensional do material $LaCrO_3$ dopado com Sr é 4 vezes maior que do material dopado com Mg (MORALES *et al*, 2008).

O coeficiente de expansão térmica da cromita de lantânio depende da fase cristalográfica do material, o coeficiente desse material com fase romboédrica ($9,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) é maior que do material com fase ortorrômbica ($6,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). O coeficiente também depende da estequiometria do La, porém permanece praticamente constante com excesso ou deficiência de 10 at.% de La. Quanto ao efeito dos dopantes, esses exercem grande influência sobre o coeficiente (MORALES *et al*, 2008). Por exemplo, o coeficiente da $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ é maior do que da $La_{0,75}Sr_{0,25}CrO_3$ que por sua vez é maior do que da $LaCrO_3$ (JIANG *et al*, 2008).

Capítulo 3 – Técnica de Síntese

3.1 - Método sol-gel convencional

O método sol-gel é um método de síntese química versátil, e é amplamente usado comercialmente. Sua versatilidade advém do fato da técnica ser capaz de produzir tanto materiais orgânicos, quanto inorgânicos e híbridos orgânico-inorgânico. Além disso, entre os materiais inorgânicos é possível sintetizar materiais cerâmicos e vidros, sendo que aquele pode estar na forma de óxido de um único elemento de interesse (TiO_2) ou na forma de óxido de múltiplos elementos de interesse ($\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Além de ser capaz de produzir diferentes tipos de materiais, o método sol-gel produz o mesmo material em diferentes formas. Por exemplo, o material cerâmico pode estar na forma de pó, monolítica, filme fino ou na forma de revestimento (CARTER e NORTON, 2013 e HENCH e WEST, 1990). O material pode estar na forma densa ou porosa.

Esse método é de interesse para a área de cerâmica, pois pode ser usado para produzir pós com grande área superficial e extremamente finos. Além disso, tem-se um excelente controle sobre a pureza e a estequiometria do material final e as sínteses são realizadas em baixa temperatura. Pode-se produzir compostos que o método de fusão no estado sólido não é capaz de produzir e é mais versátil na produção de filmes finos que os métodos de *vapor phase* (CARTER e NORTON, 2013).

O fato do método fazer uso de precursores orgânicos solicita ao técnico que executa a síntese certo conhecimento em nomenclatura e em reações orgânicas, o que pode desestimular físicos e ceramistas. Além disso, dependendo dos precursores selecionados, a síntese pode ser de alto custo. Por exemplo, ao comparar duas fontes de cromo, um cloreto ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e um alcóxido ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) têm-se, respectivamente, os seguintes preços: R\$ 70,00 (100 g) e R\$ 1588,00 (25 g) uma diferença percentual de aproximadamente 98,9 %. Esses valores foram obtidos no *website* brasileiro da Empresa Sigma-Aldrich (consultado em 27/10/2014). Todavia, a principal desvantagem da técnica ao se produzir material cerâmico pode surgir durante a secagem do gel. Durante esse processamento, o gel sofre um encolhimento que pode levar ao seu craqueamento (CARTER e NORTON, 2013 e HENCH e WEST, 1990).

Como o método de sol-gel é bem flexível existe a possibilidade de se ter a execução de distintas etapas do método até obter o material desejado. Apesar da diversidade de etapas (e

de rotas) de síntese dentro desse método, há duas etapas que são comuns a todas as rotas possíveis (o que dá origem ao nome do método): a etapa sol e a etapa gel.

A etapa sol é caracterizada por ser uma dispersão em que o disperso é sólido e o dispersante é líquido (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990). Enquanto que, a etapa gel é ao contrário, ou seja, é caracterizada por ser uma dispersão em que o disperso é líquido e o dispersante é sólido (CARTER e NORTON, 2013).

De modo geral, para produzir materiais cerâmicos densos na forma de pós óxidos via método sol-gel é necessário, além das duas etapas mencionadas, uma terceira etapa: a etapa do pós óxidos (CARTER e NORTON, 2013).

Conceitos fundamentais

A dispersão (ou mistura) é constituída pelo disperso e dispersante. O material que é disseminado (espalhado) em um dado meio é nomeado de disperso, ao passo que, o material que recebe o disperso é nomeado de dispersante (MAHAN e MYERS, 1996).

A dispersão pode ser classificada como solução (solução verdadeira), dispersão coloidal (colóide) ou suspensão, dependendo do diâmetro médio do disperso (MAHAN e MYERS, 1996).

A solução é uma dispersão em que o diâmetro médio do disperso é inferior a 1 nm. Ela não possui distinção de fases tanto em nível macroscópico quanto em nível microscópico e, por isso, é uma mistura homogênea. Quando a dispersão é do tipo solução, o disperso e o dispersante são nomeados, respectivamente, como soluto e solvente (MAHAN e MYERS, 1996).

Se o diâmetro médio do disperso é superior a 1000 nm, a dispersão é classificada como suspensão. Ela possui distinção de fases tanto em nível microscópico como macroscópico e, conseqüentemente, é uma mistura heterogênea (MAHAN e MYERS, 1996).

Por fim, a dispersão coloidal possui disperso com diâmetro médio entre 1 e 1000 nm (BRINKER e SCHERER, 1990). Essa dispersão não possui distinção de fase em nível macroscópico, contudo, possui em nível microscópico e, logo, é uma mistura heterogênea.

A dispersão coloidal poder ser de diferentes tipos. Devido ao método de síntese usado nesse trabalho, os tipos sol e gel são de interesse. A dispersão do tipo sol possui um disperso sólido e o dispersante líquido (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990), em contraponto, o tipo gel possui disperso líquido e dispersante sólido.

Devido às dispersões coloidais do tipo sol e gel é que o método de síntese usado nesse trabalho recebe o nome de método sol-gel.

Procedimento geral do método

O método sol-gel não se restringe somente às etapas sol e gel quando se deseja produzir pós cerâmicos de óxidos na forma densa. Além das etapas citadas é necessário que o material passe pela etapa conhecida como pós óxidos, que é alcançada por meio dos métodos de processamento de secagem, calcinação e sinterização (fig. 3.1.1) (CARTEN e NORTON, 2013).

Figura 3.1.1 – Etapas do método sol-gel convencional (CARTEN e NORTON, 2013).

Materiais precursores

Alguns cuidados devem ser tomados durante a escolha dos materiais precursores. Na síntese de pós óxidos de um único elemento químico de interesse, deve-se atentar ao grau de solubilidade do reagente no dispersante. Lembrando-se que a água deve estar sempre presente no dispersante, tendo em vista que ela é fundamental para a reação de hidrólise. Portanto, caso o reagente selecionado não seja solúvel em água pura, pode-se usar outros dispersantes como álcool e água acidificada (CARTEN e NORTON, 2013).

Ao sintetizar pós óxidos de múltiplos elementos químicos de interesse, além de se atentar ao grau de solubilidade, é importante observar a taxa de hidrólise dos diferentes reagentes. Caso haja uma grande diferença nessas taxas, deve-se misturar primeiro o reagente com taxa de hidrólise mais lenta e só depois misturar os demais (CARTEN e NORTON, 2013).

Tanto reagentes de natureza orgânica como inorgânica podem ser usados na síntese sol-gel. Usa-se muito reagentes a base de alcóxidos, principalmente, na síntese de materiais a base de Si, devido ao fato, de ser de fácil obtenção, síntese, purificação e de produzirem nanopartículas. Caso o alcóxido do elemento químico de interesse não seja adequado para uma dada síntese, podem-se usar sais (cloretos e nitratos) do elemento desejado (CARTEN e NORTON, 2013).

Os alcóxidos são bases conjugadas de álcool, em outras palavras, ele é formado pelo átomo do elemento químico de interesse ligado a um íon de oxigênio de valência 1- que por sua vez está ligado a um grupo orgânico (BRINKER e SCHERER, 1990):

Em que "*M*" é o elemento químico de interesse, "*Z*" é a valência desse elemento, "*O*" é o íon de oxigênio e "*R*" é o grupo orgânico (CARTEN e NORTON, 2013).

Os alcóxidos são obtidos pela reação entre o elemento (*M*) e um álcool (*ROH*) (BRINKER e SCHERER, 1990):

O grupo orgânico pertencente ao alcóxido é uma alquila, isto é, é um hidrocarboneto alifático (sem anel aromático) e saturado (só há ligações simples entre carbonos) em que houve a remoção do átomo de hidrogênio. A fórmula química da alquila é dada por (BRINKER e SCHERER, 1990):

Existem duas possíveis formas de nomear os alcóxidos, uma nomenclatura é oriunda da *IUPAC* e a outra, da Química Orgânica. Normalmente, usa-se a nomenclatura desta para nomear alcóxidos com até quatro carbonos no grupo alquila, enquanto, que para alcóxidos com mais de quatro carbonos usa-se a nomenclatura da *IUPAC* (CARTEN e NORTON, 2013).

A nomenclatura oriunda da Química Orgânica é formada por duas palavras. A primeira palavra é formada por um prefixo, um enfixo e um sufixo. O prefixo indica o número

de grupos alquila, o enfixo indica o número de carbonos na alquila e sufixo é o termo óxido. Enquanto que a segunda palavra é o nome do elemento químico ligado ao íon de oxigênio do alcóxido (fig. 3.1.2). Lembrando que o enfixo para um, dois, três e quatro carbonos são, respectivamente, met, et, prop e but. Por exemplo, o alcóxido $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ recebe o nome, de acordo com a Química Orgânica, de tetraetóxido de silício (CARTEN e NORTON, 2013).

Figura 3.1.2 – Nomenclatura dos alcóxidos segundo a Química Orgânica.

As propriedades dos alcóxidos devem-se principalmente ao elemento químico "*M*", mais precisamente, à eletronegatividade desse elemento. Por exemplo, alcóxidos de metais da família alcalina e alcalina terrosa são sólidos iônicos, ao passo que, de silício e de germânio são líquidos covalentes (CARTEN e NORTON, 2013).

TEOS

A fonte de silício mais utilizada é conhecida como TEOS. São encontradas duas nomenclaturas distintas para esse reagente na literatura. Uma está de acordo com a IUPAC, enquanto que, a outra segue as regras de nomeação da Química Orgânica. Naquela, significa tetraetil ortosilicato (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990), ao passo que, nesta, tetraetóxido de silício (CARTEN e NORTON, 2013).

Segundo a nomenclatura, a composição química de TEOS é $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (fig. 3.1.3) (BRINKER e SCHERER, 1990 e HENCH e WEST, 1990).

Esse material precursor é um alcóxido de silício de natureza líquida e covalente. Ele é insolúvel em água e solúvel em etanol (CARTEN e NORTON, 2013).

Figura 3.1.3 – Estrutura química do TEOS.

TEOS ao sofrer hidrólise tem como produtos finais silanol e etanol (fig. 3.1.4). Os reagentes que participam da condensação da fonte de Si, assim como, os produtos finais dessa reação dependem do meio no qual ocorre. Em meio aquoso, a condensação ocorre entre o silanol e silanol e produz siloxano e água. Em meio alcóolico, ocorre entre TEOS e silanol e gera siloxano e etanol (fig. 3.1.5) (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.1.4 – Reação de hidrólise do TEOS.

Figura 3.1.5 – Reação de condensação do TEOS. (a) Meio aquoso e (b) meio alcóolico.

A presença de catalisadores influencia a taxa de hidrólise e de condensação dos reagentes. Catalisadores ácidos aceleram a taxa de hidrólise e retardam a de condensação. Ao passo que, catalisadores básicos agem de forma oposta aos catalisadores ácidos (JOHANSSON, 2010).

Etapa sol

A etapa sol inicia-se com a adição dos reagentes no dispersante. Essa etapa caracteriza-se por possuir um disperso sólido e um dispersante líquido (BRINKER e SCHERER, 1990).

É na etapa sol que ocorrem as reações de hidrólise e de condensação que culminam na etapa gel. A hidrólise é uma reação química em que ocorre a quebra de uma molécula devido à ação da água (BRINKER e SCHERER, 1990) (fig. 3.1.6). A condensação é uma reação química em que duas moléculas se combinam para formar uma única molécula, durante essa reação há descarte de uma molécula menor (BRINKER e SCHERER, 1990). Portanto, as reações de hidrólise e de condensação são consideradas reações inversas.

Figura 3.1.6 – Reação de hidrólise. M indica um metal, R um radical orgânico, O é oxigênio e H é hidrogênio (CARTEN e NORTON, 2013).

A reação de condensação pode ser de auto-condensação ou de condensação cruzada. Como o próprio nome indica, a reação de auto-condensação ocorre entre moléculas que

possuem o mesmo elemento químico principal, enquanto que, a cruzada ocorre entre moléculas com os elementos químicos principais distintos (fig. 3.1.7) (CARTEN e NORTON, 2013).

Figura 3.1.7 – (a) Reação de auto-condensação e (b) reação de condensação cruzada. M indica um metal, M* outro tipo de metal, R é um radical orgânico, O e H são, respectivamente, oxigênio e hidrogênio (CARTEN e NORTON, 2013).

A transição da etapa Sol para a etapa Gel é caracterizada pelo aumento abrupto da viscosidade da dispersão (CARTEN e NORTON, 2013).

Etapa gel

Ao contrário da etapa sol, a etapa gel é caracterizada por um disperso líquido aprisionado em um dispersante sólido. Tem-se uma estrutura tridimensional, contínua e rígida com cavidades que aprisionam o líquido (CARTEN e NORTON, 2013).

A etapa gel pode ser do tipo gel polimérico ou gel coloidal (gel particulado). Devido a essa classificação da etapa gel, há duas grandes rotas de síntese de materiais cerâmicos de pós óxidos densos via método sol-gel: rota gel polimerização e rota gel coloidal (CARTEN e NORTON, 2013).

Devido ao processo de gelificação, o material final caracteriza-se por ser um gel amorfo, híbrido orgânico-inorgânico, rico em resíduo orgânico e pobre em óxido, ou seja, o material resultante da etapa gel é um sólido rígido, cujos átomos não estão organizados em um padrão regular e repetitivo e que possui interstícios preenchidos por líquidos (CARTEN e NORTON, 2013).

Etapa pós óxidos

Durante a etapa pós óxidos, o material oriundo da etapa gel é submetido à secagem e queima (calcinação e sinterização) (CARTER e NORTON, 2013).

A secagem é aplicada para eliminar os resíduos carboníferos e o dispersante, dessa forma, ela produz um gel amorfo pobre em óxido, sem resíduos orgânicos e dispersante. A calcinação é usada para introduzir oxigênio no material. Assim, após esse procedimento, tem-se um gel amorfo, seco, rico em óxido e sem resíduos carboníferos. Por último, o material é submetido à sinterização que produz óxidos cristalinos e densos (CARTER e NORTON, 2013).

Existem diferentes tipos de géis secos (aerogel, xerogel, sonogel, criogel e vapogel) cada um como uma característica de interesse e obtidos por diferentes formas de procedimento. O aerogel possui aproximadamente 95 % de porosidade e é obtido ao acondicionar o gel em autoclave e evacuação crítica. O xerogel possui microporos e porosidade entre 40 a 60 %; ele é obtido por evaporação natural. O sonogel é útil para produzir materiais com multicomponentes e é formado pela ação de ultrassom e em autoclave. O criogel gera pós bem finos e, por isso, a sua formação não é aconselhada para produzir sólidos monolíticos. Esse gel é obtido por processo de liofilização em que o gel é congelado em vácuo e tem a eliminação do dispersante e dos resíduos orgânicos por meio da sublimação. Por fim, o vapogel é produzido quando se deseja incorporar aditivos ao material. Nesse caso, o gel seco é formado após submeter o material a um fluxo de ar com o elemento que se deseja adicionar ao material e evaporação natural (CARTER e NORTON, 2013).

A secagem pode se tornar a sub-etapa mais crítica na produção do material, tendo em mente que um grave problema pode ocorrer durante esse procedimento. Ela, além de eliminar os resíduos orgânicos e o dispersante, também promove o encolhimento do material que por sua vez pode levar ao craqueamento do mesmo (CARTER e NORTON, 2013).

A probabilidade de ocorrer o craqueamento do material é maior quando se trabalha com gel bem espesso e com altas taxas de secagem. Entretanto, existem formas de trabalhar com altas taxas de secagem sem que haja craqueamento. Uma das formas consiste em fortalecer o gel, outras formas, consistem em trabalhar com gel com maior tamanho de poro e com menor energia interfacial líquido e sólido. Também pode realizar a secagem em condições supercríticas, ou seja, executar a secagem em temperatura e pressão superiores à

temperatura e pressão crítica do dispersante. Por exemplo, a temperatura e a pressão crítica da água são, respectivamente, 374 °C e 22 MPa, enquanto que, do etanol são 243 °C e 6,4 MPa (CARTER e NORTON, 2013).

Assim como na secagem, alguns parâmetros devem ser observados durante a queima do gel seco, tais como: a alta área superficial, a baixa densidade de ligações cruzadas, assim como, a capacidade de relaxação do material. Pois, esses parâmetros são forças direcionadoras que promovem a transição do gel amorfo para o óxido cristalino durante a calcinação e sinterização (CARTER e NORTON, 2013).

O material final, após etapa pós óxidos, caracteriza-se por ser um óxido cristalino, denso e sem resíduos orgânicos (CARTER e NORTON, 2013).

3.2 - Método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura

Até o presente momento, não constam na literatura artigos que relatam a síntese dos materiais investigados nessa tese pelo método sol-gel com agente direcionador de estrutura. Como a síntese desse trabalho originalmente se baseia na produção de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ desenvolvida no doutorado de Rebeca Bacani (BACANI, 2014) que, por sua vez, se inspirou na produção do material *SBA-15* (sílica porosa) tem-se que a revisão bibliográfica sobre o método sol-gel se baseia, principalmente, na síntese da *SBA-15*. Ela contém muitos pontos em comum com a síntese desenvolvida na tese (agente direcionador, tratamento hidrotérmico). Além do que, há muitas investigações e referências bibliográficas sobre *SBA-15*.

Baseado na metodologia de síntese da *SBA-15* pode-se estabelecer etapas gerais de síntese de óxidos porosos.

A metodologia tradicional de síntese da *SBA-15* consta em adicionar Pluronic® P123 (agente direcionador de estrutura) em solução aquosa acidificada (solvente), seguida da adição da fonte de Si, normalmente TEOS. Essa dispersão fica em agitação mecânica por 2 a 20 horas a 40 °C. Posteriormente, o material é submetido ao tratamento térmico na temperatura de 80 a 130 °C por um período de 24 a 72 horas. Depois disso, ele é filtrado e, por fim calcinado a 550 °C por 5 horas em ar para remoção da P123 (JOHANSSON, 2010).

Assim sendo, a etapa sol se inicia pela inserção do P123 no solvente e a transição da etapa sol para gel ocorre quando a taxa de hidrólise e condensação do TEOS é suficiente para provocar um aumento abrupto da viscosidade do meio. Dessa forma, a etapa gel é caracterizada pela presença de P123 e TEOS na dispersão de alta viscosidade. Para produzir

óxido poroso é necessário que o material passe por um processo de calcinação. Portanto, as etapas gerais de produção de óxido poroso via método sol-gel com agente direcionador de estrutura são: etapa sol, etapa gel e etapa óxido poroso (fig. 3.2.1).

Figura 3.2.1 - Etapas gerais de síntese de óxidos porosos via método sol-gel com agente direcionador de estrutura.

Materiais porosos

Os materiais porosos têm sido intensamente investigados por se destacarem em áreas aplicadas, como: separação de moléculas (ZHAO *et al*, 1998), absorção seletiva e catálise (PATARIN, 2004).

Ao usar como critério de classificação o diâmetro médio dos poros, segundo a *IUPAC* (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o material poroso é classificado em: microporoso, mesoporoso e macroporoso. O diâmetro médio dos poros é, nessa ordem, inferior a 2 nm, entre 2 e 50 nm e superior a 50 nm (fig. 3.2.2) (JOHANSON, 2010).

Figura 3.2.2 - Classificação dos materiais porosos de acordo com a *IUPAC*.

Dois grupos de materiais porosos têm-se destacado. Um é constituído de sólidos cristalinos microporosos (por exemplo: aluminosilicatos e zeólitas) e o outro, de sólidos com mesoporos ordenados (PATARIN, 2004).

Os sólidos cristalinos microporosos são sintetizados a partir de moldes orgânicos a base de amina e éter, ao passo que, os sólidos com mesoporos ordenados são produzidos a partir de moldes a base de moléculas surfactantes (PATARIN, 2004).

Os materiais mesoporosos são formados por óxidos, tais como: SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 e Fe_2O_3 . Sendo que os óxidos de silício podem ser do tipo *MCM*, *SBA* (PATARIN, 2004), *KIT*, *AMS*, *FDU* e *MSU* (JOHANSSON, 2010).

Os *MCMs* (*Mobil Composition of Matter*) foram produzidos pela primeira vez em 1992 no laboratório da *Mobil Corporation*. Esses materiais são produzidos em meio básico a partir de moléculas surfactantes catiônicas (agentes direcionadores de estrutura) (KRESGE, *et al*, 1992 e BECK *et al*, 1992)

Como exemplo de *MCMs*, tem-se o *MCM-48* que possuem poros ordenados em uma estrutura cúbica e o *MCM-41* (ZHAO *et al*, 1998) cujo poros estão ordenados em uma estrutura hexagonal em duas dimensões (JOHANSSON, 2010).

Enquanto que as *SBA*s (*Santa Barbara Amorphos*) foram produzidas pela primeira vez em 1998 por Zhao e seus colaboradores (ZHAO *et al*, 1998). Esses materiais são sintetizados em meio ácido a partir de moléculas surfactantes não iônicas neutras (JOHANSSON, 2010 e ZHAO *et al*, 1998).

A sílica *SBA-16* é um material constituído de mesoporos esféricos ordenados em uma estrutura cúbica de corpo centrado, sendo o Pluronic® F127 o agente direcionador de estrutura usado na síntese (JOHANSSON, 2010).

A *SBA-15* é um sólido amorfo formado por óxido de silício (sílica, SiO_2) e possui poros cilíndricos com diâmetro em escala meso, sendo que esses poros estão ordenados em uma estrutura hexagonal 2D (fig. 3.2.3) (ZHAO *et al*, 1998; ZHOU *et al*, 2007 e JOHANSSON, 2010). O diâmetro dos poros obtidos está na faixa entre 4 e 26 nm sendo raro o caso de diâmetro superiores a 12 nm. O comprimento dos poros varia de 200 nm até micrometros. O Pluronic® P123 é o agente direcionador de estrutura usado na síntese da *SBA-15* (JOHANSSON, 2010).

A *SBA-15* difere da *MCM-41* nas condições de síntese e, principalmente, por aquela possuir uma rede de microporos que circunda e interconecta os seus mesoporos. Essa rede é extremamente importante para a *SBA-15*, pois lhe garante uma maior área superficial, assim como, a manutenção do ordenamento das réplicas, seja na forma de haste ou canudo, em que ela é usada como molde (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.3 - Representação da estrutura poro da *SBA-15*.

Uma hipótese para a formação da rede de microporos da *SBA-15* se deve a eliminação dos blocos *PEO* (parte hidrofílica do Pluronic® P123) durante a calcinação. Esses blocos ficam ocluídos nas paredes de sílica e após a sua remoção por calcinação liberam espaço para a formação dos microporos (JOHANSSON, 2010).

A *SBA-15* tem inúmeras aplicações, ela é usada como molde para fazer réplicas de diferentes materiais, assim como, para crescer nanopartículas e nanofios (JOHANSSON, 2010). Na área da medicina, é usada para transportar medicamentos e suas propriedades podem ser aprimoradas para serem usadas como cosméticos, através da incorporação de elementos químicos de interesse nas paredes da sílica.

Algumas sínteses da *SBA-15* fazem uso de agentes dilatadores de estruturas como 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB) e 1,3,5-triisopropilbenzeno (TIPB) que promovem, como o próprio nome indica, a dilatação das moléculas dos blocos *PPO* (parte hidrofóbica do P123). Gerando assim mesoporos maiores, após a remoção do molde. Entretanto, quando esses agentes são usados em maiores quantidades, além de promoverem mesoporos maiores, também propiciam uma alteração no formato e no ordenamento do *SBA-15*. Nesses casos, a sílica porosa pode ser transformada em uma espuma mesocelular (JOHANSSON, 2010) ou em uma vesícula multilamelar (ZHOU *et al*, 2004).

Quando a razão em massa de TMB/P123 é superior a 0,2, a *SBA-15* se transforma em *MCF* (*Mesocellular Foam*), ou seja, em uma espuma mesocelular formada por poros esféricos interconectados por pequenas janelas (fig. 3.2.4) (JOHANSSON, 2010).

Quando a razão em mols de TIPB/P123 é igual ou superior a 4,3, a *SBA-15* se transforma em *MLV* (*Multilamellar Vesicle*). A vesícula multilamelar é constituída por cascas esféricas concêntricas de SiO₂ intercaladas por cascas esféricas concêntricas de poros (fig. 3.2.5) (ZHOU *et al*, 2004).

Figura 3.2.4 – Representação da estrutura porosa do *MCF* (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.5 – Representação da estrutura porosa do *MLV* (ZHOU *et al*, 2007).

Agente direcionador de estrutura

Agentes direcionadores de estrutura ou *SDA* (*structure – directing agent*) ou moldes micelares são responsáveis pela formação de estrutura porosa do material.

Os *SDAs* são moléculas surfactantes, ou seja, são moléculas anfifílicas que minimizam a energia superficial e, conseqüentemente, a energia livre do sistema. Como são anfifílicas, possuem uma parte hidrofílica de natureza polar e uma parte hidrofóbica de natureza apolar (fig. 3.2.6) (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.6 – Molécula surfactante (JOHANSSON, 2010).

De acordo com a natureza elétrica do grupo principal, os surfactantes são classificados em: catiônico, aniônico, não iônico e zwitteriônico (JOHANSSON, 2010).

A carga elétrica dos surfactantes catiônicos, aniônicos e não iônico são, respectivamente, positiva, negativa e neutra (JOHANSSON, 2010). O grupo principal do surfactante zwitteriônico é eletricamente neutra, porém possui entidades químicas distintas com cargas elétricas opostas.

O fato dos surfactantes serem anfifílicos é extremamente importante, pois permite que eles se solubilizem tanto em meio polar quanto em apolar. Além disso, caso o meio seja constituído de líquidos miscíveis, o surfactante se solubiliza na interface entre os líquidos (JOHANSSON, 2010).

A importância dos surfactantes para os materiais porosos é que eles formam micelas (agregados de surfactantes) que dão origem a estrutura porosa após serem removidas do material (JOHANSSON, 2010).

Os surfactantes ao serem adicionados no dispersante migram para a região de superfície ou para a região de interface do dispersante caso seja formado por líquidos imiscíveis. A medida que se adiciona mais surfactantes, logicamente, aumenta-se a sua concentração até atingir um ponto (em que a energia superficial é mínima), conhecido como concentração micelar crítica ou *CMC* (*critical micelle concentration*). Ao atingir o valor do *CMC*, iniciasse a formação das micelas.

A formação das micelas, assim como, a formação do seu ordenamento, dependem do parâmetro de empacotamento crítico ou *CPP* (*critical packing parameter*). O *CPP* é definido “operacionalmente” como:

$$CPP = \frac{v}{a \cdot l} \quad (3.2.1).$$

Em que “a” é a área da parte hidrofílica, “v” e “l” são, nessa ordem, volume e comprimento da parte hidrofóbica (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

O *CPP* para formar *SBA-15*, ou seja, micelas cilíndricas ordenadas em um padrão hexagonal 2D é entre $1/3$ e $1/2$ (JOHANSSON, 2010). Ao passo que, para formar *MLV*, isto é, micelas na forma de vesículas multilamelares (forma de cebola) é entre $1/2$ e 1 (ZHOU *et al*, 2007).

Um fator que exerce enorme influência sobre o surfactante e, conseqüentemente, sobre a formação das micelas é a temperatura. Ela determina o grau de hidratação tanto da parte hidrofílica como da parte hidrofóbica e, portanto, exerce influência sobre a área do bloco hidrofílico e sobre volume da parte hidrofóbica (JOHANSSON, 2010).

Quanto maior a temperatura, menor é o valor do *CMC*. Em outras palavras, menor será a quantidade de surfactante necessária para formar as micelas (JOHANSSON, 2010).

Surfactantes de interesse conhecidos como Pluronic[®] (marca registrada), são usados na síntese dos materiais *SBA*, em especial *SBA-15*, que são fontes de inspiração para a síntese dos materiais ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) investigados na tese de Bacani (BACANI, 2014) e, por conseqüente, fontes para a síntese dessa tese.

Os Pluronic[®] são copolímeros anfifílicos, não iônicos formados por triblocos do tipo $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$. Assim sendo, são constituídos de dois blocos *PEO* que são poli óxido de etileno e de um bloco *PPO* que é poli óxido de propileno (ZHAO *et al*, 1998). Na faixa de temperatura de reação da síntese das SBAs, os blocos *PEO* são de natureza hidrofílica e o bloco de *PPO* é de natureza hidrofóbica (JOHANSSON, 2010).

Os Pluronic[®] são identificados por uma letra seguida de 2 ou 3 números. A letra indica a aparência da Pluronic[®] e pode ser do tipo F (*flock*), P (*paste*) ou L (*liquid*) que representam, nessa ordem, sólido (flocos), pasta (ou cola) ou líquido. O primeiro ou os dois primeiros números (no caso de representação com 3 algarismos) vezes 300 indica(m) o valor aproximado do peso molecular do bloco *PPO*, enquanto que, o último número vezes 10 representa o valor aproximado da fração do peso molecular do bloco *PEO* (JOHANSSON, 2010). Por exemplo, o Pluronic[®] F127 usado no sistema da *SBA-16* tem aparência de sólido, o peso molecular aproximado do bloco *PPO* é de 3600 e a fração aproximada do peso molecular do bloco *PEO* é de 70.

As características dos Pluronic[®] que exercem maior influência na formação das moléculas são: estrutura, comprimento, razão *EO/PO* e peso molecular. Por exemplo, para Pluronic[®] com blocos *PEO* idênticos, quanto maior for o bloco *PPO* menor será o valor do *CMC* (JOHANSSON, 2010).

O Pluronic[®] P123 é o agente direcionador de estrutura utilizado na síntese dos materiais dessa tese. Ele também é utilizado na síntese do material *SBA-15*.

O P123 é um copolímero anfifílico, não iônico e tribloco do tipo $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, isto é, possui dois blocos *PEO* cada um com 20 óxidos de etileno e um bloco *PPO* com 70 óxidos de propileno (ver Fig. 3.2.7) (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

Figura 3.2.7 – Estrutura química do Pluronic® P123 (JOHANSSON, 2010).

Esse Pluronic® tem aparência de pasta e seu peso molecular é de 5800 (ZHOU *et al*, 2007).

O P123 junto com o TEOS são os principais responsáveis pela formação da estrutura porosa com mesoporos cilíndricos organizados em um padrão hexagonal 2D da SBA-15 (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

A natureza do mecanismo de formação da *SBA-15* é similar ao mecanismo de formação de cristais líquidos (*MLC*). A diferença está na participação do reagente fonte do material de interesse. No *MLC* a estrutura micelar está toda formada antes da adição do reagente. Na formação da *SBA-15* o reagente (na maioria dos casos, TEOS) participa junto com o P123 da formação da estrutura micelar do material. Esse mecanismo é conhecido como *template* cooperativo (JOHANSSON, 2010).

O mecanismo de formação da *SBA-15* pode ser dividido em 4 etapas (fig.3.2.8).

Na primeira etapa, com adição de P123 tem-se a formação da dispersão micelar com micelas esféricas. Posteriormente, com a adição de TEOS tem-se o alongamento da micela que se transforma em uma micela cilíndrica e com a condensação da fonte de Si nos blocos *PEO* as micelas cilíndricas se organizam em uma estrutura hexagonal 2D.

Na terceira etapa com o aumento da condensação da fonte de Si, a formação da matriz inorgânica ao redor das micelas se torna mais evidente. Por último, com a calcinação e com a eliminação do P123 tem-se a sílica amorfa com mesoporos ordenados em uma estrutura hexagonal 2D (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.8 – Ilustração do mecanismo de formação da *SBA-15* (JOHANSSON, 2010).

Em uma visão mais detalhada do mecanismo de formação da *SBA-15* temos: primeiro, se adiciona P123 no dispersante até atingir o valor da *CMC*. Com isso, tem-se a formação da micela esférica que é constituída de uma parte mais interna nomeada de caroço (*core*) que é formada pelos blocos *PPO* (hidrofóbicos) e por uma parte mais externa chamada de coroa (*corona*) que é feito de blocos *PEO* (hidrofílicos) (fig.3.2.9) (JOHANSSON, 2010).

Depois se adiciona TEOS na dispersão micelar, que por ser hidrofóbico, migra para o caroço onde é hidrolisado, liberando etanol, que incha os blocos *PPO* e assim inicia-se o alongamento da micela esférica. Devido à hidrólise, o TEOS se transforma em silanol (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.9 – Constituição da micela esférica (JOHANSSON, 2010).

Posteriormente, o silanol migra para a região da casca onde concomitantemente com o alongamento da micela esférica sofre condensação/polimerização na região de interface *core/corona*. Após essa etapa, as micelas esféricas foram transformadas em cilindros (JOHANSSON, 2010).

Depois a fonte de Si sofre condensação/polimerização somente na região da *corona*. Devido a isso, há uma alteração na quantidade de H₂O nessa região. Essa alteração promove interações atrativas entre micelas cilíndricas que passam a formar uma estrutura micelar hexagonal 2D (JOHANSSON, 2010).

A condensação/polimerização da fonte de Si na interface *core/corona* e somente *corona* são responsáveis pela formação da parede de precursores de silício.

À medida que a fonte de Si se condensa/polimeriza vai se formando uma matriz em torno das micelas. Por fim, com a calcinação tem-se a sílica amorfa com mesoporos cilíndricos ordenados em uma estrutura hexagonal 2D (JOHANSSON, 2010).

A transformação da micela esférica de P123 em cilíndrica pode ser provocada pela presença de etanol (como mencionado anteriormente), pela adição de sal e pela elevação da temperatura. O etanol aumenta o volume da parte hidrofóbica, enquanto que, o sal ao desidratar os blocos *PEO* diminui a área da parte hidrofílica e a elevação da temperatura promove ambos os efeitos, ou seja, dilata os blocos *PPO* aumentando o volume da parte hidrofóbica e desidrata os blocos *PEO* diminuindo a área da parte hidrofílica. Todos esses efeitos proporcionam uma elevação do *CPP* e, conseqüentemente, a transição da micela esférica para a cilíndrica (JOHANSSON, 2010).

Outra questão interessante a respeito da formação da *SBA-15* trata-se do porquê os poros cilíndricos desse material não serem vedados nas suas extremidades. Uma possível resposta, que advém de simulações, explica que a fonte de Si condensada busca se fixar em regiões de menor energia superficial, ou seja, em regiões de menor curvatura. Logo, durante o alongamento da micela esférica em cilíndrica, as extremidades das calotas esféricas apresentam maior curvatura e, por isso, a fonte de Si se fixa nas paredes laterais e não nas extremidades (JOHANSSON, 2010).

Agente dilatador de estrutura

Os agentes dilatadores de estrutura ou expansores micelar têm como função principal dilatar as micelas e, assim, aumentar a dimensão dos mesoporos (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007). Eles são óleos hidrofóbicos de natureza orgânica, mais precisamente, hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos podem ser alifáticos ou aromáticos (JOHANSSON, 2010).

Os alifáticos são saturados (ligações simples entre carbonos) e possuem número de carbonos bem variável. Pode-se usar, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e saturados com 5 ou 15 carbonos (JOHANSSON, 2010).

Os principais hidrocarbonetos aromáticos usados como agentes dilatadores de estrutura são: TMB e TIPB (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

O TMB é o 1,3,5-trimetilbenzeno (ZHAO *et al*, 1998) e o TIPB (ou simplesmente TPB) é o 1,3,5-triisopropilbenzeno (fig.3.2.10) (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

Figura 3.2.10. Estrutura química do (a) TMB e do (b) TIPB.

É digno de nota, que os agentes dilatadores de estrutura, além de proporcionarem o inchamento das micelas, também podem desempenhar o papel de agentes indutores de transição de estrutura. Esse papel depende da quantidade de agente usada na síntese (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

Nesse papel, eles favorecem uma alteração na estrutura porosa do material. Proporcionam a transição de uma estrutura para outra no mesmo material (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007). Também há casos em que podem destruir a estrutura porosa.

Os hidrocarbonetos alifáticos com número de carbonos inferiores a 10 podem provocar alterações na estrutura porosa de *SBA-15*, transformando-a em uma espuma mesocelular (*MCF*). Todavia, os hidrocarbonetos com mais de 10 carbonos, de modo geral, conservam a estrutura porosa do *SBA-15* e só proporcionam o aumento do tamanho dos mesoporos (JOHANSSON, 2010).

Por sua vez, o TMB também pode favorecer a transição do *SBA-15* para o *MCF*. Enquanto que, o TIPB pode promover a transição do *SBA-15* para o *MCF* ou *MLV* (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007).

Em uma visão geral, no caso do *SBA-15*, à medida que se adiciona o expansor na dispersão com *SDA*, o agente dilatador migra para o *core* onde é absorvido provocando o inchamento da micela (papel do agente dilatador de estrutura). Quando se adiciona ainda mais o expansor na dispersão, a parte hidrofóbica da micela o absorve até atingir um ponto de saturação em que o agente dilatador não é mais absorvido. Todo esse processo é acompanhado pelo aumento do valor do *CPP*, devido ao aumento do volume da parte hidrofóbica. Para certos valores do *CPP* tem-se uma estrutura porosa, por exemplo, o *CPP* entre $\frac{1}{3}$ e $\frac{1}{2}$ forma a estrutura porosa do *SBA-15*, enquanto que, para valores entre $\frac{1}{2}$ e 1 tem-se a estrutura porosa do *MLV* (JOHANSSON, 2010 e ZHOU *et al*, 2007). Dessa forma, alterações nos valores do *CPP* podem favorecer a alteração da estrutura micelar e de seu ordenamento. Assim, após a remoção das micelas tem-se um material com estrutura porosa distinta se comparada à estrutura porosa do material com mesma composição química que foi sintetizado sem o agente dilatador de estrutura (papel de agentes indutores de transição de estrutura).

Por exemplo, a transição do *SBA-15* para *MCF* ocorre para valores da razão em massa TMB/P123 superiores a 0,2. A medida que se adiciona TMB na dispersão micelar de P123, ele migra para o *core* onde é absorvido pelos blocos *PPO* e, assim, dilata a micela. Ao aumentar a quantidade de TMB na dispersão, as cadeias *PPO* saturam. A partir desse ponto, a medida que se introduz mais TMB, ele forma um *core* de óleo puro. Como se tem uma quantidade limite de *PPO* que reveste o *core* de TMB, a medida que o *core* de óleo aumenta começa-se a formar as esferas e vai ficando mais evidente os “nós” entre elas, até que as esferas se separam. Após a calcinação, tem-se a sílica com estrutura porosa tipo *MCF* (fig. 3.2.11) (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.11 – Representação do mecanismo de formação da *MCF* (JOHANSSON, 2010).

No caso da transição do *SBA-15* para *MLV*, a alteração ocorre para valores da razão em mols do tipo TIPB/P123 iguais ou superiores a 4,3. Ao adicionar o TIPB na dispersão, ele

já encontra as micelas de P123 na forma de cilindros organizados em um padrão hexagonal 2D. Ele também migra para o *core* onde é absorvido pelas cadeias *PPO* até atingir o ponto de saturação. Após esse ponto, tem-se a formação das cadeias paliçadas que dão origem as micelas na forma de vesículas multilamelares (forma de cebola). Posteriormente, se adiciona o TEOS que apesar de ser hidrofóbico não migra para o *core*. As moléculas de TEOS são hidrolisadas e condensadas nas cadeias *PEO* que blindam as cadeias *PPO* em solução aquosa. Por fim, com a remoção do P123 e TIPB, tem-se a sílica *MLV* (fig. 3.2.12) (ZHOU *et al*, 2007).

Figura 3.2.12 – Representação do mecanismo de formação da *MLV* (ZHOU *et al*, 2007).

É interessante observar que no modelo proposto por Zhou e colaboradores a estrutura micelar do tipo *MLV* já está toda formada antes da adição de TEOS que no caso da formação do *SBA-15* participa da estruturação das micelas.

Tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico é usado com o propósito de aumentar a dimensão dos mesoporos. Por meio dele, é possível elevar a temperatura de dispersão sem submetê-la à secagem, pois a dispersão encontra-se dentro de autoclaves (JOHANSSON, 2010).

Como se sabe a temperatura exerce enorme influência sobre o agente direcionador de estrutura e, consequentemente, sobre o material final. Na faixa de temperatura (~ 40 °C) de síntese do *SBA-15*, os blocos *PEO* e *PPO* do Pluronic® P123 são, respectivamente, hidrofílicos e hidrofóbicos. Contudo, com a elevação da temperatura durante o tratamento hidrotérmico, os blocos *PEO* tornam-se mais hidrofóbicos e isso faz com que eles se contraiam a partir das paredes de sílcio em direção ao *core* micelar. Devido a essa contração, o *core* se torna maior e a *corona* menor (fig. 3.2.13) (JOHANSSON, 2010).

Figura 3.2.13 - Efeito do tratamento hidrotérmico sobre a *SBA-15* (JOHANSSON,2010).

Devido ao efeito de tratamento hidrotérmico a sílica após a calcinação tem mesoporos maiores e volume de microporos menor. Essa redução no volume faz com que o material tenha paredes mais densas e que o encolhimento da estrutura hexagonal, devido à calcinação, seja menor (JOHANSSON, 2010).

Remoção dos agentes direcionadores de estrutura

O material produzido pelo método sol-gel com *SDA*, é um material híbrido inorgânico-orgânico sem poros, com as cavidades formadas pelas paredes inorgânicas preenchidas pelos moldes orgânicos. Portanto, é necessário a remoção do molde para produzir um material poroso, sendo assim, a remoção é a última etapa na produção do óxido poroso (JOHANSSON, 2010 e PATARIN, 2004).

Dessa forma, a fase de remoção tem como finalidade a eliminação total do *SDA* da forma mais eficaz e econômica possível (JOHANSSON, 2010).

As informações que serão descritas a seguir são baseadas principalmente na remoção do P123 para produzir *SBA-15*.

O método de remoção mais usado é a calcinação. Ela consiste em submeter o material a um tratamento térmico. Normalmente, a *SBA-15* é submetida à temperatura de 550 °C por 5 horas em fluxo de ar ou oxigênio (JOHANSSON, 2010 e PATARIN, 2004).

Essa metodologia elimina totalmente o *SDA*, entretanto, como o reagente é totalmente destruído é impossível recuperá-lo e assim reutilizá-lo. Como o agente é destruído devido à combustão, essa metodologia libera resíduos carboníferos e, além disso, pode alterar o material através da formação de fases cristalográficas secundárias e/ou destruição da sua estrutura porosa (PATARIN, 2004). No caso do *SBA-15*, a calcinação, como já dito, remove totalmente o P123, aumentando a densidade do grupo silanol na amostra. Todavia, diminui o diâmetro dos mesoporos e promove o encolhimento da estrutura hexagonal 2D. Quanto ao volume de microporos, esse permanece praticamente inalterado (JOHANSSON, 2010).

Durante a calcinação, na faixa de temperatura entre 150 a 250 °C, não ocorre o encolhimento da estrutura hexagonal 2D da *SBA-15*. Para temperaturas superiores a 300 °C ocorre toda a eliminação da água e combustão da maioria dos surfactantes. Essa fase da calcinação é acompanhada pelo encolhimento da estrutura hexagonal 2D. Esse encolhimento se deve, provavelmente, a uma maior condensação da matriz inorgânica (JOHANSSON, 2010).

Existem outros métodos de remoção do *SDA*, cada um com uma metodologia, vantagens e desvantagens. Essas vantagens e desvantagens são comparadas em relação à calcinação.

Como exemplo de outras formas de remoção do agente direcionador de estrutura, tem-se: remoção assistida por microondas, remoção por CO₂ supercrítica, por atmosfera de O₃, por H₂O₂, por perclorato de amônio (NH₄ClO₄), por H₂SO₄ e por extração por solventes.

Essas outras formas de remoção do molde, de modo geral, permitiram obter melhores propriedades estruturais e texturais do material. Eles somente são possíveis de serem usados devido à fraca interação entre a matriz inorgânica e o molde orgânico, sendo que, essa interação pode ser de natureza eletrostática de Van der Waals ou ligações de hidrogênio (ZHAO *et al*, 1998). Portanto, quanto menor for a intensidade dessa interação mais fácil é a remoção do *SDA*. Assim como, quanto maior for a cavidade que aprisiona o molde orgânico, mais fácil será a remoção. Por isso, é mais fácil remover o molde orgânico das SBAs do que das zeólitas (PATARIN, 2004).

O método de remoção assistida por microondas consiste em submeter o material a uma mistura de HNO_3 e H_2O_2 ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e C_6H_{14} e à ação de micro-ondas, que aquecem o material a uma temperatura em torno de 200 °C (JOHANSSON, 2010 e PATARIN, 2004).

Esse método permite a remoção total de *SDA* no intervalo de tempo mais curto (alguns minutos), comparado a todos os outros métodos. Além disso, aumenta o diâmetro dos mesoporos, o volume de microporos, área superficial e a densidade do grupo silanol. Além disso, aumenta o ordenamento da estrutura porosa e não promove o encolhimento da estrutura hexagonal 2D do *SBA-15* (PATARIN, 2004 e JOHANSSON, 2010).

O método de remoção por gás carbônico supercrítico consiste em submeter a amostra a um fluxo de CO_2 em condições supercríticas, ou seja, a temperatura e/ou pressão são superiores à temperatura e/ou pressão crítica de CO_2 . Esse método permite a recuperação e o reuso do *SDA* (PATARIN, 2004).

No método de remoção por atmosfera de ozônio o material é exposto a uma atmosfera de O_3 . Isso provoca uma distribuição de diâmetro de poros mais estreita, um aumento do diâmetro dos mesoporos, do volume de microporos, da área superficial e da densidade de grupos silanol. Deve-se atentar ao tempo de exposição da amostra ao O_3 , tendo em vista que períodos longos de exposição destroem a estrutura porosa (PATARIN, 2004).

O ozônio pode ser obtido pela máquina que produz O_3 ou pelo aquecimento do ar a 250 °C por uma lâmpada ultravioleta que transforma O_2 em O_3 (PATARIN, 2004).

O método de remoção por peróxido de hidrogênio expõe a *SBA-15* a H_2O_2 a 100 °C por 24 horas. Ele remove completamente o surfactante e proporciona um aumento na densidade do grupo silanol, no tamanho dos mesoporos, no volume de microporos e na área superficial (JOHANSSON, 2010).

Enquanto que no método de extração por ácido sulfúrico, a remoção do P123 da *SBA-15* ocorre de forma seletiva. O H_2SO_4 promove a clivagem do P123 e, conseqüentemente, a remoção dos blocos *PPO*, porém ele não é capaz, de remover blocos de *PEO* das paredes de sílica. Para eliminar os blocos hidrofílicos é necessário submeter a *SBA-15* à calcinação em baixa temperatura (200 °C). Esse método aumenta o diâmetro dos mesoporos e o volume de microporos (PATARIN, 2004 e JOHANSSON, 2010).

Já no método de remoção por perclorato de amônio (NH_4ClO_4), a *SBA-15* é exposta à mistura de NH_4ClO_4 e HNO_3 a 80 °C por 12 horas. Nesse caso, a remoção do surfactante é feita também de forma seletiva. Do mais, esse método deixa etanol na matriz de sílica.

Por fim, o método de extração por solvente. Ele é um método de remoção líquida em que se podem usar soluções ácidas, soluções de sais neutros, álcools ou a mistura deles (PATARIN, 2004). No caso de extração do P123 da *SBA-15*, normalmente, a amostra fica exposta a um refluxo de etanol (o solvente) aquecido a 78 °C por um período de 24 horas (JOHANSSON, 2010 e ZHAO *et al*, 1998). Esse método permite a recuperação e reuso do P123 (ZHAO *et al*, 1998), além de aumentar a densidade de grupos silanol. Entretanto, devido à dificuldade de extrair os blocos *PEO* das paredes de sílica é necessária uma grande quantidade de solvente (JOHANSSON, 2010).

Metodologia empregada nas sínteses

Todas as sínteses foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF/USP).

O balanceamento das reações químicas foi realizado pelo método algébrico. Os materiais foram sintetizados pelo método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura. Os reagentes utilizados estão listados na tabela a seguir (tab. 3.2.1).

Tabela 3.2.1 – Lista de reagentes.

Lista de Reagentes		
Fórmula Química	Nome	Marca
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de lantânio III heptahidratado	Sigma-Aldrich
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de estrôncio II hexahidratado	Sigma-Aldrich
CrCl_3	Cloreto de cromo III	Sigma-Aldrich
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cromo III nonahidratado	Sigma-Aldrich
FeCl_3	Cloreto de ferro III	Sigma-Aldrich
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de manganês II tetra hidratado	Sigma-Aldrich
HCl	Ácido clorídrico	CAAL
NH_4OH	Hidróxido de amônio	Baker
$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	Pluronic® P123	Sigma-Aldrich
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_3$	1,3,5 – triisopropilbenzeno (TIPB)	Sigma-Aldrich

As sínteses foram realizadas de acordo com as seguintes etapas:

- 1) Preparação do solvente;
- 2) Preparação da dispersão com os agentes;
- 3) Preparação da solução com os elementos químicos de interesse;
- 4) Preparação da dispersão de reação;
- 5) Controle do pH da dispersão de reação;
- 6) Tratamento hidrotérmico em estufa;
- 7) Secagem em forno mufla;
- 8) Calcinação e cristalização em forno mufla.

Na preparação do solvente ocorreu a solubilização de HCl em água deionizada em uma concentração de 2 molar de HCl ($[HCl] = 2M$).

Na etapa de preparação da dispersão com os agentes, obteve-se a mistura dos agentes direcionador e dilatador de estruturas no solvente preparado na primeira etapa. Os agentes direcionador e dilatador de estruturas são, respectivamente, Pluronic® P123 e TIPB. Esses agentes são misturados em uma razão em massa de 1:1 e ficaram em agitação mecânica por duas horas em temperatura ambiente controlada por banho térmico.

Em outro recipiente foram misturados os reagentes fonte dos elementos químicos de interesse no solvente preparado na primeira etapa.

A preparação da dispersão de reação foi obtida despejando a solução com os elementos de interesse na dispersão com os agentes. A dispersão de reação ficou em agitação mecânica por duas horas em temperatura ambiente controlada por banho térmico, antes que houvesse o controle do pH. Nessa situação o pH da dispersão encontrava-se entre 0 e 1. O controle do pH da dispersão de reação foi realizado pela adição de NH_4OH até que a dispersão passou a ter o pH entre 3 e 4. Posteriormente, a dispersão de reação com o pH controlado foi despejada em um recipiente de teflon que por sua vez encontrava-se em uma autoclave metálica. Essa autoclave foi levada à estufa para o tratamento hidrotérmico que ocorreu a 80 °C por 48 horas.

Depois o material foi posto em placa de Petri e levado ao forno mufla para secagem a 60 °C por 24 horas em atmosfera de ar e em condição dinâmica (com um fluxo de ar).

Por último, o material foi calcinado em forno mufla por 4 horas em atmosfera de ar estático e em diferentes temperaturas, desde 800 a 1300 °C. Sendo que a maioria das amostras foram calcinadas a 1000 °C (fig. 3.2.14).

A rota inicialmente adotada para a síntese dos materiais desse trabalho de doutorado baseou-se no estudo de otimização de rotas para a síntese de amostras de céria-zircônia descritas na tese de doutorado de Rebeca Bacani (BACANI, 2014). Neste trabalho, a temperatura de calcinação era de 400 °C.

Como a calcinação das amostras a 400 °C (BACANI, 2014) não produziu os compostos desejados, analisados por difração de raios X, a temperatura de calcinação foi elevada.

Figura 3.2.14 – Rota de síntese.

Código das amostras

As amostras são identificadas segundo um código descrito a seguir. Cada elemento químico presente em cada amostra é representado por uma letra maiúscula, a letra usada é igual a primeira letra do símbolo químico do elemento. Assim, lantânio (La) é representado por “L”, estrôncio (Sr) por “S”, cromo (Cr) por “C”, ferro (Fe) por “F” e manganês (Mn) por “M”. A identificação do elemento químico oxigênio é omitida devido a todas as amostras serem óxidos.

A quantidade em mols de um dado elemento químico de cada amostra é exibida por números tanto a esquerda quanto a direita das letras que identificam esses elementos. O número a esquerda identifica a quantidade em mols do elemento lantânio, sendo que a soma da quantidade em mols de lantânio e estrôncio é igual a 1. Assim, se tem 0,75 mols de La, a quantidade em mols de Sr é de 0,25 mols. Ao passo que, o número a direita exibe a quantidade em mols de cromo, sendo que a soma da quantidade em mols de cromo e ferro ou cromo e manganês também é igual a 1. Assim, se tem 0,50 de Cr, a quantidade em mols de Fe ou Mn é de 0,50. Nas amostras com somente cromo no sítio B da perovskita, o número 1 é omitido e nada aparece à direita das letras que identificam os elementos presentes em uma dada amostra. Nos números a direita e a esquerda das letras dos elementos químicos, são omitidos o zero antes da vírgula e a vírgula, dessa forma 33 representa 0,33 mols do elemento.

As amostras que foram submetidas à calcinação são identificadas pela temperatura de calcinação (em °C) à direita da representação da composição química da amostra após o símbolo de barra baixa “_”.

Exemplo:

- 75LSC

As letras LSC, indicam que a amostra é constituída de lantânio, estrôncio e cromo, respectivamente. O número 75 a esquerda das letras indica a quantidade em mols de lantânio, ou seja, essa amostra tem 0,75 mols de La e conseqüentemente 0,25 de Sr. Como não há nenhum número a direita das letras, a quantidade em mols de cromo é igual a 1. Resumindo, essa amostra possui a seguinte composição química nominal: $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-\sigma}$.

A identificação dos padrões de referência extraídos do banco de dados do *ICSD* (*Inorganic Crystal Structure Database*) segue o mesmo raciocínio descrito anteriormente. Entretanto, primeiro é identificado o grupo espacial e só depois a composição química do

padrão usado com referência na identificação das fases cristalográficas das amostras sintetizadas nesse trabalho. Por último, é apresentado o código de identificação utilizado pelo banco de dados *ICSD*.

Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização e Metodologias

4.1 - Difração de raios X

A descrição da técnica de difração de raios X que será feita a seguir baseou-se nas seguintes referências: BORGES, 1982, CULLITY e STOCK, 2001, GOMES, 1983, JENKINS e SNYDER, 1996 e LIFSHIN, 1999.

Depois da descoberta e caracterização dos raios X, a pergunta que a comunidade científica da época se fazia era se os raios X apresentam uma natureza ondulatória ou corpuscular. O primeiro cientista a responder essa questão foi Max von Laue que considerou que os raios X eram ondas da mesma forma que a luz visível. E em 1905, Charles Barkla ratificou a resposta de Laue, pois Barkla conseguiu polarizar os raios X, entretanto, não conseguiu refratá-los. Da experiência de polarizar os raios X, Barkla concluiu que eles tinham comprimento de onda muito curto. O pesquisador que deu a resposta final sobre essa questão foi Wilhelm Wien que calculou o comprimento de onda dos raios X cujo valor dado por ele era de um centésimo de nanômetro, cerca de dez mil vezes mais curto que o comprimento de onda da luz visível.

Von Laue estudando a difração de luz visível por fendas passou a se perguntar se seria possível difratar os raios X, concluiu que seria possível se fossem usadas fendas extremamente estreitas e ele encontrou essas fendas em um monocristal de sulfato de cobre hidratado. Devido a ser o primeiro cientista a difratar os raios X, Laue recebeu o prêmio Nobel em 1914.

Bragg pai e filho estudando o trabalho de Laue explicaram geometricamente a difração de raios X pela estrutura de materiais cristalinos. Através do estudo dos Bragg, a difração de raios X se tornou uma poderosa ferramenta na resolução de estruturas cristalinas e, por isso, eles ganharam em 1915 o prêmio Nobel em Física.

Além do seu uso em Física e Medicina, os raios X passaram a ser usados em 1915 pela indústria com o objetivo de visualizar possíveis danos na estrutura de equipamentos e produtos.

A difração de raios X foi usada para desvendar a estrutura helicoidal do DNA, uma descoberta de grande importância para a Biologia. Também pode ser usada para obter

difratogramas durante reações químicas de duração muito curta através do uso de radiação X de altíssima intensidade (luz síncrotron).

Como se pode constatar, os raios X e a difração de raios X são ferramentas poderosas da ciência e tecnologia e esse poder é corroborado pelos tipos de informações que podem ser obtidas pela difração de raios X, tais como:

- Calcular as distâncias interplanares de um material cristalino;
- Identificar um material cristalino;
- Determinar a estrutura de um material desconhecido (determinar o grupo espacial e os parâmetros da célula unitária);
- Verificar a orientação preferencial de um monocristal;
- Determinar a forma e a dimensão do cristalito;
- Averiguar a cristalinidade de um material.

Como se percebe pelas informações que podem ser adquiridas pela difração de raios X, esta técnica é de grande importância para o estudo da estrutura dos materiais.

A lei de Bragg explica através de um modelo geométrico a difração de raios X em um material com estrutura cristalina ordenada. Antes de apresentar a visão de Bragg sobre a difração é preciso compreender como ocorre a difração da radiação X em um material.

Os raios X que são radiações eletromagnéticas têm um campo elétrico com flutuação periódica. Ao atingirem o material excitam os seus elétrons que vão oscilar com a mesma frequência e comprimento de onda que a radiação incidente, dessa forma cada elétron se comportará como uma fonte de raios X que tem o mesmo comprimento de onda das radiações X que atingiram o material. Ou seja, só ocorrerá a difração dos raios X em um material se os raios dispersos possuírem o mesmo comprimento de onda das radiações incidentes (feixes coerentes). Portanto, a difração de raios X em um material nada mais é do que a dispersão coerente dos raios incidentes (dispersão de Bragg).

Usando argumentos geométricos em que os átomos são considerados fontes de dispersão, a lei de Bragg explica a difração de raios X em um material cristalino como um fenômeno de “reflexão”, em que os raios incidentes são “refletidos” (espalhados) pelos planos cristalográficos do material. Dessa forma, os raios X incidentes sofrerão uma dispersão coerente pelos átomos dos planos, ou seja, serão difratados. Para esses feixes difratados serem

considerados como feixes “refletidos” eles terão que estar em fase (terão que sofrer interferência de forma construtiva).

Como os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. A figura 4.1.1 mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

Figura 4.1.1 - Difração de raios X por um material cristalino.

A difração em fase só ocorrerá, se a distância extra, percorrida por cada feixe for múltiplo inteiro de λ . Logo, a condição para difração em fase é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1.1)$$

em que n é a ordem de difração. Essa equação é conhecida como equação de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.

Se a ordem de difração tiver o valor igual a um ou dois ou a n isso quer dizer, respectivamente, que os feixes difratados têm uma diferença de fase igual a um ou dois ou n vezes o comprimento de onda.

O valor do comprimento de onda tem que ser menor ou igual a duas vezes a distância entre os planos atômicos, pois o valor máximo de seno é um (λ é diretamente proporcional ao

sen θ) e o valor mínimo da ordem de difração é igual a um (λ é inversamente proporcional a n).

A “reflexão” de Bragg é bem diferente da reflexão que ocorre em espelhos, pois nestes a reflexão ocorre para qualquer ângulo, enquanto que para aquela a “reflexão” só ocorre para certos ângulos característicos do espaçamento interplanar. O conjunto de interferências construtivas que aparecem em um difratograma de um material, onde se varia o ângulo de incidência do feixe de raios X monocromático, permite identificar a composição do mesmo.

No estudo da difração de raios X é necessário o uso dos raios X monocromatizados (raios X com um único comprimento de onda) e de alta intensidade. Para esse estudo a radiação ideal é a radiação característica K_α , pois apresenta a maior intensidade, entretanto, de modo geral, essa radiação vem sempre acompanhada da radiação característica K_β que tem um comprimento de onda muito próxima a K_α .

De modo geral, pode-se eliminar ou diminuir a radiação K_β e a radiação branca de três formas, ou usando detectores específicos, ou monocromadores ou filtros.

Usam-se detectores específicos para um determinado comprimento de onda, normalmente sensíveis ao comprimento de onda da radiação K_α de um dado elemento do alvo do tubo de raios X. Nesse caso, se obtêm sinais com pouco ruído.

Os monocromadores são monocristais (grafite, ou silício ou germânio ou quartzo); eles obedecem a lei da difração e só dispersam coerentemente a radiação característica K_α . Em especial, os monocromadores de grafite permitem a passagem da radiação K_α com maior intensidade, porém ainda há resquícios da radiação K_β ; enquanto, que os demais monocromadores eliminam totalmente a radiação K_β , porém a uma diminuição da intensidade de K_α .

Por último têm-se os filtros que são finas películas metálicas geralmente feitas de Ni, Fe, V, Mn e Zr que fazem uso das propriedades de absorção de raios X. O comprimento de onda da borda de absorção tem que ter um valor próximo do comprimento de onda da radiação a ser eliminada. Quando usamos os filtros obtemos uma quase monocromatização dos raios X.

O tipo de filtro a ser usado depende das características dos raios X que se deseja obter. Como na maioria dos casos se usam raios X de alta intensidade, normalmente elimina-se a radiação branca e a radiação característica K_β , deixando passar a radiação característica K_α , que apresenta maior intensidade que as radiações anteriores. Para esses casos o elemento que

constitui o filtro tem um número atômico com duas a três unidades inferiores ao número atômico do elemento que constitui o alvo no tubo raios X.

O método do pó é utilizado para estudar materiais policristalinos; nele a radiação incidente é monocromática e o ângulo entre os feixes incidentes e os planos interatômicos variam durante toda a análise. Os dois equipamentos mais usados no método do pó são: a câmara de Debye-Scherrer e difratômetro de raios X.

Os difratômetros de raios X podem ser do tipo vertical (em que o braço que contém o detector varre os ângulos de espalhamento na vertical) e podem ser do tipo horizontal (em que o braço que contém o detector varre os ângulos de espalhamento na horizontal).

Esse equipamento utiliza principalmente a geometria de Bragg-Brentano que pode ser do tipo θ - θ em que o tubo de raios X varia de posição e a amostra permanece fixa ou do tipo θ - 2θ em que o tubo permanece fixo e a amostra varia de posição.

As principais características dessa geometria são:

- A distância entre o tubo e a amostra é igual à distância entre a amostra e o detector, sendo que a amostra localiza-se no centro do goniômetro;
- A relação entre os ângulos θ (ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos); e 2θ (ângulo de espalhamento ou ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado) permanece fixo obedecendo a lei de Bragg, visto que o ângulo de “reflexão” (complementar a metade de 2θ) tem que ser igual ao de incidência (complementar ao ângulo θ).

Os principais componentes do difratômetro são apresentados na figura 4.1.2. (A) é o Tubo de raios X; (B e I) são Fendas Soller; (C) o Círculo focal; (D) Fenda de divergência; (E) Amostra; (F) Eixo de rotação da amostra; (G) Círculo do goniômetro; (H) Fenda antiespalhamento; (J) Fenda de recepção; (K) Detector.

O feixe de raios X é gerado pelo tubo, passa pelas fendas de Soller, e divergência e incide na amostra, a qual é fixada sobre o suporte. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo, perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelas fendas de antiespalhamento, Soller, de recepção e incide no detector de raios X, o qual está sobre outro suporte. Esses suportes são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração

2 θ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado em uma posição desejada.

Figura 4.1.2 - Geometria de Bragg-Brentano.

O tubo de raios X tem a finalidade de produzir os raios X utilizados no equipamento, a fenda de divergência é responsável por evitar que o foco dos raios divirja na largura, as fendas Soller que são conjuntos de placas paralelas igualmente espaçadas têm o objetivo de evitar que o foco dos raios divirja na altura; enquanto que a fenda de antiespalhamento é usada para bloquear as radiações que não são difratadas pela amostra e a intensidade do feixe difratado é medida pelo detector.

Os detectores são responsáveis por contabilizar os fótons de raios X difratados pela amostra, transformando-os em pulsos eletrônicos cuja amplitude é proporcional ao número de fótons difratados que sensibilizam o detector. Os principais detectores utilizados no equipamento de difratômetro são: câmara de ionização e o detector de cintilação.

Metodologia utilizada na difração de raios X

Todas as medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LCr-IF-USP). As medidas foram realizadas no difratômetro modelo D8 DaVinci Discover, da marca Bruker.

Foi aplicado uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA com passo de 0,02 ° e tempo de contagem por passo de 6 s para os materiais apresentadas no item 5.3. Com exceção

das amostras com composição $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_3$ calcinadas a 800, 1000 e 1200 °C em que foi usado passo de 0,05 ° e tempo de contagem por passo de 3 s.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.2 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo

A descrição do processo de espalhamento de raios X a baixo ângulo que será feita a seguir baseou-se nas seguintes referências: CULLITY e STOCK, 2001, GLATER E KRATKY, 1982, OLIVEIRA 2005 e SCHNABLEGGER e SINGH, 2011.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (*SAXS- Small Angle X-ray Scattering*) permite extrair informações estruturais e morfológicas de materiais tais como a cristalinidade do material, o tamanho das partículas que estão presentes no material, assim como a razão entre a área superficial e o volume dessas partículas, entre outras informações.

Essa técnica pode ser usada para estudar materiais no estado líquido e no estado sólido, tanto materiais cristalinos como amorfos. Para tal, é necessário que as partículas do material tenham tamanho coloidal (entre dezenas e vários milhares de Å) e, principalmente, que haja uma diferença entre a densidade eletrônica da partícula (soluto) e do material (solvente).

Como em todo processo que existe espalhamento, ele é caracterizado pela lei da reciprocidade que consiste em uma relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo espalhado. Sendo o tamanho da partícula muito maior que o comprimento de onda dos raios X (em torno de 1 Å) tem-se que a faixa angular dos feixes espalhados é bem pequena. A intensidade relativa dos feixes espalhados é dada por:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{(-2M)} \quad (4.2.1).$$

Em que I é a intensidade integrada relativa, p o fator de multiplicidade, θ o ângulo de Bragg, $e^{(-2M)}$ o fator temperatura e F é o fator estrutura.

Sendo que o fator estrutura é definido como segue:

$$F_{hkl} = \sum f_n e^{[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]} \quad (4.2.2).$$

Em que o somatório se estende sobre todos os átomos da cela unitária; u_n , v_n e w_n são as coordenadas fracionadas do n-ésimo átomo na cela unitária e f_n são os fatores de espalhamento atômico.

Como o material é constituído de um “mar” de elétrons distribuído de forma não homogênea no espaço e, de acordo com a mecânica quântica, cada elétron é considerado como uma “nuvem” difusa de carga negativa e além de tudo isso, como o primeiro espalhamento dos raios X acontece devido à sua interação com os elétrons, tem-se que o espalhamento dos raios X por cada átomo depende da diferença de fase dos raios X espalhados pelos elétrons desse átomo. Ou seja, o fator de espalhamento atômico é dado pela soma das contribuições individuais de cada elétron.

Tomando para cada elétron uma densidade eletrônica normalizada ρ , tal que

$$\int \rho dV = 1 \quad (4.2.3),$$

o fator de espalhamento eletrônico, expresso em unidades eletrônicas, é dado por

$$f_e = \int e^{[(2\pi i/\lambda)(\vec{S}-\vec{S}_o)\cdot\vec{r}]} \rho dV \quad (4.2.4).$$

Aqui, os vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}_o$ são vetores unitários que caracterizam a direção e sentido do feixe de raios X espalhado e incidente, respectivamente. Logo, o ângulo entre eles é justamente o ângulo de espalhamento (2θ). Considerando uma distribuição de carga eletrônica com simetria esférica, $r = r(r)$, e tomando a origem no centro do átomo, tem-se que (Fig. 4.2.1):

$$(\vec{S} - \vec{S}_o) \cdot \vec{r} = 2r \sin\theta \cos\phi \quad (4.2.5).$$

O vetor $(\vec{S} - \vec{S}_o)$ é usado para definir o vetor de espalhamento ($\vec{q}$) dado pela equação $\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{S} - \vec{S}_o)$. Uma vez que os vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}_o$ são unitários, e o ângulo entre eles é justamente o ângulo de espalhamento (2θ), tem-se que o módulo do vetor de espalhamento (q) é dado pela seguinte equação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (4.2.6).$$

Desta forma, pode-se reescrever f_e como segue:

$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (4.2.7).$$

Para um átomo contendo n elétrons, tem-se que

$$f = \sum_n (f_e)_n = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (4.2.8).$$

Em que f é o fator de espalhamento atômico. Tomando Z como o número de elétrons existentes no átomo, tem-se que

$$Z = \sum_n \int_0^{\infty} \rho_n(r) dV \quad (4.2.9).$$

No caso de uma distribuição de densidade eletrônica com simetria esférica, tem-se

$$Z = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) dr \quad (4.2.10).$$

Vemos, portanto, que f se aproxima de Z para pequenos valores de θ , ou seja, para $q \rightarrow 0$.

Todavia, tem-se interesse na equação da intensidade de SAXS para um sistema de partículas mais geral e não mais para uma partícula isolada ou para um sistema de partículas diluídas. Dessa forma, equação geral da intensidade de SAXS é dada por:

$$I(q) = \langle N \rangle P(q) S(q) \quad (4.2.11).$$

Em que $\langle N \rangle$ indica a mediado número de partículas em relação a todas as direções, $P(q)$ é o fator de forma e $S(q)$ é o fator de estrutura.

O fator de forma está associado a partícula propriamente dita (partícula individual), sua forma, dimensão, características do seu interior e polidispersividade. O fator de estrutura, por sua vez, está associado ao conjunto de partículas que forma o sistema. Como se dá o arranjo geométrico de dessas partículas, a interação entre essas partículas. Para o caso em que essas partículas estão distantes entre si e sem interação entre elas, o fator de estrutura é igual a 1.

Para análise de uma curva de SAXS, é interessante dividir a curva de espalhamento em três regiões: (1) região de ângulos próximos de zero, em que se determina o raio de giração R_g da partícula; (2) região central, em que se obtêm informações a respeito do volume da partícula e (3) região de mais alto ângulo, em que se obtém a relação entre a área superficial e o volume da partícula.

Figura 4.2.1- Relação entre $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ e $\vec{r}$ para um objeto espalhador centrado em O .

Para a região de ângulos próximos de zero, assumindo o caso ideal em que partículas esféricas são não interagentes em solução, tem-se que para $q \rightarrow 0$, a curva de Intensidade pode ser descrita pela seguinte função exponencial (aproximação de Guinier):

$$I(q) = I(0)e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad (4.2.12).$$

Em que R_g é o raio de giração correspondente à distância média quadrática dos elétrons da partícula até o seu centro de gravidade, analogamente, o R_g pode ser tomado como análogo ao raio de inércia na mecânica clássica. Para um sistema monodisperso, o gráfico de

Guinier ($\ln I(q) \times q^2$) demonstra uma linha reta a qual intercepta $I(0)$, a inclinação desta reta é proporcional ao R_g . Todavia, deve-se lembrar de que a aproximação de Guinier é válida somente para os ângulos próximos a zero, respeitando a equação $q < 1,3/R_g$.

Para a região central, o volume (V) da partícula é dado pela seguinte equação:

$$\frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2} \quad (4.2.13).$$

Em que $Q = \int_0^\infty q^2 dq I(q)$. É importante salientar que para o cálculo de V, os dados devem ser corretamente extrapolados a $I(0)$ utilizando a aproximação de Guinier.

Para região de mais alto ângulo e assumindo que a partícula tenha densidade eletrônica uniforme (corpo homogêneo) com interface bem definida com a densidade eletrônica do solvente. Porod demonstrou que o comportamento assintótico no final da curva é dado pela relação existente entre a parte da curva de intensidade e a quarta potência de q:

$$I(q) \rightarrow (\Delta\rho)^2 V \frac{8\pi}{q^4} = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (4.2.14).$$

Em que S é a área superficial da partícula. O valor assintótico para $I(q) \times q^4$ é esperado ser proporcional à área superficial total da partícula:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) \quad (4.2.15).$$

Assume-se que os dados a altos ângulos seguem um comportamento linear em $q^4 I(q) \times q^4$.

Metodologia utilizada no espalhamento de raios X a baixo ângulo

O experimento de espalhamento de raios X a baixo ângulo foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP).

O equipamento utilizado é da marca Bruker, modelo Nanostar. Esse equipamento é aprimorado pela fonte de microfocos Genix 3D acoplado com ótica multicamada Fox3D e 2

conjuntos de fenda “scatterless”, tudo fornecido pela Xenocs. A câmara do porta amostra é mantida a vácuo ($\approx 10^{-2}$ torr) e usa-se um detector de raios X bidimensional, Vantec 2000 da Bruker.

O instrumento cobre a faixa do vetor espalhamento entre 0.01 e 0.35 $\text{\AA}^{-1}$ para a distância amostra-detector utilizada (~ 67 cm). As amostras foram colocadas em um porta amostra para sólidos e entre duas folhas de mica. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.3 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (NAI)

Adsorção é um fenômeno no qual entidades químicas (átomos, íons ou moléculas) se ligam a superfície do material. Enquanto que, dessorção é o fenômeno no qual as entidades são removidas da superfície. Ou seja, ambos são fenômenos de superfície com características opostos. As entidades químicas que se ligam a superfície recebem o nome de adsorbato e podem estar na forma gasosa ou em solução. O material cuja superfície recebe o adsorbato recebe o nome de adsorvente e pode ser sólido ou líquido. A absorção difere da adsorção por ser um fenômeno de volume (de *bulk*) (ROUQUEROL *et al*, 1999 e MASEL, 1996).

Existe diferentes tipos de adsorção, dependendo do critério utilizado para classificá-lo. Quando se usa como critério de classificação o número de camadas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, tem-se que a adsorção pode ser do tipo monocamada ou multicamada. Como o próprio nome indica, aquele tipo só tem uma camada, enquanto que o outro, tem mais de uma.

Quando o critério utilizado é a natureza da ligação entre adsorbato e adsorvente, tem-se que a adsorção pode ser do tipo física ou química. Aquele tipo, se deve a ligação física (van Der Waals) entre os participantes da adsorção. Esse tipo de adsorção é mais fácil de acontecer, pois sua energia de ativação é baixa. Assim como sua energia de adsorção é menor (< 10 Kcal/mol), sua dessorção é fácil de ocorrer. Esse tipo de adsorção se manifesta tanto quando se tem monocamada ou multicamada de adsorbato. O outro tipo de adsorção se deve a ligação química (iônica, covalente ou metálica) entre o adsorbato e adsorvente. A energia de ativação desse tipo pode ser alta. Além disso, esse tipo somente se manifesta quando se tem monocamadas de adsorbato. A energia da adsorção química (> 20 Kcal/mol) é maior que da física, assim sua dessorção é mais difícil de ocorrer.

De modo geral, a quantidade de adsorbato envolvida nos processos de adsorção e dessorção é representada pela isoterma de adsorção. Dessa forma, define-se isoterma de adsorção toda representação da quantidade de material adsorvido, a temperatura constante, como função de uma grandeza conveniente, por exemplo: pressão ou concentração. Existe inúmeras isotermas oriundas da sobreposição de distintos processos complexos. Isto posto, com intuito de facilitar a identificação das isotermas e consequentemente dos processos, as isotermas são discriminadas em 6 tipos (fig. 4.3.1 à esquerda):

Figura 4.3.1 – Isotermas de adsorção (à esquerda) e curvas de histerese (à direita).

- Tipo I - A isoterma é totalmente côncava. Em menores pressões, há um grande aumento na quantidade de material adsorvido com o aumento da pressão. A partir de um certo ponto, a quantidade de material adsorvido chega a um valor limite, ou seja, torna-se constante mesmo com o aumento da pressão. Essa quantidade limite indica a quantidade necessária para formar a monocamada adsorvida, seja ela de natureza física ou química. Essa isoterma está associada a materiais microporosos, pois, devido aos microporos, uma pequena quantidade de gás é adsorvida (suficiente para formar a monocamada) e rapidamente essa quantidade atinge a saturação.

- Tipo II - A isoterma tem inicialmente uma região côncava até o ponto de inflexão, depois tem uma região intermediária que praticamente forma um patamar e por último tem uma região convexa. Em outras palavras, na região de menor pressão, o aumento da pressão promove um grande aumento na quantidade de material adsorvido. Em pressões intermediárias, há uma estagnação da quantidade de material adsorvido. Nessas duas regiões de pressão, ocorre a formação de monocamadas. Posteriormente, para maiores pressões, o aumento da pressão promove o aumento na quantidade de material adsorvido formando as multicamadas. Essa isoterma é característica de materiais macroporosos ou de baixa-porosidade.
- Tipo III – A isoterma é totalmente convexa. Em menores pressões, o aumento da pressão promove um pequeno aumento na quantidade de material adsorvido. Esse aumento não é tanto como no caso do tipo II, isso ocorre devido as fracas forças de adsorção (isoterma rara). Para maiores pressões, com o aumento da pressão, e com a formação de “regiões de núcleos adsorventes” na superfície do material, há um grande aumento na quantidade de material adsorvido formando as multicamadas.
- Tipo IV - A isoterma é formada por uma isoterma do tipo II mais uma curva de histerese e um pequeno platô na região da curva de maiores pressões. A semelhança com o tipo II indica a formação de multicamadas de adsorbato e a curva de histerese está associada ao efeito de condensação capilar. Essa isoterma é característica de material mesoporoso.
- Tipo V - Essa isoterma é formada pela isoterma do tipo III (isoterma rara) mais a curva de histerese e um pequeno platô na região de maior pressão. Ela indica a formação de multicamadas de adsorbato e está associada a material mesoporoso.
- Tipo VI - A isoterma tem a forma de escada. Onde cada degrau da curva está associado a uma camada de adsorbato. Logo, se vê que a adsorção ocorre camada por camada (adsorção em multicamada) e a altura do degrau indica a quantidade adsorvida necessária para formar cada camada. Essa isoterma é característica de material de superfície homogênea e não porosa (ROUQUEROL *et al*, 1999 e MASEL, 1996).

A presença da curva de histerese nas isotermas significa que os ramos de adsorção e dessorção não coincidem, em outras palavras, os fenômenos de adsorção e dessorção são irreversíveis. Segundo a *IUPAC*, existem quatro tipos de curva de histerese nas isotermas: H1, H2, H3 e H4 (fig. 4.3.1 à direita).

- Histerese H1 - Curva formada por dois ramos praticamente verticais e paralelos a uma ampla faixa de valores do eixo do volume adsorvido (eixo das ordenadas). O material associado a essa curva é formado por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e estruturalmente ordenados. Além disso, esse material possui uma estrutura porosa com estreita distribuição de tamanho de poros.
- Histerese H2 - Curva com somente o ramo da dessorção praticamente vertical. Essa curva está associada a materiais com estrutura porosa com tamanho e formato de poros bem definidos. Por vezes, associa-se essa curva a diferentes mecanismos de condensação e evaporação que ocorrem em poros com formato de gargalo.
- Histerese H3 - Curva em que os ramos de adsorção e dessorção desempenham um comportamento assintótico em relação a vertical $P/P_0 = 1$. Essa curva é característica de materiais formados por agregados não rígidos de partículas lamelares e por uma estrutura porosa com poros em formato de fenda.
- Histerese H4 - Curva formada por ramos praticamente na horizontal e paralelos a uma ampla faixa de valores do eixo da pressão relativa (eixo das abcissas). Essa curva é associada a materiais formados por uma estrutura porosa com poros em forma de fenda. Além disso, esse tipo de curva indica a presença de microporos no material (ROUQUEROL *et al*, 1999 e MASEL, 1996).

O método de adsorção e dessorção de nitrogênio permite obter informações qualitativas sobre o material, assim como, informações quantitativas. Tais como: área superficial específica do material (método BET), a distribuição de tamanho de poros e volume de poros (método BJH), assim como a presença e volume de microporos (método *t-plot*).

O método BET (Brunauer, Emmet e Teller) permite obter informações sobre a área superficial específica (normalmente descrito em m²/g) a partir da equação S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{n_m N}{V} s_m \quad (4.3.1).$$

Em que “V” é o volume de um mol de gás nas CNTP (22,4 litro/mol), “N” é o número de Avogadro (6,022.10⁻²³ moléculas/mol), “s_m” é a área média ocupada por cada molécula do adsorbato, para N₂ (77 K) esse valor é de 0,162 nm² e “n_m” é a capacidade da monocamada.

Dessa forma, o único elemento não constante da equação anterior é a capacidade da monocamada. Essa grandeza é obtida a partir dos valores dos coeficientes linear e angular do ajuste do gráfico BET ($\frac{P/P_o}{n(1-P/P_o)}$ versus P/P_o). Esse gráfico advém da equação BET na forma linear:

$$\frac{P/P_o}{n(1-P/P_o)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C} \right) \frac{P}{P_o} \quad (4.3.2).$$

Em que “P/P_o” é a pressão relativa, “C” uma constante e “n” é a quantidade adsorvida.

Dessa forma, o ajuste do gráfico BET desempenha papel importante na obtenção do valor da área superficial específica. Para garantir a qualidade do ajuste, três critérios devem ser satisfeitos, a saber:

1. o valor da constante “C” deve ser sempre positivo;
2. Na região escolhida para o ajuste, o valor de $n(1 - P/P_o)$ deve ser continuamente crescente em relação a pressão parcial;
3. O valor da pressão relativa calculada a partir de $\left(\frac{P}{P_o}\right)_{n=n_m} = \frac{1}{\sqrt{C}+1}$ não deve diferir do valor da pressão relativa correspondente ao n_m obtido pelo método BET (≤ 10 %).

Caso pelo menos um critério não seja satisfeito, a região do ajuste deve ser alterada (ROUQUEROL *et al*, 1999; MASEL, 1996 e BRUNAUER *et al*, 1938).

O método BJH (Barret, Joyler e Halenda) informa sobre a distribuição de tamanho de poros, assim como, o volume de poros. Esse método baseia-se no modelo de condensação de Cohan (1938). As informações dadas pelo método BJH são obtidos por meio da extração de

dados das isotermas de adsorção e dessorção, tais como: pressão relativa, volume adsorvido para uma dada pressão relativa e a espessura da camada de adsorbato (ROUQUEROL *et al*, 1999; MASEL, 1996 e BARRET *et al*, 1951).

No método t-plot é analisado a quantidade de volume adsorvido em relação a espessura estatística “t” da camada de gás adsorvido. Nesta tese, “t” é dada pela equação empírica de Harkins e Jura:

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_o}}} \quad (4.3.3).$$

Dessa forma, a partir do comportamento do gráfico (volume adsorvido X espessura estatística) em relação a reta do ajuste se determina a presença de microporos no material avaliado. Se a reta extrapolada do ajuste interceptar a região positiva do eixo “volume adsorvido”, então o material apresenta microporos e o coeficiente linear desse ajuste indica o volume de microporos. Caso a curva apresente um desvio para cima em relação a reta de ajuste, o material apresenta mesoporos (fig. 4.3.2) (LIPPENS e BOER, 1965).

Figura 4.3.2 -Ajuste linear do gráfico volume adsorvido versus espessura estatística (BACANI, 2014).

Metodologia utilizada em adsorção e dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP (LCr-IF-USP).

As medidas foram tomadas no porosímetro ASAP-2020 da marca Micromeritics. As amostras foram degasadas a 200 °C até ser alcançado a pressão inferior de 10 µmHg. As isotermas foram coletadas com as amostras a 77 K (-196 °C), utilizando um banho térmico de nitrogênio líquido.

As áreas superficiais específicas foram obtidas pelo método BET, o estudo da microporosidade foi realizada pelo método *t-plot*, cujos gráficos foram gerados a partir da equação de Harkins e Jura. Por fim, o estudo da distribuição de tamanhos dos mesoporos foi realizado pelo método BJH aplicado sobre os ramos de adsorção das isotermas.

4.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) e de varredura (*SEM*)

As informações contidas nessa breve revisão foram extraídas das seguintes referências: WATT, 1997 e EGERTON, 2016.

A microscopia eletrônica baseia-se na interação entre elétrons de alta energia e o material. A partir dessa interação é possível obter imagens ampliadas e de alta resolução que permite o estudo tanto de materiais inorgânicos (cristalinos ou amorfos), com de materiais orgânicos e biológicos.

A produção das micrografias advém fundamentalmente do fato dos elétrons possuírem natureza ondulatório, pequeno comprimento de onda e carga elétrica. A natureza ondulatória é descrita pela relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.4.1).$$

Em que “ λ ” e “ p ” são, respectivamente, o comprimento de onda e o momento linear do elétron e “ h ” a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js).

Devido ao pequeno comprimento de onda, tem-se que os elétrons penetram no material e se obtêm informações de resolução atômica. Além disso, devido a carga elétrica, o feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra a partir de lentes magnéticas e eletrostáticas.

Diferentes processos são oriundos da interação entre os elétrons e os constituintes do material. Dessa forma, diferentes informações podem ser obtidas da amostra, dependendo do processo de interação utilizado. A figura a seguir ilustra os diferentes processos de interação entre elétrons e a matéria (fig. 4.4.1).

Por exemplo, a partir dos raios X característicos se tem informações sobre a natureza e a concentração dos elementos químicos que formam o material (microanálise). O feixe de elétrons ao atingir os átomos do material, arrancam elétrons das camadas mais internas desses átomos gerando lacunas eletrônicas. Dessa forma, os átomos se encontram em um estado excitado e ao buscarem por estados de menor energia, promovem a transição de elétrons de camadas mais externas para as camadas com lacunas eletrônicas. Com a transição eletrônica tem-se a emissão de energias características que a partir da equação de Moseley são relacionadas ao número atômico dos elementos que formam o material.

No caso dos elétrons Auger também se obtêm informações a respeito da natureza química da amostra, porém nesse caso, o foco são amostras com elementos químicos mais leves. Esses elementos possuem elétrons fracamente ligados nas camadas mais externas. Por vezes, esses elétrons são ejetados de seus átomos devida a colisão entre eles e os raios X característicos gerados dentro dos mesmos átomos. Esses elétrons são chamados de elétrons Auger. A partir da análise dos espectros dos níveis de energia desses elétrons se tem informações sobre a composição dos elementos da amostra.

Figura 4.4.1 – Partículas e fótons emitidos quando a amostra é bombardeada por elétrons.

A partir dos elétrons retroespalhados se tem imagens características da variação de composição da amostra. Esses elétrons oriundos do feixe primário são defletidos para fora da amostra após a colisão com os átomos. Essa colisão ocorre da seguinte forma. Os elétrons primários, carregados negativamente, são atraídos para os núcleos atômicos carregados positivamente. Porém, esses elétrons ao invés de serem capturados pelo campo elétrico do núcleo, eles os circulam sendo emitidos em linha reta. Como cada núcleo tem um número atômico e cada elemento químico tem diferentes números atômicos, pode-se usar elétrons retroespalhados para identificar os diferentes elementos da amostra.

No caso dos elétrons secundários se tem informações sobre a topografia do material. São elétrons de baixa energia e, geralmente, estão fracamente ligados aos átomos da amostra dos quais são ejetados após a colisão com os elétrons incidentes. Como são de baixa energia, são oriundos do local do ponto de impacto do elétron incidente. Devido a isso, esses elétrons secundários marcam a posição do feixe sobre a superfície do material dando informações topográficas de alta resolução. Esses elétrons são usados para gerar imagens de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*).

Por fim, os elétrons transmitidos carregam informações sobre o interior da amostra. Eles atravessam a fina camada de material surgindo pelo lado oposto da amostra. Parte dos elétrons incidentes ao atravessarem a amostra sofrem difração. Sendo que essa difração é oriunda do espalhamento dos elétrons incidentes pelos núcleos atômicos e não pelos elétrons da amostra como no caso dos raios X. Os elétrons transmitidos são usados para gerar imagens de microscopia eletrônica de transmissão a partir do contraste de difração (*TEM*).

Metodologia utilizada em microscopia eletrônica

As medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão dos materiais na forma de pó foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP).

As imagens de *SEM* foram obtidos no microscópio modelo JSM-7401F com canhão de emissão de campo (*FEG*) da marca JEOL. As amostras foram diluídas em isopropanol e gotejadas sobre fita de carbono.

Os tamanhos das partículas foram determinados com o auxílio do programa de tratamento de imagem, *ImageJ* (COLLINS, 2007)

As imagens de *TEM* foram obtidos no microscópio modelo JEM-2100 da marca JEOL. As amostras foram diluídas em isopropanol e gotejadas sobre grade de Cu coberta com carbono.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura das células simétricas foram realizadas no Departamento de Química Aplicada do Instituto de Investigaciones Científicas e Técnicas para a Defensa, *CITEDEF (Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa)*, na Argentina.

As micrografias de *SEM* das pastilhas foram obtidas após as células serem submetidas a medição de impedância eletroquímica em atmosfera de catodo (Ar) e de anodo (7% de H₂).

As imagens foram produzidas no microscópio eletrônico de varredura, Philips-Electroscan 515, equipado com microsonda eletrônica EDAX, dispersiva em energias. Para evitar problemas de cargas, as pastilhas foram cobertas por uma fina camada de ouro.

As espessuras da capa porosa, do eletrodo e da camada porosa total foram determinadas com o auxílio do programa de tratamento de imagem, *ImageJ* (COLLINS, 2007).

4.5 - Espectroscopia de impedância (*IS*)

A descrição da técnica de espectroscopia de impedância que será feita a seguir baseou-se nas seguintes referências: MACDONALD, 1987 e MORALES *et al*, 2008.

A técnica de espectroscopia de impedância (*IS-impedance spectroscopy*) é uma técnica experimental que visa estudar o comportamento elétrico de materiais sólidos, líquidos e dispositivos eletrônicos. Consiste em inserir o material de estudo entre dois eletrodos e gerar sobre ele um estímulo elétrico que varia com a frequência e coletar a resposta do material ao estímulo. O conjunto formado pelo material e os eletrodos é chamado de célula eletroquímica e o estímulo pode ser de vários tipos sendo que a tensão alternada do tipo senoidal é a mais utilizada e a resposta do material a esse tipo de estímulo se dá em termos da corrente elétrica. Com esses dados gera-se informações a respeito do comportamento elétrico do material em termos da impedância complexa ou em termos de outras grandezas correlacionadas à impedância.

De acordo com os equipamentos comerciais de *IS*, a frequência da tensão alternada usada varia de 10 μ Hz a 32 MHz.

A resposta do material é representada por espectros que contêm tanto informações do comportamento do material em si quanto da interação entre o material e os eletrodos o que torna o estudo do comportamento do objeto investigado ainda mais complexo. Para auxiliar as interpretações dos dados contidos nos espectros, usam-se diferentes tipos de modelo que vão desde modelos que fazem uso de circuitos elétricos equivalentes, passando por modelos macroscópicos e modelos microscópicos como o de camada de tijolo que busca relacionar a arquitetura em escala microscópica do material com o seu comportamento elétrico.

De fato, o grande poder da técnica consiste em ser capaz de associar o comportamento elétrico complexo do material a circuitos elétricos de corrente alternada equivalentes.

Ao comparar a técnica *IS* à técnica de medidas *DC* (*DC- direct current*, ou seja, corrente contínua), sabe-se que aquela é capaz de fazer medidas precisas, que faz uso de pequenas amplitudes de tensão que variam entre 7 a 10 mV permitindo que o estímulo elétrico forneça energia suficiente ao material para superar a sua energia de ativação para que dessa forma não haja modificação do comportamento elétrico natural do material; e, por último, a técnica *IS* permite estabelecer um modelo mecanicista, ou seja, um modelo que descreva os mecanismos específicos de condução elétrica pelo material.

Consequentemente, a espectroscopia de impedância é usada em diferentes áreas do conhecimento, como Física, Química, Biologia, Geofísica, Ciência e Engenharia dos materiais entre outras; estudando diferentes aspectos, tais como: corrosão, avaliação de revestimento, baterias, eletrodeposição, síntese eletro-orgânica, semicondutores,...

Princípios de espectroscopia de impedância

Como dito anteriormente, a técnica de impedância tem um aliado muito poderoso na investigação do comportamento elétrico complexo do material que consiste em associar esse comportamento a um modelo de circuito elétrico de corrente alternada equivalente, portanto, para poder usar *IS* com eficiência é necessário ter algum conhecimento sobre a teoria do circuito *AC* (*alternating current*- corrente alternada), sendo assim, a teoria do circuito *AC* é um pré-requisito para o estudo da espectroscopia de impedância.

Um circuito elétrico é constituído basicamente por três elementos além da fonte de tensão, que são: resistor, indutor e capacitor.

Em um circuito elétrico de corrente contínua, a passagem da corrente elétrica pelo circuito é dificultada por um dos seus componentes, o resistor cuja grandeza física que é

utilizada para caracterizá-lo é a resistência elétrica. A resistência elétrica é a responsável por dissipar parte da energia elétrica transportada pela corrente na forma de calor.

O comportamento da resistência elétrica de um resistor ôhmico em um circuito de corrente contínua é descrita pela 1ª Lei de Ohm:

$$u = Ri \quad (4.5.1).$$

Em que u é a tensão aplicada nos terminais do resistor, i é a corrente elétrica que atravessa o resistor e R é a resistência elétrica do resistor cujas unidades no SI (Sistema Internacional de Unidades) são dadas, respectivamente, por V(volt), A (ampère) e Ω (ohm). A resistência elétrica depende da geometria do resistor e das características físicas do material que é usado na confecção do resistor. Isso que foi dito é descrito pela 2ª Lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (4.5.2).$$

Em que ρ é resistividade elétrica que é a grandeza física que contém informações das propriedades físicas do material que é usado na fabricação do resistor e l e A são as grandezas que descrevem a geometria do resistor e são respectivamente, a distância entre os terminais de um resistor e a área da seção transversal do resistor que é atravessada pela corrente elétrica. A unidade de ρ no SI é Ωm (ohm-metro).

Em um circuito de corrente elétrica alternada, a passagem da corrente não é somente dificultada pelo resistor; além desse componente, o capacitor e o indutor também dificultam a passagem da corrente no circuito, porém eles não dissipam a energia, eles a armazenam no campo elétrico e magnético, respectivamente.

A grandeza que caracteriza o capacitor é chamada de capacitância e é descrita por:

$$C = \frac{q}{u} \quad (4.5.3).$$

Em que C é a capacitância e sua unidade no SI é F (farad), q é a carga elétrica armazenada em uma das placas do capacitor e a sua unidade no SI é C (coulomb) e u é a tensão aplicada nos terminais do capacitor.

Assim como a resistência elétrica, a capacitância depende da geometria do objeto e das propriedades físicas do material que se encontra entre as placas do capacitor. Isso é descrito pela seguinte relação:

$$C = \varepsilon \frac{A}{l} \quad (4.5.4).$$

Sendo que l e A são, respectivamente, a distância entre as placas do capacitor e a área da placa e ε é a permissividade elétrica do material cuja unidade no Sistema Internacional é $\frac{F}{m}$ (farad por metro).

A grandeza física que caracteriza o indutor é a indutância que é descrita pela seguinte relação:

$$u = L \frac{di}{dt} \quad (4.5.5).$$

Assim que L é a indutância cuja unidade no SI é H (henry) e $\frac{di}{dt}$ é a taxa de variação da corrente elétrica no tempo.

Como se pode observar, a passagem da corrente elétrica alternada em um circuito AC é dificultada pelos três componentes do circuito, sendo assim, o impedimento à passagem da corrente em um circuito AC é caracterizado pela grandeza física conhecida como impedância (Z) cuja unidade no SI é o Ω , ou seja, a impedância é a soma das contribuições da resistência do resistor, do capacitor e do indutor. A resistência devido ao capacitor e indutor é conhecida como reatância capacitiva e indutiva, nessa ordem.

Outra grandeza física importante no estudo da espectroscopia de impedância é a admitância (Y) que representa a facilidade com que a corrente elétrica tem de passar em um circuito elétrico, portanto, representa o inverso da impedância e, por isso, a sua definição analítica é dada por:

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (4.5.6).$$

A sua unidade no SI é o S (siemens). A admitância é formada pela condutância (inverso da resistência elétrica) e pela susceptância (inverso da reatância).

O cálculo da impedância equivalente (Z_{eq}) para circuitos em série e em paralelo é semelhante ao cálculo da resistência equivalente, portanto, para associações em série e em paralelo respectivamente têm-se:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + \dots \quad (4.5.7)$$

e

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots \quad (4.5.8).$$

Como a admitância é o inverso da impedância e a impedância pode ser representada por um número complexo, logo, a admitância também pode ser representada por um número complexo.

A seguir, na tabela 4.5.1 há a impedância complexa equivalente para algumas associações.

O estudo do comportamento elétrico dos materiais é complexo, porém, fica mais fácil quando se associa o comportamento a circuitos elétricos equivalentes que por sua vez, tem o seu estudo facilitado quando se faz uso da impedância complexa.

Tabela 4.5.1- Impedância complexa equivalente de algumas associações.

Associação	Impedância complexa equivalente
R e C em série	$Z_{eq} = R - \frac{j}{\omega C}$
R e C em paralelo	$Z_{eq} = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2}$
R em série com R e C em paralelo	$Z_{eq} = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega CR_2)^2} - j \frac{\omega CR_2^2}{1 + (\omega CR_2)^2}$
Dois R e C em paralelo em série entre si	$Z_{eq} = \frac{R_1}{1 + (\omega CR_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega CR_2)^2} +$ $-j \left[\frac{\omega CR_1^2}{1 + (\omega CR_1)^2} + \frac{\omega CR_2^2}{1 + (\omega CR_2)^2} \right]$

Interpretação física dos elementos de circuito elétrico equivalente

Apesar da complexidade dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem na célula eletroquímica (eletrodos mais material em estudo), é possível associar alguns desses fenômenos aos elementos de circuito elétrico equivalente.

As características físicas da célula conectadas ao comportamento de um resistor são descritas pela resistência do eletrólito, da polarização e a da transferência de carga.

Na maioria dos casos, a resistência do eletrólito (R_Ω) tem uma influência significativa na impedância da célula. Em um equipamento de espectroscopia de impedância que contém um potenciostato moderno de três eletrodos, a resistência do eletrólito (também conhecida como resistência da solução) entre o eletrodo de referência e o contra eletrodo é compensada, porém a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência não é compensada (por isso, essa resistência é conhecida como resistência descompensada) e isso tem que se levar em conta ao modelar o sistema em investigação.

A resistência do eletrólito iônico depende de vários fatores, tais com: geometria do eletrólito, temperatura, concentração de íons e tipo de íons. Se a corrente elétrica que atravessa o eletrólito for uniforme, então a sua resistência é descrita pela 2ª lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

em que R é a resistência da solução (chama de resistência ôhmica), ρ é a resistividade do material que é usado na confecção do eletrólito, l é o comprimento do eletrólito e A é a sua área, perpendicular ao fluxo de corrente elétrica.

Como na maioria dos casos, os pesquisadores estão interessados na condutividade (σ) que é o inverso da resistividade, tem-se que a condutividade é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{RA} \quad (4.5.9).$$

Entretanto, quando a corrente elétrica não é uniforme tem-se uma enorme dificuldade de determinar a resistência da solução por princípios físicos, pois a principal dificuldade consiste em determinar o caminho do fluxo de corrente e a geometria do eletrólito que transporta à corrente, mas esse problema é contornado tendo em vista que a resistência da

solução pode ser obtida durante o ajuste do modelo de circuito elétrico equivalente aos dados experimentais.

Resistência de polarização é uma resistência da interface eletrodo/solução. Ela está associada à ocorrência de duas reações eletroquímicas controladas cineticamente.

Quando um eletrodo é submetido a um potencial cujo valor é muito diferente do potencial em circuito aberto, diz-se que o eletrodo está polarizado e nessas condições pode surgir corrente elétrica devido a reações eletroquímicas na superfície do eletrodo.

Considere que um eletrodo de uma célula sofra uma corrosão uniforme em circuito aberto, logo o potencial em circuito aberto é controlado por duas reações eletroquímicas distintas controladas cineticamente. Uma das reações gera corrente catódica enquanto que a outra gera corrente anódica. Quando as correntes catódicas e anódicas se igualam, o potencial deixa de ser de circuito aberto e passa a ser chamado de potencial misto e as correntes das reações eletroquímicas passam a serem chamadas de corrente de corrosão. Apesar de ser usado o exemplo de corrosão para elucidar o conceito de potencial misto, esse potencial aparece também em eletrodos que não sofrem corrosão.

Os fenômenos que acontecem na célula ligados ao comportamento de um capacitor são descritos pela capacitância de dupla camada elétrica, pelo elemento de fase constante e pela capacitância de revestimento.

Existe uma formação de uma dupla camada elétrica entre o eletrodo e o eletrólito. A dupla camada elétrica surge devido à movimentação dos íons do eletrólito para interface eletrodo/solução, os íons localizados na interface induzem o surgimento de cargas elétricas na superfície do eletrodo formando assim uma dupla camada elétrica- uma camada é formada pelas cargas induzidas na superfície do eletrodo e a outra é formada pelos íons provenientes do eletrólito. E a dupla camada elétrica é separada por uma pequena distância, normalmente na ordem de angstrom. E o capacitor nada mais é do que duas camadas elétricas separadas por um meio não condutor, ou seja, separadas por um dielétrico, então, a dupla camada elétrica se comporta como um capacitor e deste modo há uma capacitância associada a ela que é chamada de capacitância de dupla camada (C_{dl} o dl vem de *double layer*, ou seja, dupla camada). E a capacitância de dupla camada elétrica depende da concentração de íons, dos tipos de íons, da temperatura, do potencial e da rugosidade do eletrodo, da adsorção de impurezas, entre outros fatores..

Muitas vezes, quando se estuda a célula eletroquímica, tem-se que o capacitor não se comporta como um capacitor ideal e nessa situação usa-se o elemento de fase constante (Z_{cpe} ,

cpe vem de *constant phase element*, ou seja, elemento de fase constante) para descrever o comportamento do capacitor real. A impedância complexa do capacitor é dada por:

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha C} \quad (4.5.10).$$

Em que C é a capacitância e α é uma constante que varia entre 0 e 1. Para o capacitor ideal $\alpha = 1$ e assim a equação acima se transforma na impedância complexa que é familiar para descrever o capacitor que é dada por:

$$Z = \frac{-j}{\omega C} \quad (4.5.11).$$

Para um capacitor não ideal, isto é, para um elemento de fase constante $\alpha < 1$ e a impedância complexa é dada por:

$$Z_{cpe} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha C} \quad (4.5.12).$$

Em que basta substituir o valor exato de α . É difícil obter o valor de α através de modelos físicos, por isso, é melhor trata-la como uma constante experimental.

Como já foi mencionado, o capacitor é formado por duas placas metálicas separadas por um dielétrico, logo a sua capacitância depende de fatores geométricos como a área (A) da placa metálica e a distância (l) entre as placas metálicas e também depende das características físicas do dielétrico que no estudo da espectroscopia de impedância é dada pela sua permissividade (ϵ), isto é,

$$C = \frac{\epsilon A}{l}$$

Como a permissividade de um material varia muito de material para material, como por exemplo, a permissividade da água é muito maior que a permissividade de um revestimento orgânico. Como o revestimento orgânico pode absorver a água da atmosfera, a sua capacitância pode ser alterada, portanto, o conceito de capacitância de revestimento é

usado nesse tipo de situação em que a permissividade (e conseqüentemente a sua capacitância) de um dado material pode ser alterada devido a sua interação com a vizinhança.

Por último, tem-se o indutor virtual. Há uma enorme discussão sobre o indutor virtual, alguns pesquisadores associam-no a formação de camadas de superfície como a camada passiva enquanto que outros simplesmente o consideram como uma falha nas medições, todavia, na maioria dos casos nenhum fenômeno que ocorra na célula eletroquímica é ligado ao elemento indutivo.

Gráficos de Impedância

O método mais usado na técnica de espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma tensão sinusoidal no material, objeto de pesquisa, e coletar a corrente proveniente desse material, isto é, o equipamento tem o registro da tensão e da corrente e essas informações são conhecidas como informações cruas, a partir dessas informações é obtido a impedância complexa equivalente e com o conhecimento da impedância complexa são gerados os gráficos de impedância do material.

Como também foi dito anteriormente, o poder da *IS* está baseada em poder associar ao comportamento elétrico do material um circuito elétrico equivalente; pode-se estudar o comportamento do circuito pela sua impedância complexa equivalente, entretanto, é mais eficiente analisar o comportamento do circuito pelo seu gráfico de impedância, pois este evidencia a componente real, imaginária e o ângulo de fase da impedância em termos da frequência.

Tendo posse dos gráficos de impedância da amostra e do circuito equivalente e ajustando este a aquele, e logicamente conseguindo um bom ajuste, o circuito elétrico equivalente passa a representar o comportamento elétrico da amostra e através do estudo dos elementos de circuito é possível conseguir desvendar fenômenos físicos que ocorrem na célula eletroquímica. E como cada gráfico evidencia uma parcela da natureza elétrica do material em muitos casos se faz necessário o uso de mais de um tipo de gráfico para representar a natureza complexa do material, por isso, alguns gráficos serão relatados aqui de forma sucinta.

O gráfico de Nyquist é do tipo Z'' versus Z' (fig. 4.5.1). Esse gráfico evidencia os elementos em série, não muda o seu formato com a mudança de algum valor de um elemento de circuito e é fácil de determinar o valor da resistência ôhmica, entretanto, a frequência não

aparece de forma explícita, portanto fica difícil de visualizar o fato da impedância ser uma função da frequência e a capacitância não é obtida diretamente do gráfico é preciso saber o valor da frequência para determinar a capacitância.

O gráfico de Bode é formado por $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e por θ versus $\log \omega$ (fig. 4.5.2). Nesse gráfico a frequência aparece explícita em um dos eixos, o que evidência a dependência da impedância em relação a frequência e consequentemente a dependência do comportamento elétrico da amostra em relação a frequência; os eixos $|Z|$ e ω estão em escala logarítmica o que permite ter uma ampla faixa de valores dessas grandezas no gráfico; é mais fácil de visualizar as múltiplas constantes de tempo, pois ocorre uma mudança no gráfico; há uma economia de tempo na obtenção de dados em baixa frequência e o formato do gráfico é desejável quando os dados espalhados dificultam o ajuste adequado do semicírculo de Nyquist. Um porém é que o formato do gráfico muda com a alteração do valor de algum elemento de circuito.

Figura 4.5.1 - Gráfico de Nyquist para célula de Randles.

Figura 4.5.2 - Representação esquemática do gráfico de Bode.

Metodologia utilizada em espectroscopia de impedância

Os experimentos de impedância eletroquímica foram realizados no laboratório de *División de Materiales Funcionales para Celdas de Combustible* CINSO-UNIDEF-CONICET, Argentina. Sob a supervisão da Profa. Dra. Susana A. Larrondo.

As medidas foram feitas com potenciostato/galvanostato Autolab com FRA acoplado, com amplitude de voltagem de 20 mV e varredura de frequência de 1 MHz a 10 mHz. De modo geral, as medidas foram tomadas em 950, 900, 850 e 800 °C à medida que se reduzia a temperatura do forno. Os dados foram coletados pelo programa de controle do Autolab, Nova.

As medidas foram realizadas tanto em atmosfera de catodo (ar sintético) como em atmosfera de anodo (7 % molar de H₂, com balanço de N₂ e umidificado com 3% de H₂O). Foram utilizados fluxos de 30 mL/min e 40 mL/min para H₂ e ar nas CNTP, respectivamente.

As medidas foram realizadas na configuração de célula e atmosfera simétrica, ou seja, gás/eletrodo/eletrolito/eletrodo/gás.

As células simétricas foram produzidas de forma artesanal com a pintura do eletrodo sobre o eletrólito com auxílio de um adesivo de tal forma que garantisse a mesma área dos eletrodos (0,226 cm²). Segue a descrição detalhada da confecção das células simétricas.

De modo geral, essas células são compostas de quatro elementos, a saber: o eletrólito, a capa porosa, o eletrodo propriamente dito e o coletor de corrente. Sendo que algumas células simétricas são fabricadas sem capa porosa. O eletrólito e capa porosa são constituídos do mesmo composto químico, YSZ (ZrO₂ – 8% mol Y₂O₃, TOSH). No caso do eletrólito, o composto está densificado e, no outro caso, poroso. O eletrodo é constituído de um dos materiais da tese, ao passo que, o coletor de corrente é feito de Pt metálica.

Para preparação dos eletrólitos foram confeccionadas pastilhas de YSZ por prensagem uniaxial seguida de sinterização. Foram prensadas a 2 ton/cm² por cerca de 2 min. A sinterização ocorreu em forno tubular e atmosfera de ar estático. As pastilhas foram sinterizadas em temperatura de patamar de 1350 °C por 4 horas (taxa de aquecimento de 5 °C/min). Posteriormente, elas foram lixadas com lixa d'água para facilitar a fixação entre eletrodo ou capa porosa e eletrólito. Foram usadas pastilhas com densidade ≥ 94 % da densidade teórica da YSZ (5,9 g/cm³). As pastilhas lixadas são identificadas pela letra “L” no código de identificação das células.

Para inserção da capa porosa foi preparada uma pasta (*slurry*) com YSZ e com o solvente *Ink vehicle* (comercial). Foi utilizada uma razão em massa de 10 para 1 de solvente e

YSZ, nessa ordem. Essa pasta foi pintada sobre todo o eletrólito. Foram aplicadas 2 camadas dessa pasta sobre cada lado do eletrólito. Cada camada ficou secando por 20 min sob lâmpada de infravermelho. A fixação da capa porosa ocorreu a 1300 °C por 1 hora em atmosfera de ar estático (taxa de aquecimento de 5 °C/min). As células com capa porosa são indicadas pelas letras “CP” em seu código de identificação.

Os eletrodos foram preparados a partir de uma pasta (*slurry*) feita com os materiais da tese (MT) e Deconflux WB 41 (D) (Zschimmer-Schwarz). Na seguinte razão em massa, D/MT = 2,5. A pintura da pasta foi realizada no centro do eletrólito com auxílio de um adesivo. Foram aplicadas 2 camadas dessa pasta sobre cada lado da pastilha. Cada camada ficou secando por 20 min sob lâmpada de infravermelho. A fixação do eletrodo ocorreu em diferentes temperaturas, porém todas foram realizadas em atmosfera de ar estático por 2 horas (taxa de aquecimento de 5 °C/min).

Por fim, foi fixado o coletor de corrente. Para tal, foram aplicadas 2 camadas de Pt (platina em etanol) sobre cada eletrodo. Cada camada ficou secando por 20 min sob lâmpada de infravermelho. A fixação do coletor ocorreu em 850 °C por 1 hora em atmosfera de ar estático (taxa de aquecimento de 5 °C/min).

As características que diferem cada célula simétrica são indicadas a direita da barra inclinada no código de identificação das amostras. Em que “L” indica que a pastilha é lixada antes de ser submetida a sinterização, o número representa a temperatura de fixação (°C) entre o eletrodo e a capa porosa ou entre eletrodo e o eletrólito, dependendo se a célula é fabricada com ou sem capa porosa, respectivamente. O código “CP” indica a utilização de uma capa porosa entre o eletrólito e o eletrodo. Por exemplo, 75LSCM50_1000/L1300CP.

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5.1 - Caracterização dos materiais por difração de raios X (*XRD*)

Os estudos relacionados a síntese dos materiais encontram-se nos anexos (A.1 e A.2).

A técnica de difração de raios X (*XRD*) é utilizada com intuito de investigar a estrutura cristalográfica dos materiais da tese. Em especial, na identificação das fases cristalográficas, principal e espúria (fase indesejada), das amostras. A fase espúria é a fase cristalográfica associada a uma composição química distinta da composição química nominal desejada para o material sintetizado. Além disso, se busca caracterizar a influência da temperatura de calcinação e da natureza/quantidade de outros elementos, chamados de dopantes, na formação da fase cristalográfica principal desejada. A presença de outras fases em pequena concentração (< 5%) não necessariamente implica em piores propriedades elétricas do material para aplicações em *SOFC* e catálise.

As medidas de difração de raios X foram realizadas em temperatura ambiente, após as amostras serem submetidas a altas temperaturas de calcinação (800 a 1300 °C). E dez amostras são avaliadas pela técnica de *XRD* de cinco composições químicas distintas, a saber:

1) 75LSC_800;	6) 75LSCM50_1000;
2) 75LSC_1000;	7) 75LSCM50_1300;
3) 75LSC_1200;	8) 75LSCM33_1000;
4) 75LSC_1000*;	9) 75LSCF50_1000;
5) 75LSCM50_800;	10) 33LSCM33_1000.

Esta parte do trabalho é dividida em três seções. Na primeira, são apresentados os difratogramas padrões. Na segunda parte, é realizada a identificação das estruturas cristalográficas dos materiais e, por último, é apresentado o estudo sobre as fases espúrias.

Difratogramas padrões

A identificação das fases cristalográficas das amostras é realizada pela comparação entre os difratogramas experimentais dessas amostras e difratogramas padrões.

A maioria dos difratogramas padrões usados como referência foram extraídos do banco de dados *ICSD* (*Inorganic Crystal Structure Database*), com exceção dos padrões usados no estudo da amostra 33LSCM33_1000. Nesse caso, os difratogramas foram simulados por meio do programa *PowderCell*. Todavia, as informações cristalográficas utilizadas para gerar os difratogramas via *software* são baseados e adaptados de dados cristalográficos contidos no *ICSD*.

São apresentadas referências cristalográficas com composições químicas próximas das amostras investigadas, tendo em vista, que não foi possível obter no banco de dados todos os padrões de difração com a mesma composição química das amostras objeto de estudo. Como por exemplo, no caso da amostra 75LSCM50 que não foi localizada a referência com tal composição para o grupo espacial *Pbnm* (fase ortorrômbica da estrutura perovskita distorcida). Assim, utilizou-se o padrão *Pbnm* da 75LSC para estudar a manganita-cromita de lantânio dopada com estrôncio. Dessa forma, levou-se em conta todos os padrões, de diferentes grupos espaciais, encontrados no *ICSD* que possuísem as seguintes composições: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_{3-\delta}$, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$.

São apresentados os difratogramas dos padrões obtidos no banco de dados tomados como referência, as informações cristalográficas desses padrões, as condições experimentais nas quais eles foram obtidos, a qualidade desses padrões segundo o próprio banco de dados e o código *ICSD* que os identifica. Os padrões simulados via *PowderCell* e os códigos *ICSD*, que identificam as informações cristalográficas empregadas para produzir os difratogramas simulados também são exibidos. Por fim, são mostrados os dados cristalográficos utilizados na confecção de 2 padrões simulados devido à importância deles na investigação da estrutura em escala atômica da amostra 33LSCM33_1000.

O código de identificação dos padrões usados nesta tese é constituído de 3 informações separadas por barra baixa, “_”. Primeiro, é identificado o grupo espacial da referência. Depois, a composição química, seguindo a mesma nomenclatura utilizada na identificação das amostras investigadas no doutorado. Por último, o código *ICSD*. No caso, dos padrões simulados é usada a palavra “*PowderCell*” no lugar do código do banco de dados. Por exemplo, tem-se os seguintes códigos de identificação dos padrões: *Pbnm_75LSC_15699* e *R-3cH_33LSCM33_PowderCell*.

Os difratogramas padrões são exibidos em uma ampla faixa angular, normalmente entre 10 a 90 ° em 2θ , com radiação Cu – K α . Bem como, em pequenas faixas em torno de

certos ângulos (32, 40, 58, 68 e 87° em 2θ) de tal forma que fique evidente as características e diferenças de cada padrão pela **simples inspeção visual**.

Para a composição 75LSC foram obtidos difratogramas padrões de 3 grupos espaciais: R-3cH, Pbnm e Pm-3m. Para o padrão de composição 75LSCM50 foi obtido somente um grupo espacial com a mesma composição, a saber: R-3cH. Já para a composição 75LSCM33 nenhum padrão com a mesma composição foi encontrado. O padrão mais próximo foi o R-3cH_75LSCM30_167544, porém o difratograma armazenado no banco de dados está equivocado, não condiz com o artigo que o originou. Dessa forma, a referência com a composição química mais próxima de 75LSCM33 é a R-3cH_75LSCM25_193028, sendo que este padrão não possui difratograma em torno de 87 °.

Observa-se que nenhum padrão dos grupos espaciais Pbnm e Pm-3m com composição de 75LSCM50 e 75LSCM33 foram localizados no *ICSD*. Dessa forma, foram utilizados os padrões Pbnm e Pm-3m da 75LSC, levando em conta que os difratogramas desses grupos espaciais para as composições 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33 devem ser similares, pois os tamanhos dos íons de Cr e Mn são próximos (TAO, S. e IRVINE, J. T. S., 2004). Os difratogramas padrões usados na avaliação das amostras com composição 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33 são apresentados nas figuras 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3.

Figura 5.1.1 – Difratogramas padrões usados no estudo das amostras com composição 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33. Na faixa entre 10 e 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.2 – Difratomogramas padrões usados no estudo das amostras com composição 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.3 – Difratomogramas padrões usados no estudo das amostras com composição 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

As informações cristalográficas, assim como, as informações sobre as condições experimentais dos padrões usados para analisar as amostras 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33 são apresentadas na tabela 5.1.1. É interessante observar que o difratograma padrão da Rede de Bravais cúbica simples (Pm-3m) foi obtido em alta temperatura (537 °C).

Tabela 5.1.1 – Informações sobre os padrões usados como referência na análise das amostras 75LSC, 75LSCM50 e 75LSCM33.

Composição Química	75LSC			75LSCM50	75LSCM25
Grupo Espacial	R-3cH	Pbnm	Pm-3m	R-3cH	R-3cH
Sistema Cristalográfico	Romboédrico	Ortorrômbico	Cúbico	Romboédrico	Romboédrico
Parâmetros de Rede	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ$
Rede de Bravais	Romboédrica	Ortorrômbica Simples	Cúbica Simples	Romboédrica	Romboédrica
Estrutura Cristalográfica	Perovskita NdAlO ₃	Perovskita GdFeO ₃	Perovskita CaTiO ₃	Perovskita NdAlO ₃	Perovskita NdAlO ₃
Temperatura	27 °C	27 °C	537 °C	18 °C	Ambiente
Pressão	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Radiação	Nêutrons	Nêutrons	Nêutrons	Raios X	Raios X
Amostra	Pó	Pó	Pó	Pó	Pó
Qualidade do Padrão	Alta Qualidade	Alta Qualidade	Baixa Qualidade	Alta Qualidade	Alta Qualidade
Código ICSD	108902	156999	157006	157857	193028

Para a amostra 75LSCF50_1000 não foram encontradas referências com a mesma composição química, somente para composições similares. Sendo que essas referências contêm os 5 elementos químicos presentes na amostra investigada (La, Sr, Cr, Fe e O). Dessa forma, para esse material, foram obtidos difratogramas de três grupos espaciais distintos, a saber: R-3cH, Pnma e Pm-3m (Fig. 5.1.4, 5.1.5 e 5.1.6).

As informações cristalográficas, assim como, as informações sobre as condições experimentais dos padrões usados para analisar a cromita-ferrita de lantânio dopado com estrôncio são apresentadas na tabela 5.1.2. Mais uma vez, é interessante observar que o

difratograma padrão da Rede de Bravais cúbica simples (Pm-3m) foi obtida em alta temperatura (798 °C).

Figura 5.1.4 – Difratogramas padrões usados no estudo da amostra 75LSCF50. Na faixa entre 10 e 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.5 – Difratogramas padrões usados no estudo da amostra 75LSCF50. Em torno de 40 ° e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.6 – Difratogramas padrões usados no estudo da amostra 75LSCF50. Em torno de 40 ° e em torno de 58 ° (abaixo).

Tabela 5.1.2 - Informações sobre os padrões usados como referência na análise da amostra 75LSCF50_1000.

Composição Química	60LSCF20	30LSCF30	80LSCF20
Grupo Espacial	R-3cH	Pm-3m	Pnma
Sistema Cristalográfico	Romboédrico	Cúbico	Ortorrômbico
Parâmetros de Rede	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rede de Bravais	Romboédrica	Cúbica Simples	Ortorrômbico Simples
Estrutura Cristalográfica	Perovskita NdAlO ₃	Perovskita CaTiO ₃	Perovskita GdFeO ₃
Temperatura	18 °C	798 °C	18 °C
Pressão	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Radiação	Raio X	Nêutrons	Raios X
Amostra	Pó	Pó	Pó
Qualidade do Padrão	Baixa Qualidade	Baixa Qualidade	Alta Qualidade
Código ICSD	173019	167589	173018

Nenhum difratograma padrão com a composição química de 33LSCM33 foi encontrado no *ICSD* e nem na literatura. Dessa forma, buscou-se referências com composições similares, ou seja, que apresentassem maior quantidade de Sr e Mn ao invés de La e Cr, respectivamente. Mais uma vez, não foi encontrado nenhum padrão com essas características. Sendo assim, deu-se preferência a padrões de manganita de estrôncio dopada com quantidades de La menores que a de Sr. A partir dessa ideia, foram selecionadas 10 referências de diferentes grupos espaciais. Listados abaixo:

- Pcmb_30LSM_184731;
- I4/mcm_30LSM_236946;
- Fmmm_40LSM_236945;
- Pm-3m_25LSM_188407;
- R-3cH_23,4LSM_97040;
- P42/m_20LSM_159672;
- P12/m1_20LSM_154545;
- Pbam_20LSM_159671;
- P63/mmc_10LSM_91483.

O padrão R-3cH_23,4LSM foi selecionado no lugar do R-3cH_25LSM_188408, pois o difratograma do 25LSM armazenado no banco de dados não está em concordância com o padrão de difração do artigo que o originou.

Nenhum dos candidatos acima, de forma isolada ou pela combinação deles, foi capaz de representar os picos mais intensos do difratograma da 33LSCM33_1000. Isso pode ser observado pela análise da figura 5.1.7.

Desta forma, foi utilizada outra estratégia de busca de padrão. Ao invés de procurar padrões no banco de dados, decidiu-se **simular (via programa *PowderCell*) difratogramas** de diferentes grupos espaciais com a mesma composição química de 33LSCM33. Entretanto, as informações cristalográficas inseridas no *software* para simular os difratogramas foram baseadas e adaptadas de dados cristalográficos contidos no *ICSD*.

Basicamente, as alterações nas informações cristalográficas extraídas do *ICSD* consistiram em mudar o estado de oxidação do Mn, de Mn^{3+} para Mn^{4+} e os valores da composição química, 0,33 para La e Cr e 0,66 para Sr e Mn.

Na tabela 5.1.3 estão os códigos dos difratogramas simulados pelo *PowderCell* seguido da referência *ICSD* da qual foram extraídas as informações cristalográficas usadas como base para simular os difratogramas. Observa-se que os códigos “6H” e “4H” não pertencem à notação do grupo espacial. Eles são usados para diferenciar os difratogramas da fase hexagonal da estrutura em 6 e 4 camadas, nessa ordem.

Figura 5.1.7 – Difratograma padrões de manganita de estrôncio dopadas com quantidades de La menores que a de Sr.

Tabela 5.1.3 - Difratogramas simulados por *PowderCell* seguido do código *ICSD* das amostras cuja informação cristalográfica foi utilizada como base para simular os difratogramas.

<i>PowderCell</i>	<i>Código ICSD</i>
R-3cH_33LSCM33	193028
6H_P63/mmc_33LSCM33	91483
4H_P63/mmc_33LSCM33	91482
Pbnm_P63/mmc_33LSCM33	156999
Pbam_P63/mmc_33LSCM33	159671
C2221_33LSCM33	157936
Pm-3m_33LSCM33	159670

Ao avaliar os difratogramas em torno de 32 e 40 ° (2θ) no estudo da estrutura cristalográfica da 33LSCM33_1000, fica evidente a exclusão da maioria dos padrões simulados. Também fica claro, por inspeção visual direta, a importância dos difratogramas simulados R-3cH_33LSCM33_PowderCell e 6H_P63/mmc_33LSCM33_PowderCell. Observa-se, por exemplo, como a combinação dos picos desses padrões em torno de 32 e 40 ° estão em concordância com os picos do difratograma experimental (fig. 5.1.8).

Figura 5.1.8 – Diferentes difratogramas simulados via PowderCell candidatos iniciais a referência no estudo cristalográfico da 33LSCM33_1000.

Devido ao apresentado anteriormente, os difratogramas simulados R-3cH_33LSCM33_PowderCell e 6H_P63/mmc_33LSCM33_PowderCell foram selecionados como os **padrões finais** no estudo da amostra 33LSCM33_1000. Esses difratogramas são apresentados em detalhe nas figuras 5.1.9, 5.1.10 e 5.1.11 em que se pode observar suas características e diferenças. As informações usadas para simular esses padrões constam nas tabelas 5.1.4 e 5.1.5, respectivamente. Essas tabelas apresentam informações como o grupo espacial, parâmetros de rede, entidades químicas usadas, assim como, seus respectivos números atômicos (Z) e íons. Além disso, constam as posições de Wyckoff, as coordenadas X , Y e Z , o fator de ocupação de sítio (SOF , do inglês *site occupancy factor*) e fator temperatura Debye-Waller (B), nessa ordem.

Figura 5.1.9 – Difratomogramas padrões usados no estudo da amostra 33LSCM3_1000. Na faixa entre 10 e 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.10 – Difratomogramas padrões usados no estudo da amostra 33LSCM3_1000. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.11 – Difratomogramas padrões usados no estudo da amostra 33LSCM33_1000. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

Tabela 5.1.4 - Informações cristalográficas usadas para simular o padrão de difração da R-3cH_33LSCM33_PowderCell

Nome				R-3cH_33LSCM33_PowderCell				
Referência ICSD				193028				
Radiação				$Cu_{K\alpha_1} = 1,540598 \text{ \AA}$				
Geometria				Bragg-Brentano				
Grupo Espacial (setting)				167 (1)				
a	5,5110 $\text{\AA}$			α	90 °			
b	5,5110 $\text{\AA}$			β	90 °			
c	13,3554 $\text{\AA}$			γ	120 °			
Nome	Z	Íon	Wyck	X	Y	Z	SOF	B
La	57	La3+	6a	0	0	0,25	0,33	0,53
Sr	38	Sr2+	6a	0	0	0,25	0,66	0,53
Mn	25	Mn4+	6b	0	0	0	0,66	0,22
Cr	24	Cr3+	6b	0	0	0	0,33	0,22
O	8	O2-	18e	0,439	0	0,25	1	0,35

Tabela 5.1.5 - Informações cristalográficas usadas para simular o padrão de difração da 6H_P63/mmc_33LSCM33_PowderCell.

Nome				6H_P63/mmc_33LSCM33_PowderCell				
Referência ICSD				91483				
Radiação				$Cu_{k\alpha_1} = 1,540598 \text{ \AA}$				
Geometria				Bragg-Brentano				
Grupo Espacial (setting)				194 (1)				
a	5,4410 Å			α	90 °			
b	5,4410 Å			β	90 °			
c	13,4660 Å			γ	120 °			
Nome	Z	Íon	Wyck	X	Y	Z	SOF	B
La1	57	La3+	2b	0	0	0,25	0,33	0
Sr1	38	Sr2+	2b	0	0	0,25	0,66	0
La2	57	La3+	4f	0,3333	0,6666	0,40949	0,33	0
Sr2	38	Sr2+	4f	0,3333	0,6666	0,40949	0,66	0
Mn1	25	Mn4+	2a	0	0	0	0,66	0
Cr1	24	Cr3+	2a	0	0	0	0,33	0
Mn2	25	Mn4+	4f	0,3333	0,6666	0,65606	0,66	0
Cr2	24	Cr3+	4f	0,3333	0,6666	0,65606	0,33	0
O1	8	O2-	6h	0,49690	0,99380	0,2500	1	0
O2	8	O2-	12k	0,85144	0,70288	0,41300	1	0

Por uma questão de completeza, são apresentados difratogramas padrões da fase hexagonal da estrutura em camadas (grupo espacial $P6_3/mmc$) de composições químicas distintas, porém similares: $SrMnO_3$, $La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_3$ e $La_{0,33}Sr_{0,66}Cr_{0,33}Mn_{0,66}O_3$. Isso é feito com intuito de dissipar qualquer dúvida a respeito de qual referência é a mais adequada para ser usada na avaliação da estrutura da amostra 33LSCM33_1000.

De imediato, se observa que o difratograma da $SrMnO_3$ não é adequado. Por conseguinte, a dúvida recai sobre os padrões de difração da 10LSM e 33LSCM33. Esses difratogramas são bem similares e, de modo geral, apresentam pequenas diferenças na ordem das intensidades relativas. Sendo assim, surge mais uma vez o questionamento: “qual é o melhor difratograma para representar certos picos do difratograma da amostra 33LSCM33_1000?”. Essa questão é importante, pois dependendo da resposta, pode-se ter uma fase cristalográfica devida à presença da fase espúria 10LSM no material investigado ou

o material objeto de estudo tem uma nova fase cristalográfica, a fase hexagonal da estrutura em camadas, e assim o primeiro material investigado que não possui somente fases da estrutura perovskita. Em princípio, despreza-se o difratograma da estrutura 10LSM e considera-se o difratograma da estrutura 33LSCM33, devido ao pico em torno de 20 ° da 10LSM não estar presente no difratograma experimental da amostra (fig. 5.1.12).

Figura 5.1.12 - Difratogramas padrões da fase hexagonal da estrutura em camadas ($P6_3/mmc$) de composições químicas distintas, porém similares: $SrMnO_3$, $La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_3$ e $La_{0,33}Sr_{0,66}Cr_{0,33}Mn_{0,66}O_3$.

Vale a pena atentar-se a importância de se ter usado o estratagema de simular certos difratogramas da composição 33LSCM33. Por exemplo, ao avaliar diferentes difratogramas do grupo espacial R-3cH em torno de 32 °, fica claro que seria muito difícil determinar a fase cristalográfica da amostra 33LSCM33_1000 se fosse usado somente difratogramas extraídos do banco de dados *ICSD*. Nenhum dos difratogramas de composição LSM indicariam a natureza cristalográfica da amostra. Apesar do padrão de difração da 75LSCM50 ser levemente parecido com o da amostra investigada, ele não dá a certeza da natureza cristalográfica da 33LSCM33_1000 como se observa no difratograma simulado via *PowderCell*. O simulado apresenta enorme concordância quanto a posição dos picos e possui

a ordem da intensidade dos picos mais próxima do difratograma da amostra investigada (fig. 5.1.13).

Figura 5.1.13 – Difratogramas padrões do grupo espacial R-3cH em torno de 32 °.

Na tabela 5.1.6 tem-se um resumo das amostras investigadas e seus respectivos difratogramas padrões.

Na tabela 5.1.6 - Resumo das amostras investigadas e seus respectivos difratogramas padrões.

Amostras investigadas	Difratogramas padrões
75LSC_800 75LSC_1000 75LSC_1200 75LSC_1000*	Pbnm_75LSC_156999 R-3cH_75LSC_108902 Pm-3m_75LSC_157006
75LSCM50_800 75LSCM50_1000 75LSCM50_1300	Pbnm_75LSC_156999 R-3cH_75LSCM50_157857 Pm-3m_75LSC_157006
75LSCM33_1000	Pbnm_75LSC_156999 R-3cH_75LSCM25_193028 Pm-3m_75LSC_157006
75LSCF50_1000	Pnma_80LSCF20_173018 R-3cH_60LSCF20_173019 Pm-3m_30LSCF30_167589
33LSCM33_1000	R-3cH_33LSCM33_PowderCell 6H_P63/mmc_33LSCM33_PowderCell

Fase cristalográfica principal

Como mencionado, a identificação das fases cristalográficas dos materiais investigados é feita por inspeção visual direta ao comparar os difratogramas experimentais aos difratogramas padrões previamente selecionados. Essa inspeção é feita, principalmente, em torno de certos ângulos (32, 40, 58, 68 e 87 ° em 2θ) para todas as amostras investigadas.

Como se pode observar, a maioria dos padrões são oriundos da estrutura perovskita, em especial as fases ortorrômbica e romboédrica. Com exceção do padrão 6H_P6₃/mmc usado no estudo da amostra 33LSCM33_1000. Além disso, os difratogramas padrões usados no estudo das composições 75LSC, 75LSCM50, 75LSCM33 e 75LSCF50 são bem parecidos. Sendo assim, buscou-se estabelecer critérios mais minuciosos que pudessem auxiliar na investigação das estruturas em escala atômica desses materiais de tal forma que esses critérios pudessem ser padronizados para avaliar a maioria das amostras, com exceção do material 33LSCM33_1000.

Tendo isso em mente, um estudo mais minucioso em torno de 32 ° e em especial em torno de 40 ° foi realizado. Em torno de 32 °, a fase ortorrômbica da perovskita possui 3 picos bem próximos, tão próximos que 2 desses picos aparecem como “ombros” à direita e à esquerda de um pico mais intenso. Esses picos são indexados como (020), (112) e (200). Ao passo que, a fase romboédrica possui 2 picos distantes e distinguíveis indexados como (110) e (104).

Em torno de 40 °, a fase ortorrômbica (O) possui 2 picos bem próximos que têm a mesma base, indexados como (022) e (202). Sendo que a intensidade (I) do pico (202) é maior que do (022). Ou seja, a razão $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}} > 1$. Com o início da transição de fase ortorrômbica-romboédrica, essa razão tende a diminuir se afastando do valor 1. Já a fase romboédrica (R) tem 2 picos distantes e distinguíveis indexados como (202) e (006), sendo que a intensidade do pico (202) é muito maior que do outro pico. Também se nota que ambas as fases possuem os picos indexados (202) e esses picos são os mais intensos em torno de 40 °. Devido a esses fatos, a razão entre as intensidades dos picos indexados (202), $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$, pode ser usada para avaliar a mistura de fases ortorrômbica-romboédrica nas amostras. Quando essa razão tende a 1 indica predominância da fase romboédrica, no caso oposto, ou seja, quando tende a zero indica a predominância da fase ortorrômbica.

Dessa forma, a inspeção visual direta em torno de certos ângulos, a razão $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$ da fase ortorrômbica e a razão $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ dos picos 202 de ambas as fases são usados como critérios na identificação das fases cristalográficas (HASHIMOTO, T. *et al*, 2000).

75LSC_800

Ao analisar as figuras 5.1.14, 5.1.15 e 5.1.16 observa-se que a amostra 75LSC calcinada a 800 °C já possui a estrutura perovskita. Também se percebe picos não correspondente aos difratogramas da perovskita, o que indica a presença de fases cristalográficas oriundas de impureza (retângulo em azul).

A fase cúbica da perovskita (Pm-3m) foi excluída, pois o difratograma da amostra não possui picos em torno de 32,3 °; 38,8 °; 57,6 °; 67,5 ° e nem em 85,8 ° (2θ). Também não possui a fase romboédrica (R3-cH), pois o difratograma experimental não possui os picos a direita, característico daquela fase, como por exemplo, os picos em 32,84 ° e 40,66 °.

Fica evidente a presença da fase ortorrômbica da perovskita (Pbnm), pois há uma enorme concordância entre os picos do difratograma experimental e do padrão da fase ortorrômbica. Sendo que os picos da amostra estão levemente deslocados à direita em relação aos picos da Pbnm. Dessa forma, sabe-se que a amostra 75LSC_800 possui a fase ortorrômbica da estrutura perovskita (perovskita do tipo GdFeO₃) e não é monofásica.

Figura 5.1.14 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_800. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.15 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_800. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.16 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_800. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

75LSC_1000

O mesmo comportamento cristalográfico descrito para a amostra anterior se observa na amostra 75LSC calcinada a 1000 °C. Em outras palavras, a amostra 75LSC_1000 possui a fase ortorrômbrica da estrutura perovskita acompanhada de uma fase secundária (fig. 5.1.17, 5.1.18 e 5.1.19).

Figura 5.1.17 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1000. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

75LSC_1200

Os difratogramas da amostra 75LSC calcinada a 1200 °C não contêm os picos à direita (32,84 °; 40,66 °; 58,78 °; 68,84 ° e 88,04°) características da fase romboédrica (fig. 5.1.20, 5.1.21 e 5.1.22). Porém, tem os picos característicos da fase ortorrômbrica. Sendo assim, a elevação da temperatura de calcinação de 800 até 1200 °C ainda não promoveu o surgimento da fase romboédrica. Portanto, é necessário expor o material a temperaturas de calcinação superiores a 1200 °C para se obter tal fase.

Para a amostra 75LSC_1200 também se constata picos espúrios (retângulo azul). Mas, com menor intensidade se comparadas aos difratogramas anteriores. Dessa forma,

percebe-se que a elevação da temperatura de calcinação promove a redução da fase espúria. Esse tema será discutido detalhadamente na próxima seção.

Figura 5.1.18 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1000. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.19 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1000. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

Figura 5.1.20 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1200. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.21 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1200. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.22 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1200. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

75LSC_1000*

A amostra 75LSC_1000, descrita anteriormente, foi submetida a diferentes temperaturas de calcinação. A mesma amostra foi calcinada a 400 °C, 600 °C e 800 °C até chegar à temperatura de 1000 °C. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de estudar a influência da temperatura de calcinação sobre a estrutura cristalográfica. Além disso, essa mesma amostra foi aquecida a 1200 °C. Consequentemente, esse material foi descartado para o estudo eletroquímico. Outra amostra com a mesma composição foi produzida para tal finalidade. Dessa forma, surgiu a 75LSC_1000* que foi calcinada diretamente a 1000 °C. Essa amostra que foi analisada por impedância eletroquímica.

A 75LSC_1000* também possui a fase ortorrômbica da perovskita com a presença da fase espúria, assim como, a 75LSC_1000. Todavia, elas possuem pequenas diferenças. Aquela apresenta um maior deslocamento dos picos à direita em relação ao padrão Pbnm e os seus picos espúrios são de menor intensidade se comparada ao desta (fig. 5.1.23, 5.1.24 e

5.1.25).

Figura 5.1.23 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1000*. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.24 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1000*. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.25 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSC_1000*. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

Todas as amostras de composição 75LSC apresentam somente a fase ortorrômbica da perovskita, ou seja, nenhuma apresenta indícios da presença da fase romboédrica, nem na forma de mistura de fases (ortorrômbica + romboédrica). Desse modo, adotou-se o critério da razão das intensidades dos picos (202) e (022) da fase Pbnm, $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$, para um estudo mais minucioso e, assim, determinar a partir de qual temperatura de calcinação se inicia a transição de fase ortorrômbica $\rightarrow$ romboédrica.

As figuras 5.1.26 e 5.1.27 apresentam os difratogramas do padrão Pbnm e das amostras com composição 75LSC em torno de 40 ° (2θ). Em cada figura é apresentado o índice de Miller dos picos avaliados, tal qual, suas respectivas posições angulares e intensidades normalizadas. Na tabela 5.1.7, destaca-se os valores da razão $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$ para o padrão e para cada amostra da 75LSC.

Dessa forma, pode-se averiguar que a razão $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$ é maior do que 1 para o padrão, assim como, para as amostras 75LSC_800 e 75LSC_1000. Em contrapartida, para a amostra 75LSC_1200 o valor da razão está em torno de 1 o que representa um pequeno indício do início da transição de fase ortorrômbica- romboédrica da estrutura perovskita. No caso da amostra 75LSC_1000*, o indício da transição é ainda maior, pois $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}} < 1$. Tanto que há uma alteração na posição e intensidade dos picos (202) e (022). Todavia, esses indícios não representam que a fase romboédrica está formada e nem mesmo que há uma mistura de fase ortorrômbica e romboédrica, como se pode observar pela ausência dos picos característicos desta fase nos difratogramas anteriores. Esses indícios apenas representam que se iniciou a “desconstrução” da fase ortorrômbica. Ainda assim, ela é a fase dos materiais 75LSC_1200 e 75LSC_1000* como se pode constatar nos difratogramas anteriores. Vale a pena atentar que a transição de fase ortorrômbica- romboédrica não possui fases cristalográficas intermediárias (HASHIMOTO, T. *et al*, 2000).

Figura 5.1.26 – Estudo da razão das intensidades $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$ da fase ortorrômbica para os materiais com composição química 75LSC.

Figura 5.1.27 – Estudo da razão das intensidades $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$ da fase ortorrômica para os materiais 75LSC calcinados a 1000 °C.

Tabela 5.1.7 - Estudo da razão das intensidades $\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$ da fase ortorrômica para os materiais com composição química 75LSC.

	$2\theta_{(022)}$	$2\theta_{(202)}$	$\Delta(2\theta)_{(202)-(022)}$	$\frac{I}{I_0}(022)$	$\frac{I}{I_0}(202)$	$\frac{I_{(202)}}{I_{(022)}}$
Pbnm_75LSC	40,08 °	40,26 °	0,18 °	0,168	0,185	1,10
75LSC_800	40,09 °	40,29 °	0,20 °	0,131	0,144	1,10
75LSC_1000	40,09 °	40,29 °	0,20 °	0,133	0,142	1,07
75LSC_1200	40,14 °	40,30 °	0,16 °	0,155	0,154	0,99
75LSC_1000*	40,14 °	40,32 °	0,18 °	0,157	0,135	0,86

75LSCM50_800

As amostras 75LSCM50, ao contrário das amostras anteriores, são dopadas com 50 %mol de Mn no sítio B, isto é, no sítio do Cr.

A amostra 75LSCM50 calcinada a 800 °C, da mesma forma que a 75LSC calcinada na mesma temperatura, já possui a estrutura perovskita como estrutura predominante, bem como, a presença de fases cristalográficas espúrias. Contudo, ao analisar os difratogramas da amostra com Mn no sítio B, observa-se que seus picos são bem largos e acabam englobando tanto os picos da fase ortorrômbica como da romboédrica. Em outras palavras, é necessário combinar os picos dessas fases para representar os picos da amostra investigada. Tantos os picos à esquerda (por exemplo 57,94 ° e 67,90 °) com os picos a direita (por exemplo 58,66 ° e 68,68 °) característicos das fases ortorrômbica e romboédrica, respectivamente, são necessários para compor o difratograma experimental. Dessa forma, a amostra com Mn no sítio B não possui somente a fase ortorrômbica e sim, uma mistura de fases ortorrômbica e romboédrica da perovskita (fig. 5.1.28, 5.1.29 e 5.1.30).

Isto posto, a 75LSCM50_800 é a primeira amostra na qual surge a fase romboédrica da perovskita, mesmo que compondo uma mistura de fases com a ortorrômbica.

Figura 5.1.28 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_800. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.29 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_800. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.30 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_800. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

75LSCM50_1000

A amostra 75LSCM50 ao ser calcinada a 1000 °C também apresenta a estrutura perovskita com mistura de fases ortorrômbica e romboédrica, da mesma forma que o material anterior. A amostra calcinada à 1000 °C também possui fases espúrias, porém a intensidade dos picos (retângulo azul) é bem inferior se comparada à amostra 75LSCM50_800, isto é, a elevação da temperatura de calcinação promoveu uma grande redução das fases cristalográficas secundárias. No entanto, a elevação da temperatura até 1000 °C não foi capaz de promover somente a fase do grupo espacial R-3cH (fig. 5.1.31, 5.1.32 e 5.1.33).

Dessa forma, observa-se que a adição de Mn no sítio B da amostra 75LSC favorece o surgimento da fase romboédrica da perovskita distorcida.

Figura 5.1.31 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_1000. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.32 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_1000. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.33 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_1000. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

75LSCM50_1300

A 75LSCM50_1300 é a amostra que apresenta a maior temperatura de calcinação de todas as amostras investigadas na tese.

Essa amostra possui vários picos em seu difratograma que não correspondem a nenhum dos picos das fases ortorrômbica e romboédrica, quer dizer que, ela possui fase cristalográfica espúria. Entretanto, as intensidades desses picos são, de longe, bem menores se comparadas às intensidades dos picos espúrios das outras amostras investigadas, mostrando que a elevação da temperatura de calcinação promove a redução da presença da fase espúria (fig. 5.1.34, retângulo azul).

A amostra 75LSCM50_1300 não possui nenhum dos picos mais à esquerda (por exemplo: 40,08 °; 57,94 °; 67,90 ° e 86,50 °) característicos do padrão de difração da fase ortorrômbica. Isso significa, que é a primeira amostra até o presente momento que não possui essa fase cristalográfica. Contudo, ela possui a estrutura perovskita com a fase romboédrica. Como se pode notar pela presença dos picos mais à direita (por exemplo: 40,58 °; 58,66 °; 68,68 ° e 87,82 °) característicos da tal fase, bem como, a presença dos picos (110) e (104) em torno de 32° em 2θ .

É fácil observar, que os picos dos difratogramas da fase romboédrica estão em concordância com os picos do difratograma experimental, apesar destes estarem deslocados à direita em relação àqueles picos (fig. 5.1.34, 5.1.35 e 5.1.36).

À vista disso, a 75LSCM50_1300 é a única amostra, até o momento, que tem somente a fase romboédrica da estrutura perovskita como única fase predominante, como fase cristalográfica principal.

Por conseguinte, a elevação da temperatura até 1300 °C na amostra com 50% de Mn e Cr no sítio B promoveu uma drástica redução da fase espúria e, principalmente, a completa transição da fase ortorrômbica para romboédrica da estrutura perovskita. Em outras palavras, a eliminação da fase do grupo espacial Pbnm e a predominância da fase do grupo espacial R-3cH.

Como as amostras 75LSCM50_800 e 75 LSCM50_1000 apresentam mistura de fases (ortorrômbica + romboédrica), o critério da razão das intensidades $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ é utilizado para um estudo pormenorizado a respeito da mistura. Pretende, a partir de uma visão qualitativa,

ratificar a presença de ambas as fases e determinar, se possível, qual fase é predominante em cada uma das amostras.

Figura 5.1.34 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_1300. Na faixa entre 10 a 90° (acima) e em torno de 32° (abaixo).

Figura 5.1.35 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_1300. Em torno de 40° (acima) e em torno de 58° (abaixo).

Figura 5.1.36 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM50_1300. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

Na figura 5.1.37 nota-se que em torno de 40 °, os difratogramas experimentais estão discretamente deslocados à esquerda do padrão de difração da R-3cH, por isso, adota-se como posição do pico (202) da fase romboédrica o valor 40,14 ° (posição do topo do pico) para ambas as amostras. No outro caso, também se nota que os difratogramas das amostras estão levemente à direita do padrão de difração Pbnm, devido a isso, se elege como posição do pico (202) da fase ortorrômbica o valor 40,22 ° para ambas as amostras.

A tabela 5.1.8 contém as informações das posições e intensidades normalizadas dos picos indexados (202) de ambas as fases para as amostras estudadas. Constata-se que, independentemente da exatidão dos valores das posições dos picos tomados como (202), a

razão $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ gira em torno de 0,5 o que legitima a mistura de fases ortorrômbica e romboédrica da perovskita em ambas amostras, 75LSCM50_800 e 75LSCM50_1000. Da mesma forma, que estampa que nenhuma das duas fases exerce predominância sobre a estrutura cristalográfica das amostras já mencionadas. Pelo contrário, ambas as fases aparecem em igual porcentagem na estrutura de desses materiais.

Figura 5.1.37 – Estudo da razão das intensidades $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ para os materiais com composição química 75LSCM50.

Tabela 5.1.8 – Estudo da razão das intensidades $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ para os materiais com composição química 75LSCM50.

75LSCM50	$I_R^{(202)}$	$2\theta_R^{(202)}$	$I_O^{(202)}$	$2\theta_O^{(202)}$	$\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$
_800	0,205	40,14 °	0,182	40,22 °	0,53
_1000	0,159	40,14 °	0,151	40,22 °	0,51

75LSCM33_1000

Vale a pena lembrar que o padrão R-3cH_75LSCM25_193028 não possui dados no difratograma em torno de 87 ° (2θ).

A 75LSCM33_1000 é a primeira amostra a ser analisada com maior quantidade de Mn, 66,6 % mol. Observa-se a presença da fase romboédrica da perovskita devido à

existência dos picos duplicados dessa fase no difratograma experimental. Também se nota a presença da fase ortorrômbica da perovskita por intermédio do aparecimento dos picos dessa fase (36,65 °; 40,32 °; 58,3 ° 68,34 °) entre os picos duplicados da romboédrica no difratograma da amostra. Dessa maneira, o material 75LSCM33_1000 possui uma mistura de fases ortorrômbica + romboédrica da estrutura perovskita da mesma forma que a amostra 75LSCM50_1000 (fig. 5.1.38, 5.1.39 e 5.1.40).

A espécie 75LSCM33_1000 também possui fase espúria. Todavia, seus picos espúrios são mais intensos que os picos espúrios da 75LSCM50_1000. A maior quantidade de Mn intensificou a porcentagem de fase espúria no material.

Como a amostra 75LSCM33_1000 possui mistura de fases, usa-se o critério da razão das intensidades $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ para avaliar essa mistura. Contudo, existe uma certa dificuldade em determinar a posição angular de pico indexado (202) da fase ortorrômbica, por isso, assume-se 2 possíveis valores (fig. 5.1.39 e tab. 5.1.9). Apesar dessa dificuldade, a análise não perde o seu valor, pois é um estudo qualitativo. Isso posto, nota-se que a razão gira em torno de 0,6 ratificando a mistura de fases e indicando uma ligeira predominância da fase romboédrica no material investigado. Por conseguinte, a maior presença de Mn no sítio B tende a uma maior formação da fase romboédrica da estrutura perovskita.

Figura 5.1.38 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM33_1000. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.39 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM33_1000. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.40 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCM33_1000. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

Tabela 5.1.9 – Estudo da razão das intensidades $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ para o material 75LSCM33_1000.

75LSCM33	$I_R^{(202)}$	$2\theta_R^{(202)}$	$I_O^{(202)}$	$2\theta_O^{(202)}$	$\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$
_1000	0,171	40,12°	0,125	40,22 °	0,58
			0,106	40,32 °	0,62

75LSCF50_1000

A 75LSCF50_1000 é a única amostra que contém Fe. Ao invés de ter 50% de Mn, tem-se 50% mol de Fe no sítio B junto com Cr.

Ela também possui picos espúrios como se pode notar na figura 5.1.41 (retângulo azul). Bem como, os picos que indicam a presença da fase romboédrica, apesar dos picos do difratograma experimental estarem bem deslocados à direita do difratograma padrão. Também é simples perceber que os picos do difratograma experimental são bem largos e que para os difratogramas padrões representarem o experimental é necessário a combinação dos picos das fases romboédrica e ortorrômbica. Em outras palavras, a 75LSCF50_1000 possui uma mistura de fases (ortorrômbica e romboédrica) da estrutura perovskita. (fig. 5.1.41, 5.1.42 e 5.1.43). Sendo assim, as amostras calcinadas a 1000 °C tanto com 50 %mol de Mn como com 50 %mol de Fe apresentam a mistura de fases da perovskita.

Apesar dessa amostra apresentar tal mistura de fases, a razão da intensidade $\frac{I_R^{(202)}}{I_R^{(202)} + I_O^{(202)}}$ não será utilizada como critério para um estudo mais detalhado dessa mistura, devido à enorme dificuldade em determinar a posição angular do pico (202) da fase ortorrômbica. Nesse caso não se estabelece nem duas possíveis posições para o pico como na amostra anterior, pois o difratograma em torno de 40 ° é mais suave se comparado ao da amostra anterior. Ele não possui nem uma protuberância que indique o topo do pico (202) da fase ortorrômbica.

Figura 5.1.41 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCF50_1000. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.42 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCF50_1000. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.43 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 75LSCF50_1000. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

33LSCM33_1000

A amostra 33LSCM33_1000 possui maior quantidade de Mn e Sr. Portanto, é uma manganita de estrôncio dopada com La e Cr nos sítios A e B, respectivamente. Isso significa que essa amostra não é uma cromita de lantânio dopada com Sr e nem uma cromita-manganita de lantânio dopada com Sr, ou seja, é um material que não pertence aos conjuntos de amostras 75LSC e 75LSCM50 e, dessa forma, espera-se propriedades estruturais distintas.

Nenhum material com tal composição química foi encontrado até então na literatura como candidato a eletrodo (anodo e/ou catodo) de célula combustível de óxido sólido (*SOFC*). Bem como, nenhuma outra aplicação do material com a composição química citada foi encontrada na literatura, o que leva uma carência de referência no estudo desse material.

O difratograma desse material possui picos não compatíveis com os picos dos difratogramas padrões, indicando a presença de fase cristalográfica oriunda de impurezas. Além do que, os picos oriundos das impurezas são mais pronunciados nessa amostra se comparado a todas as amostras investigadas (fig. 5.1.44, retângulo azul).

Ao comparar o difratograma experimental ao difratograma padrão R-3cH_33LSCM33_PowderCell (fig. 5.1.44, 5.1.45 e 5.1.46), nota-se que a amostra 33LSCM33_1000 possui a fase romboédrica da estrutura perovskita. Essa fase cristalográfica é encontrada em amostras do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ com $0,1 \leq x \leq 1$ (SAYAGUÉS, M. J. *et al*, 2012). Assim como a 75LSCM50_1300, a amostra avaliada não possui a fase ortorrômbica da perovskita. Todavia, para uma completa explicação dos principais picos do difratograma da amostra é necessário levar em conta os picos da 6H_P63/mmc_33LSCM33_PowderCell. Apesar de que, seus picos com $(\frac{I}{I_0})\% < 10 \%$ não são necessários para tal finalidade.

Levando em conta tudo que foi mencionado, a 33LSCM33_1000 possui uma mistura de fases, sendo as fases romboédricas da estrutura perovskita e a fase hexagonal do tipo 6H da estrutura em camadas. Com predominância da fase romboédrica, devido do fato dos picos de $(\frac{I}{I_0})\% < 10 \%$ da fase hexagonal do tipo 6H não serem necessários para explicar o difratograma experimental.

Essa amostra é a primeira e única com mistura de estruturas cristalográficas do tipo perovskita + estrutura em camadas. A fase hexagonal do tipo 6H da estrutura em camadas é similar a estrutura do SrMnO_3 α -modificada, que é a estrutura do SrMnO_3 obtida em alta pressão e temperatura. Essa estrutura também foi encontrada no material $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_{3,001}$ produzido em pressão atmosférica e submetido a altas temperaturas de processamento, de acordo com MORI, T. e KAMEGASMIRA, N. 2000. É relevante ressaltar que a estrutura em camadas do tipo 6H é similar à estrutura perovskita de fase hexagonal da BaTiO_3 (MORI, T. e KAMEGASMIRA, N. 2000).

Dessa forma, é importante destacar que é a primeira vez que se obtém o material mencionado, assim como, as fases citadas para essa composição química. E que, dessa forma, é a primeira vez que esse material é estudado para ser usado como anodo e/ou catodo da célula combustível de óxido sólido.

Mais uma vez, deve-se frisar a importância de se ter simulado os difratogramas padrões via *PowderCell* para a completa identificação das fases cristalográficas principais do material 33LSCM33_1000. Esses padrões se mostram imprescindíveis para tal finalidade, pois seria muito difícil realizar tal identificação somente com os padrões extraídos do *ICSD*.

Figura 5.1.44 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 33LSCM33_1000. Na faixa entre 10 a 90 ° (acima) e em torno de 32 ° (abaixo).

Figura 5.1.45 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 33LSCM33_1000. Em torno de 40 ° (acima) e em torno de 58 ° (abaixo).

Figura 5.1.46 – Identificação da fase cristalográfica da amostra 33LSCM33_1000. Em torno de 68 ° (acima) e em torno de 87 ° (abaixo).

Ao comparar todas as informações adquiridas, nota-se que todas as amostras analisadas apresentam picos não identificados em seus difratogramas, ou seja, são amostras polifásicas. Sendo que a intensidade desses picos é reduzida com a elevação da temperatura de calcinação tanto para as amostras com composição 75LSC quanto para as de 75LSCM50.

Quanto à intensidade dos picos não identificados nos difratogramas das amostras calcinadas a 1000 °C, a amostra 75LSCM50 e a amostra 33LSCM33 possuem os picos menos e mais pronunciados, respectivamente.

Todas as amostras analisadas possuem a estrutura perovskita, como estrutura predominante. As amostras com somente Cr no sítio B possuem a fase ortorrômbica sendo que a elevação de temperatura de calcinação até 1200 °C não foi capaz de promover a transição de fase para a fase romboédrica. Nem mesmo promoveu a mistura de fases entre a ortorrômbica e a romboédrica ou produziu um material monofásico.

A dopagem da amostra 75LSC com Mn no sítio do Cr, ou seja, substituir 50 %mol de Cr pela mesma quantidade de Mn, promoveu o aparecimento da fase romboédrica, mesmo que concomitantemente com a fase ortorrômbica. A combinação entre o ato de dopagem com

Mn e a elevação da temperatura de calcinação até 1300 °C induziu o aparecimento da fase romboédrica como única fase da perovskita no material 75LSCM50_1300.

Ao comparar as amostras 75LSC, 75LSCM50 E 75LSCM33 calcinadas a 1000 °C, observa-se que a dopagem do sítio B por Mn estimula o aparecimento da fase romboédrica. De tal forma que, com o aumento na quantidade de Mn (66.6 % mol), o material 75LSCM33_1000 apresenta uma discreta predominância da fase romboédrica. Não obstante, tudo indica que o caminho mais adequado para obter somente a fase romboédrica nos materiais até então citados consiste em elevar ainda mais a temperatura de calcinação, ao invés de aumentar a quantidade do dopante Mn. É importante ressaltar que a elevação da temperatura de calcinação deve propiciar uma maior densificação do material. No caso do material 33LSCM33_1000, o aumento na quantidade de Sr no sítio A ocasionou o surgimento da fase romboédrica da perovskita, sem a fase ortorrômbica. Entretanto, uma nova estrutura surgiu, além da estrutura da perovskita, a estrutura em camadas com a fase hexagonal (6H).

Todas essas informações estão resumidas na tabela 5.1.10.

Tabela 5.1.10 – Resumo do estudo da estrutura cristalográfica dos materiais da tese.

Arquitetura em escala atômica dos materiais				
Amostra investigada	Fase	Estrutura	Grupo espacial (N°)	Picos espúrios
75LSC_800	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
75LSC_1000	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
75LSC_1200	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
75LSC_1000*	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
75LSCM50_800	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
	Romboédrica		R-3cH (167)	
75LSCM50_1000	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
	Romboédrica		R-3cH (167)	
75LSCM50_1300	Romboédrica	Perovskita	R-3cH (167)	✓
75LSCM33_1000	Ortorrômbica	Perovskita	Pbnm (62)	✓
	Romboédrica		R-3cH (167)	
75LSCF50_1000	Ortorrômbica	Perovskita	Pnma (62)	✓
	Romboédrica		R-3cH (167)	
33LSCM33_1000	Romboédrica	Perovskita	R-3cH (167)	✓
	Hexagonal_6H	Em camadas	P63/mmc (194)	

Fase cristalográfica espúria

Como mencionado na seção anterior, todas as amostras investigadas na tese possuem picos não identificados em seus difratogramas, ou seja, picos oriundos de fases cristalográficas espúrias.

Com o intuito de identificar a natureza das fases cristalográficas extras, adotaram-se os seguintes passos. Primeiro, buscou-se na literatura possíveis composições químicas candidatas a fase espúria. Concomitantemente, utilizou-se o programa *X'pertHighScore* para tal finalidade. Posteriormente, buscou-se tais informações no programa *FindIt* e diretamente no banco de dados *ICSD*. É interessante observar que todos os caminhos mencionados apresentam pelo menos um composto que posteriormente se confirmou como uma fase espúria.

Os compostos encontrados na literatura são indicados na tabela 5.1.11. É digno de nota, que a composição química SrCrO_4 foi citada como fase espúria em todos os artigos consultados em que o material investigado possuía tal fase.

Tabela 5.1.11 – Composições químicas candidatas a fase espúria indicadas pela literatura.

Composição química	Referência
SrCrO_4	RAZA, M. A. <i>et al</i> , 2009; RIDA, K. <i>et al</i> , 2008; MONTEIRO, N. K. <i>et al</i> , 2011; ZUPAN, K. <i>et al</i> , 2016; CRISTIANI, C. <i>et al</i> , 2013 PELOSATO, R. <i>et al</i> , 2013
La_2O_3	RAZA, M. A. <i>et al</i> , 2009
Sr_2CrO_4	ZUPAN, K. <i>et al</i> , 2016
LaMn_2O_5	RAZA, M. A. <i>et al</i> , 2009
Cr_2O_3	RAZA, M. A. <i>et al</i> , 2009
SrO_2	RAZA, M. A. <i>et al</i> , 2009
LaCrO_4	RIDA, K. <i>et al</i> , 2008
La_2CrO_6	ZUPAN, K. <i>et al</i> , 2016; PELOSATO, R. <i>et al</i> , 2013
Cr_8O_{21}	RAZA, M. A. <i>et al</i> , 2009

A investigação da natureza das fases espúrias se mostrou um trabalho muito complexo, pois há muitas variáveis envolvidas na análise.

Primeiro, é necessário identificar se um dado pico do difratograma do material investigado é espúrio ou não, pois é necessário considerar que tal pico possa ser um pico de menor intensidade da fase cristalográfica principal. Muitas vezes, a fase cristalográfica principal é identificada a partir de um difratograma padrão oriundo de um material que não tem exatamente a mesma composição química do material objeto de estudo. Dessa forma, os picos (de alta e baixa intensidade) do difratograma padrão podem estar deslocados e/ou com a intensidade distinta, o que torna difícil a análise dos picos de baixa intensidade. Além disso, é necessário verificar se aquele dado pico é espúrio ou pertence ao *background* do difratograma do material estudado. Mesmo que aquele pico tenha uma intensidade muito maior que a intensidade da linha de fundo ao redor do pico, é necessário verificar se há significado estatístico. Em outras palavras, quantos pontos são necessários para formar um pico, entre outras coisas.

Depois que se identifica um dado pico como espúrio, é necessário levar em conta os possíveis compostos que possuem tal pico. Algumas vezes, os picos espúrios são muito largos, o que o torna identificável com vários compostos. Os picos espúrios podem estar sujeitos a orientação preferencial o que faz com que não haja concordância quanto a ordem das intensidades relativas desses picos e os picos da composição química candidata à fase espúria. Foram citadas algumas considerações que devem ser levadas em conta no estudo da fase espúria com intuito de ilustrar a dificuldade desse trabalho. Além do que, isso também serve para ilustrar a importância em se desenvolver um *software* especializado em tal tarefa.

As informações a respeito dos picos das fases espúrias são apresentadas nas figuras e tabelas. As figuras são constituídas dos difratogramas da amostra analisada, dos padrões usados para identificar as fases cristalográficas principais e dos difratogramas das composições químicas consideradas como representantes das fases espúrias. Os difratogramas são divididos em 5 seções para uma visão mais minuciosa dos picos espúrios. Cada sessão representa uma faixa angular (2θ), a saber: 12° a 21° , 21° a 31° , 31° a 51° , 51° a 70° e 70° a 90° . Os difratogramas da amostra e dos padrões estão em um único retângulo (superior), ao passo, que os difratogramas dos candidatos a fases espúrias estão em outros retângulos das figuras. Os picos considerados espúrios são identificados por asteriscos (*) nas figuras. O asterisco preto é usado para identificar o pico espúrio ao qual não foi atribuída nenhuma composição química para representá-lo. Os asteriscos coloridos são usados para identificar

qual composição química é usada para representá-lo. Os difratogramas, cujas faixas angulares não possuem nenhum pico considerado como espúrio, serão omitidos. Isso normalmente ocorre com os difratogramas da faixa entre 70 ° e 90 °.

Todas as composições químicas investigadas como possíveis candidatas as fases espúrias dos materiais objetos de estudo são apresentadas apêndice A.

75LSC_800

Como se pode observar nas figuras 5.1.47 a 5.1.50, todos os 20 picos tomados como espúrios foram identificados. Todos esses picos são identificados pela mesma composição química. Independente se há concordância entre a ordem das intensidades relativas e/ou a posição dos picos, pode-se afirmar que esta amostra possui a fase espúria da composição SrCrO_4 (P121/n1). Na tabela 5.1.12, tem-se a posição angular e a intensidade relativa dos picos espúrios, assim como, seus respectivos representantes. É fácil observar, mais uma vez, a certeza da composição SrCrO_4 como fase espúria.

Dessa forma, tem-se que o material 75LSC_800 possui como fase principal a fase ortorrômbica da perovskita e a fase espúria representada por SrCrO_4 (P121/n1).

Figura 5.1.47 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_800 na faixa angular entre 12 ° e 21 °.

Figura 5.1.48 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_800 na faixa angular entre 21° e 31 °.

Figura 5.1.49 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_800 na faixa angular entre 31 a 51 °.

Figura 5.1.50 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_800 na faixa angular entre 51 ° e 70 °.

75LSC_1000

A amostra 75LSC_1000 possui os mesmos picos espúrios da amostra 75LSC_800, sendo que alguns picos possuem pequeníssimas variações na posição angular. Em outras palavras, a 75LSC_1000 também possui como fase espúria a composição SrCrO_4 (P121/n1). Entretanto, a intensidade é menor para todos os picos espúrios da amostra calcinada a 1000 °C. Além disso, não se observa picos espúrios na faixa angular entre 70 ° e 90 ° (2θ) e, por isso, ela é omitida (fig. 5.1.51 a 5.1.54 e tab. 5.1.13).

Por conseguinte, a amostra 75LSC_1000 possui a fase ortorrômbica da perovskita como fase principal e a fase da SrCrO_4 (P121/n1) como fase secundária. Sendo que, a fase secundária é menos intensa na amostra calcinada a 1000 °C em relação à calcinada a 800 °C.

75LSC_1200

A amostra 75LSC_1200 não possui nenhum pico espúrio na faixa angular entre 70 a 90° (2 θ), por isso, assim como nas amostras anteriores, os difratogramas nessa faixa são omitidos.

Tabela 5.1.12 – Estudo da fase espúria da amostra 75LSC_800.

75LSC_800							
Pico espúrio			Fase espúria				
	2 θ (°)	I/Io (%)	Composição química	Grupo espacial	2 θ (°)	I/Io (%)	ICSD
1	16,38	5,70	SrCrO ₄	P121/n1	16,40	2,67	40922
2	17,63	5,46	SrCrO ₄	P121/n1	17,62	8,17	40922
3	18,08	4,73	SrCrO ₄	P121/n1	18,08	2,63	40922
4	24,15	4,91	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
5	25,85	10,61	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
6	27,41	13,98	SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
7	28,56	3,64	SrCrO ₄	P121/n1	28,60	14,95	40922
8	29,76	11,57	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
9	34,98	2,15	SrCrO ₄	P121/n1	34,98	7,13	40922
10	35,28	3,21	SrCrO ₄	P121/n1	35,38	16,70	40922
11	35,63	1,85	SrCrO ₄	P121/n1	35,66	5,89	40922
12	38,44	2,51	SrCrO ₄	P121/n1	38,50	6,47	40922
13	39,09	1,90	SrCrO ₄	P121/n1	39,10	9,34	40922
14	43,90	3,42	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
15	46,11	3,51	SrCrO ₄	P121/n1	46,20	31,55	40922
16	49,47	2,21	SrCrO ₄	P121/n1	49,58	16,65	40922
17	49,82	2,59	SrCrO ₄	P121/n1	49,86	22,79	40922
18	51,17	1,64	SrCrO ₄	P121/n1	51,26	10,78	40922
19	51,32	1,60	SrCrO ₄	P121/n1	51,26	10,78	40922
20	66,51	1,08	SrCrO ₄	P121/n1	66,44	7,97	40922

Figura 5.1.51 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_1000 na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.52 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_1000 na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.53 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_1000 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.54 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_1000 na faixa angular entre 51 e 70 °.

Tabela 15.1.13 – Estudo da fase espúria da amostra 75LSC_1000.

75LSC_1000							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição química	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	16,33	4,27	SrCrO ₄	P121/n1	16,40	2,67	40922
2	17,58	4,18	SrCrO ₄	P121/n1	17,62	8,17	40922
3	18,08	3,63	SrCrO ₄	P121/n1	18,08	2,63	40922
4	24,10	4,29	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
5	25,85	8,88	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
6	27,41	12,36	SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
7	28,56	2,79	SrCrO ₄	P121/n1	28,60	14,95	40922
8	29,76	9,35	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
9	34,98	1,76	SrCrO ₄	P121/n1	34,98	7,13	40922
10	35,28	2,35	SrCrO ₄	P121/n1	35,38	16,70	40922
11	35,58	1,52	SrCrO ₄	P121/n1	35,66	5,89	40922
12	38,44	2,13	SrCrO ₄	P121/n1	38,50	6,47	40922
13	39,09	1,58	SrCrO ₄	P121/n1	39,10	9,34	40922
14	43,90	3,07	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
15	46,11	3,24	SrCrO ₄	P121/n1	46,20	31,55	40922
16	49,42	1,88	SrCrO ₄	P121/n1	49,58	16,65	40922
17	49,82	2,03	SrCrO ₄	P121/n1	49,86	22,79	40922
18	51,17	1,60	SrCrO ₄	P121/n1	51,26	10,78	40922
19	51,32	1,37	SrCrO ₄	P121/n1	51,26	10,78	40922
20	66,51	1,00	SrCrO ₄	P121/n1	66,44	7,97	40922

A maioria esmagadora dos picos espúrios da amostra 75LSC_1200 são representados pela fase espúria de composição SrCrO₄ (P121/n1). Assim como no caso anterior, a elevação da temperatura de calcinação reduziu a intensidade desses picos (fig. 5.1.55 a 5.1.58 e tab. 5.1.14), evidenciando uma transformação estequiométrica e estrutural do material.

Além dos picos espúrios mencionados, há três novos picos na faixa entre 21° e 31°. O pico em 28,94° é atribuído à fase da La₂O₃ (P63/mmc), já para os picos em 25,05 ° e 26,38 ° não foi encontrada nenhuma composição química para representá-los.

Ao comparar as duas fases espúrias encontradas na amostra 75LSC_1200, observa-se que a fase SrCrO₄ é a fase predominante, pois possui representatividade na grande maioria dos picos identificados como fases espúrias. Em contrapartida, a fase La₂O₃ possui um único pico como pico espúrio. O que leva até a se questionar se é correto/seguro afirmar que a fase do

La_2O_3 é uma fase espúria da amostra investigada. Além do que, a intensidade do pico mais intenso da SrCrO_4 é maior que a intensidade do pico mais intenso do La_2O_3 , mostrando valores de 5,53% e 27,41° e 2,54% e 28,94°, respectivamente.

Em resumo, a amostra 75LSC_1200 possui a fase ortorrômbica da perovskita e as fases da SrCrO_4 (P121/n1) e La_2O_3 (P63/mmc) como fases espúrias, sendo aquela a fase indesejada predominante, apesar de sua presença ser menor na amostra calcinada à 1200 °C se comparada às amostras calcinadas em menores temperaturas.

Figura 5.1.55 - Identificação da fase espúria da amostra 75LSC_1200 na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.56 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1200 na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.57 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1200 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.58 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1200 na faixa angular entre 51 e 70 °.

Tabela 5.1.14 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSC_1200.

75LSC_1200							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição química	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	16,46	4,19	SrCrO ₄	P121/n1	16,40	2,67	40922
2	17,58	3,84	SrCrO ₄	P121/n1	17,62	8,17	40922
3	18,10	3,56	SrCrO ₄	P121/n1	18,08	2,63	40922
4	24,18	2,86	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
5	25,05	2,71	-----	-----	-----	-----	-----
6	25,87	4,98	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
7	26,38	3,03	-----	-----	-----	-----	-----
8	27,41	5,53	SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
9	28,58	2,01	SrCrO ₄	P121/n1	28,60	14,95	40922
10	28,94	2,54	La ₂ O ₃	P63/mmc	28,94	100	100208
11	29,76	5,71	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
12	35,33	1,65	SrCrO ₄	P121/n1	34,98	7,13	40922
13	38,45	2,33	SrCrO ₄	P121/n1	38,50	6,47	40922
14	39,07	1,10	SrCrO ₄	P121/n1	39,10	9,34	40922
15	43,93	1,89	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
16	46,18	1,61	SrCrO ₄	P121/n1	46,20	31,55	40922
17	49,50	1,15	SrCrO ₄	P121/n1	49,58	16,65	40922
18	49,86	1,34	SrCrO ₄	P121/n1	49,86	22,79	40922
19	51,19	1,00	SrCrO ₄	P121/n1	51,26	10,78	40922

75LSC_1000*

A amostra 75LSC_1000* (fig. 5.1.59 a 5.1.62 e tab. 5.1.15) possui como fase espúria, a fase da SrCrO₄ (P121/n1), assim como a amostra 75LSC_1000. Todavia, a intensidade e a posição dos picos espúrios daquela amostra são menos intensas e deslocados à direita em relação aos picos desta. Além do que, a amostra 75LSC_1000* possui outras fases espúrias.

Fica evidente a presença da fase da Cr₂O₃ (R-3cH) como fase espúria da 75LSC_1000* ao observar os picos 24,55 °; 33,65 °; 36,25 ° e 54,87 ° da amostra investigada.

Esses picos são representados pelos quatro picos mais intensos da Cr_2O_3 . Também fica claro, que o composto SrCrO_4 é a fase espúria predominante, pois, além de possuir maior número de picos (10), seu pico mais intenso possui a intensidade de 9,67% ($27,41^\circ$) e o pico mais intenso da Cr_2O_3 tem intensidade de 2,17% ($33,65^\circ$).

Em compensação, a presença das fases espúrias do SrCr_2O_7 (P42/nmc) e do La_2O_3 (Ia-3) não é tão clara como da fase Cr_2O_3 . A fase da La_2O_3 apresenta um único pico espúrio ($26,98^\circ$) e a fase SrCr_2O_7 apresenta dois ($24,55^\circ$ e $26,98^\circ$). Além de possuírem uma baixíssima representatividade diante dos picos espúrios do material investigado, os picos dessas fases espúrias não são capazes de representarem por si só os picos espúrios da amostra 75LSC_1000*; é necessário a combinação de dois picos de diferentes fases espúrias para representar cada pico espúrio, $24,55^\circ$ e $26,98^\circ$, do material objeto de estudo.

Sendo assim, a amostra 75LSC_1000* possui a fase ortorrômbica da estrutura perovskita como fase predominante. E as fases da SrCrO_4 (P121/n1), Cr_2O_3 (R-3cH), SrCr_2O_7 (P42/nmc) e La_2O_3 (Ia-3) como possíveis fases extras. Além do mais, a 75LSC_1000* possui três picos espúrios de baixa intensidade sem representação, a saber: $26,41^\circ$; $30,58^\circ$ e $44,76^\circ$.

Dessa forma, a amostra 75LSC_1000* tem o maior número de fases espúrias entre os materiais com composição 75LSC. Isso se deve, provavelmente, ao fato dela ter sido calcinada somente uma vez, calcinada diretamente a 1000°C . Inclusive tem mais fases espúrias do que a calcinada em menor temperatura, 75LSC_800.

75LSCM50_800

A figura com os difratogramas na faixa entre 70° a 90° foi omitida porque a amostra não possui picos espúrios nessa faixa angular. Assim como as amostras anteriores, a amostra 75LSCM50_800 também possui picos espúrios que caracterizam a fase do SrCrO_4 (P121/n1).

Figura 5.1.59 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1000* na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.60 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1000* na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.61 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1000* na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.62 - Identificação de fase espúria da amostra 75LSC_1000* na faixa angular entre 51 e 70 °.

Tabela 5.1.15 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSC_1000*.

75LSC_1000*							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição química	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	17,62	4,14	SrCrO ₄	P121/n1	17,62	8,17	40922
2	18,08	3,65	SrCrO ₄	P121/n1	18,08	2,63	40922
3	24,12	3,63	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
4	24,55	2,49	Cr ₂ O ₃	R-3cH	24,54	79,25	250078
			SrCr ₂ O ₇	P42/nmc	24,60	76,96	28411
5	25,86	7,19	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
6	26,41	2,31	-----	-----	-----	-----	-----
7	26,98	4,92	SrCr ₂ O ₇	P42/nmc	26,86	100	28411
			La ₂ O ₃	Ia-3	27,10	100	96201
8	27,41	9,67	SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
9	28,60	2,56	SrCrO ₄	P121/n1	28,60	14,95	40922
10	29,77	7,08	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
11	30,58	2,32	-----	-----	-----	-----	-----
12	33,65	2,17	Cr ₂ O ₃	R-3cH	33,64	100	250078
13	35,31	2,03	SrCrO ₄	P121/n1	34,98	7,13	40922
14	35,60	1,57	SrCrO ₄	P121/n1	35,66	5,89	40922
15	36,25	1,71	Cr ₂ O ₃	R-3cH	36,24	87,82	250078
16	38,48	2,33	SrCrO ₄	P121/n1	38,50	6,47	40922
17	39,08	1,53	SrCrO ₄	P121/n1	39,10	9,34	40922
18	43,93	2,37	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
19	44,76	1,37	-----	-----	-----	-----	-----
20	46,11	2,21	SrCrO ₄	P121/n1	46,20	31,55	40922
21	49,53	1,35	SrCrO ₄	P121/n1	49,58	16,65	40922
22	49,82	1,72	SrCrO ₄	P121/n1	49,86	22,79	40922
23	51,21	1,38	SrCrO ₄	P121/n1	51,26	10,78	40922
24	54,87	1,00	Cr ₂ O ₃	R-3cH	54,92	92,65	250078

Com a presença de Mn no sítio B, surgem as primeiras fases espúrias com esse elemento químico. A amostra investigada tem como fases espúrias o MnO₂ (I4/m) e o Mn₃O₄

(I41/amd). Pode-se observar os dois picos mais intensos daquela fase espúria na faixa angular entre 12 ° a 21 °. Em contrapartida, a fase do Mn_3O_4 possui picos na região de maiores ângulos. Apesar da amostra 75LSCM50_800 possuir duas fases extras com Mn, a fase do SrCrO_4 é a fase espúria predominante. Isso fica claro ao comparar o número de picos e a intensidade dos picos dessas fases.

O material investigado também apresenta indícios da presença do La_2O_3 (P63/mmc) como fase espúria. São associados a essa fase, os picos em 25,20 ° e 29,01 °. Apesar dessa única fase não ser capaz de explicar por completo a existência dos picos indesejados mencionados. Além do que, a amostra estudada apresenta quatro picos espúrios não identificados: 28,19 °; 30,67 °; 33,96 ° e 56,61 °.

Tabela 5.1.16 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSCM50_800.

75LSCM50_800							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	12,89	11,17	MnO_2	I4/m	12,74	100	20227
2	16,36	6,80	SrCrO_4	P121/n1	16,40	2,67	40922
3	17,63	6,49	SrCrO_4	P121/n1	17,62	8,17	40922
4	18,08	8,06	SrCrO_4	P121/n1	18,08	2,63	40922
			MnO_2	I4/m	18,06	85,01	20227
5	24,12	5,67	SrCrO_4	P121/n1	24,12	19,04	40922
6	25,20	6,26	La_2O_3	P63/mmc	25,32	30,38	100208
7	25,86	10,63	SrCrO_4	P121/n1	25,88	61,33	40922
8	27,41	14,04	SrCrO_4	P121/n1	27,42	100	40922
9	28,19	3,84	-----	-----	-----	-----	-----
10	28,58	5,21	SrCrO_4	P121/n1	28,60	14,95	40922
11	29,01	4,12	La_2O_3	P63/mmc	28,94	100	100208
12	29,77	10,82	SrCrO_4	P121/n1	29,76	75,89	40922
13	30,67	4,55	-----	-----	-----	-----	-----
14	33,96	5,29	-----	-----	-----	-----	-----
15	35,04	2,77	SrCrO_4	P121/n1	34,98	7,13	40922
16	35,31	3,50	SrCrO_4	P121/n1	35,38	16,70	40922
17	35,62	2,94	SrCrO_4	P121/n1	35,66	5,89	40922
18	36,13	5,91	Mn_3O_4	I41/amd	36,08	100	68174
19	36,56	2,38	Mn_3O_4	I41/amd	36,50	10,29	68174
20	39,06	2,45	SrCrO_4	P121/n1	39,10	9,34	40922
21	43,95	4,57	SrCrO_4	P121/n1	43,92	35,57	40922
22	46,14	3,74	SrCrO_4	P121/n1	46,20	31,55	40922
23	49,45	2,48	SrCrO_4	P121/n1	49,58	16,65	40922
24	49,82	2,78	SrCrO_4	P121/n1	49,86	22,79	40922
25	51,19	2,56	SrCrO_4	P121/n1	51,26	10,78	40922
26	56,61	1,87	-----	-----	-----	-----	-----
27	60,09	2,07	Mn_3O_4	I41/amd	50,90	58,73	68174
28	66,54	1,07	SrCrO_4	P121/n1	66,44	7,97	40922

Deste modo, o material 75LSCM50_800 possui as fases ortorrômbica e romboédrica, ambas da estrutura perovskita, como fases principais. Bem como, as fases espúrias com Mn, como MnO_2 (I4/m) e Mn_3O_4 (I4/amd) e as fases sem Mn, como SrCrO_4 (P121/n1) e La_2O_3 (P63/mmc) (fig. 5.1.63 a 5.1.66 e tab. 5.1.16)

Figura 5.1.63-Identificação da fase espúria da amostra 75LSCM50_800 na faixa angular entre 12-21 °.

Figura 5.1.64-Identificação de fase espúria da amostra 75LSCM50_800 na faixa angular entre 21-31 °.

Figura 5.1. 65-Identificação de fase espúria da amostra 75LSCM50_800 na faixa angular entre 31-51°.

Figura 5.1.66-Identificação de fase espúria da amostra 75LSCM50_800 na faixa angular entre 51-70 °.

75LSCM50_1000

A amostra 75LSCM50_1000 possui picos espúrios de baixíssima intensidade, sendo que $(\frac{I}{I_0})\% < 5\%$ para todos os picos, com exceção do pico em $18,14^\circ$ (6,71%). Esse material também possui picos espúrios característicos da composição SrCrO_4 (P121/n1), assim como os materiais anteriores. Entretanto, a quantidade de picos e a intensidade desses picos é muito menor no material 75LSCM50_1000, indicando uma grande redução da fase espúria SrCrO_4 na amostra investigada. Além da fase indesejada citada, outra fase extra com composição química do tipo $\text{Sr}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$ está presente no material objeto de estudo. A fase espúria do Sr_2CrO_4 (Pna21). Ela é responsável por representar o pico espúrio em $30,75^\circ$ a partir dos seus dois picos mais intensos, a saber: $30,70^\circ$ e $30,86^\circ$.

A composição química CrMn_2O_4 (I41/amd) também aparece como fase extra associada a quatro picos, em oposição, aos cinco picos espúrios atribuídos ao SrCrO_4 . Nesse caso, é difícil afirmar somente por dados de *XRD* qual das duas fases espúrias é a fase predominante. Também há hipóteses sobre a presença das fases espúrias oriundas das seguintes composições químicas: SrMnO_3 (C2221) e SrO_2 (I41/amd). Como cada uma dessas fases corresponde a um único pico, elas são incapazes de explicar de forma inequívoca a origem desses picos indesejados.

Portanto, o material 75LSCM50_1000 retém as fases ortorrômbica e romboédrica da estrutura perovskita e as fases espúrias de composições SrCrO_4 (P121/n1), CrMn_2O_4 (I41/amd), Sr_2CrO_4 (Pna21), SrMnO_3 (C2221) e SrO_2 (I4/mmm). Sendo que é a primeira amostra até então, em que não fica claro a predominância da composição SrCrO_4 como fase espúria (fig. 5.1.67 a 5.1.70 e tab. 5.1.17).

75LSCM50_1300

O primeiro fato que se observa ao realizar o estudo das fases espúrias do material 75LSCM50_1300 é que não tem a fase indesejada devido a composição SrCrO_4 (P121/n1). Não há evidências da presença dos picos desta composição no difratograma experimental. Por exemplo, não se observa os três picos mais intensos $27,42^\circ$; $29,76^\circ$; e $25,88^\circ$ no difratograma do material investigado (fig. 5.1.71).

Figura 5.1.67-Identificação da fase espúria da amostra 75LSCM50_1000 na faixa angular entre 12-21°.

Figura 5.1.68-Identificação de fase espúrias da amostra 75LSCM50_1000 na faixa angular entre 21-31°.

Figura 5.1.69 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1000 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.70 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1000 na faixa angular entre 51 e 70 °.

Tabela 5.1.17 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1000.

75LSCM50_1000							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/I _o (%)	Composição	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/I _o (%)	ICSD
1	18,14	6,71	CrMn ₂ O ₄	I41/amd	18,10	77,54	74707
2	25,18	2,93	-----	-----	-----	-----	-----
3	25,88	3,21	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
4	26,45	3,22	-----	-----	-----	-----	-----
5	27,23	2,84	SrMnO ₃	C2221	27,28	56,47	157936
6	27,43	3,40	SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
7	29,05	2,65	-----	-----	-----	-----	-----
8	29,52	3,45	-----	-----	-----	-----	-----
9	29,79	3,18	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
10	30,75	2,38	Sr ₂ CrO ₄	Pna21	30,70	88,36	26944
			Sr ₂ CrO ₄	Pna21	30,86	100	26944
11	35,78	4,35	CrMn ₂ O ₄	I41/amd	35,46	100	74707
			SrO ₂	I4/mmm	35,74	100	24249
12	36,70	1,92	CrMn ₂ O ₄	I41/amd	36,66	46,33	74707
13	43,88	1,53	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
14	46,18	1,33	SrCrO ₄	P121/n1	46,20	31,55	40922
15	56,28	1,10	-----	-----	-----	-----	-----
16	61,01	1,29	CrMn ₂ O ₄	I41/amd	61,26	43,72	74707

Nota-se que o material calcinado a 1300 °C possui o menor número total de picos espúrios (11) e que eles são de menor intensidade. Tem-se que $(\frac{I}{I_o})\% < 3\%$ para todos os picos, com exceção do pico em 18,18 ° cujo valor é de 4,78%. Esse material não possui picos indesejados nas faixas angulares entre 51 ° e 70 ° e 70 ° a 90°. Logo, as figuras correspondentes a essas faixas são omitidas.

Os onze picos espúrios são representados por quatro composições químicas distintas, a saber: Cr_{1,8}Mn_{1,2}O₄ (Fd-3m), SrCr₂O₇ (P42/mmc), LaMn₂O₅ (Pbam) e Sr₂CrO₄ (Pna21) (fig. 5.1.72 a 5.1.74 e tab. 5.1.18). É difícil determinar somente por XRD, qual dessas fases espúrias é predominante no material. Esse material tem somente um pico espúrio não identificado (21,21 °).

Dessa forma, a amostra 75LSCM50_1300 é a única que possui a fase romboédrica da perovskita como única fase principal do material. Também é o único material que não possui a composição SrCrO₄ (P121/n1) como fase espúria.

Figura 5.1.71 - Estudo da fase espúria oriunda da composição SrCrO_4 (P121/n1) na amostra 75LSCM50_1300.

Figura 5.1.72 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1300 na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.73 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1300 na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.74 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1300 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Tabela 5.1.18 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSCM50_1300.

75LSCM50_1300							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	18,18	4,78	$\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$	Fd-3m	18,18	53,97	66850
2	21,21	2,84	-----	-----	-----	-----	-----
3	24,63	2,16	SrCr_2O_7	P42/nmc	24,60	76,96	28411
4	26,84	1,86	SrCr_2O_7	P42/nmc	26,86	100	28411
5	28,13	1,85	LaMn_2O_5	Pbam	28,24	66,99	84350
6	29,60	1,85	SrCr_2O_7	P42/nmc	29,36	35,55	28411
			Sr_2CrO_4	Pna21	29,52	24,78	26944
7	29,87	2,26	LaMn_2O_5	Pbam	29,82	100	84350
8	30,75	2,56	Sr_2CrO_4	Pna21	30,70	88,36	26944
9	30,83	2,70	Sr_2CrO_4	Pna21	30,86	100	26944
10	35,17	2,66	$\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$	Fd-3m	35,22	100	66850
11	36,76	1,27	Sr_2CrO_4	Pna21	36,78	21,06	26944

75LSCM33_1000

O material 75LSCM33_1000 retém a composição SrCrO_4 (P121/n1) como fase espúria. Porém, a maioria dos picos dessa composição não estão no difratograma experimental, como no caso das primeiras amostras avaliadas, somente os picos mais intensos estão presentes.

Como era de se esperar, como essa amostra possui a maior quantidade de Mn, tem-se as fases espúrias oriundas de compostos com esse elemento químico, isto é, tem-se as fases identificadas como SrMnO_3 (C2221) e Mn_3O_4 (I41/amd). Todavia, o material não possui a fase do MnO_2 (I4/m) que foi encontrada na amostra 75LSCM50_800. Um fato interessante, é que essas fases com Mn desaparecem da amostra 75LSCM50_1000, com exceção de um único pico em $27,23^{\circ}$ atribuído ao SrMnO_3 (C2221). Em outras palavras, para ambas as amostras calcinadas na mesma temperatura (75LSCM50_1000 e 75LSCM33_1000), a que possui maior quantidade de Mn no sítio B tem a maior quantidade de fases espúrias provenientes de compostos químicos com esse elemento químico.

Por fim, essa amostra também tem como fases indesejadas, fases provenientes da composição La_2O_3 , a saber: La_2O_3 (P63/mmc) e La_2O_3 (P321).

Por conseguinte, a amostra 75LSCM33_1000 é uma mistura de fases ortorrômbica e romboédrica da estrutura perovskita e de fases espúrias provenientes das composições: SrCrO_4 (P121/n1), SrMnO_3 (C2221), Mn_3O_4 (I41/amd), La_2O_3 (P321) e La_2O_3 (P63/mmc) (fig. 5.1.75 a 5.1.78 e tab. 5.1.19).

Figura 5.1.75 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM33_1000 na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.76 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM33_1000 na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.77 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM33_1000 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.78 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCM33_1000 na faixa angular entre 51 e 70 °.

Tabela 5.1.19 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSCM33_1000.

75LSCM33_1000							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição química	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	18,06	6,11	Mn ₃ O ₄	I41/amd	18,02	20,80	68174
2	24,10	3,17	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
3	25,20	3,20	La ₂ O ₃	P63/mmc	25,32	30,38	100208
4	25,84	4,13	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
5	26,16	3,72	La ₂ O ₃	P321	26,18	17,11	26864
6	26,96	4,73	-----	-----	-----	-----	-----
7	27,39	5,52	SrMnO ₃	C2221	27,28	56,47	157936
			SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
8	28,97	3,64	La ₂ O ₃	P63/mmc	28,94	100	100208
			Mn ₃ O ₄	I41/amd	28,92	36,85	68174
9	29,17	3,69	La ₂ O ₃	P321	29,16	14,62	26864
10	29,77	3,80	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
11	30,01	6,44	La ₂ O ₃	P321	30,02	100	26864
12	30,56	3,17	-----	-----	-----	-----	-----
13	35,25	2,42	SrMnO ₃	C2221	35,26	52,01	157936
			SrCrO ₄	P121/n1	35,38	16,70	40922
14	36,11	5,33	Mn ₃ O ₄	I41/amd	36,08	100	68174
15	36,54	1,97	-----	-----	-----	-----	-----
16	39,53	3,32	La ₂ O ₃	P321	39,58	18,60	26864
17	43,21	1,88	SrMnO ₃	C2221	43,24	57,88	157936
18	44,44	1,92	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
			La ₂ O ₃	P63/mmc	44,64	20,45	100208
19	55,45	1,56	La ₂ O ₃	P321	55,54	23,02	26864
20	56,08	1,22	La ₂ O ₃	P321	56,04	15,31	26864
21	59,97	1,82	Mn ₃ O ₄	I41/amd	59,90	58,73	68174

75LSCF50_1000

Mais uma vez, se tem outra amostra com a fase espúria proveniente da composição SrCrO_4 (P121/n1). E, novamente, somente os picos mais intensos dessa composição estão presentes no difratograma experimental, isto é, aquela grande quantidade de picos dessa composição que eram encontrados nas amostras inicialmente investigadas não estão mais presentes no difratograma da amostra com Fe no sítio B tratada a 1000 °.

Como a amostra 75LSCF50_1000 tem Fe, surge as primeiras fases espúrias devido a composições com esse elemento químico. Logo, o material investigado possui as composições do $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Cmcm) e do $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (P63/mmc).

Além das fases espúrias mencionadas, o material possui o La_2O_3 (P321). Nota-se que o 75LSCF50_1000 é o material que possui o maior número de picos espúrios (7) não atribuídos a nenhuma composição química.

Em resumo, a amostra 75LSCF50_1000 possui as fases ortorrômbica e romboédrica da estrutura perovskita e as seguintes fases espúrias: SrCrO_4 (P121/n1), $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Cmcm), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (P63/mmc) e La_2O_3 (P321) (fig. 5.1.79 a 5.1.82 e tab. 5.1.20).

33LSCM33_1000

A amostra 33LSCM33_1000 também tem a fase espúria associada ao SrCrO_4 (P121/n1), sendo alta a intensidade dos picos espúrios atribuídos a essa composição. Assim como na amostra 75LSCM33_1000, devido a uma maior quantidade de Mn, o material possui as fases espúrias SrMnO_3 (C2221) e Mn_3O_4 (P63/mmc).

Dessa forma, o material 33LSCM33_1000 tem como fases principais, as fases romboédrica da estrutura perovskita e hexagonal (6H) da estrutura em camadas. Bem como, as fases devidas às composições SrCrO_4 (P121/n1), SrMnO_3 (C2221) e Mn_3O_4 (P63/mmc). (fig. 5.1.83 a 5.1.87 e tab.5.1.21).

Figura 5.1.79 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCF50_1000 na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.80 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCF50_1000 na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.81 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCF50_1000 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.82 - Identificação das fases espúrias da amostra 75LSCF50_1000 na faixa angular entre 51 e 70 °.

Tabela 5.1.20 – Estudo das fases espúrias da amostra 75LSCF50_1000.

75LSCF50_1000							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/I _o (%)	Composição química	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/I _o (%)	ICSD
1	15,73	10,55	-----	-----	-----	-----	-----
2	24,14	2,70	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
3	25,86	3,86	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
4	27,39	7,53	SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
5	28,05	5,82	-----	-----	-----	-----	-----
6	29,77	3,52	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
7	30,01	3,26	La ₂ O ₃	P321	30,02	100	26864
8	30,42	2,51	LaFe ₁₂ O ₁₉	Cmcm	30,40	42,25	155494
9	34,27	3,53	LaFe ₁₂ O ₁₉	Cmcm	34,32	97,58	155494
10	34,68	1,99	SrFe ₁₂ O ₁₉	P63/mmc	34,72	100	16158
11	37,21	1,68	LaFe ₁₂ O ₁₉	Cmcm	37,14	40,76	155494
12	39,57	3,48	-----	-----	-----	-----	-----
13	43,93	1,32	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
14	48,26	2,37	-----	-----	-----	-----	-----
15	48,73	2,40	-----	-----	-----	-----	-----
16	54,14	1,62	-----	-----	-----	-----	-----
17	55,26	1,54	LaFe ₁₂ O ₁₉	Cmcm	55,40	28,31	155494
			La ₂ O ₃	P321	55,54	23,02	26864
18	56,90	1,42	-----	-----	-----	-----	-----

A amostra 33LSCM33_1000 possui o maior número de picos espúrios e os picos espúrios de maior intensidade. Isto é, de todos os materiais sintetizados, a amostra 33LSCM33_1000 é a que detém a maior porcentagem de fases espúrias. As fases espúrias apresentam picos no difratograma experimental também na faixa angular entre 70 ° e 90° e é o único material a possuir picos espúrios com $\frac{I}{I_o} > 15\%$, como por exemplo, os picos em 25,84 °; 27,39 °; 29,75 °; e 35,25 °.

Tudo indica que isso ocorra devido a dois fatores. Primeiro, a baixa temperatura de síntese, se comparada a outros utilizados normalmente para produzir materiais para eletrodos de SOFC, como a reação no estado sólido e gelificação-combustão. Isso também explica a

presença das fases espúrias nas demais amostras objeto de estudo, a presença da mistura das fases da estrutura perovskita e a dificuldade em se obter somente a fase romboédrica de tal estrutura. E o segundo fator, principal responsável pelas fases espúrias, é a alta quantidade de Sr no sítio A que ultrapassa em muito o limite de solubilidade desse elemento na estrutura perovskita. Sendo que esse limite da qual se tem conhecimento é estabelecido para materiais produzidos por técnicas que envolve altas temperaturas desde as etapas iniciais de síntese e não somente durante a calcinação, como os métodos já mencionados de reação no estado sólido e gelificação-combustão. Dessa forma, como o método de síntese sol-gel com agentes direcionadores e dilatadores de estrutura trabalhada com baixas temperaturas antes da etapa de calcinação ($\theta_{m\acute{a}x} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), o limite de solubilidade do Sr na estrutura perovskita produzida por sol-gel deve ser ainda menor do que o valor estabelecido na literatura (25%).

Dessa forma, a menor temperatura utilizada na síntese e o menor limite de solubilidade do Sr para a estrutura perovskita explica a grande porcentagem de fases espúrias no material 33LSCM33_1000, como se pode observar pela predominância das fases espúrias provenientes da composição com Sr, SrCrO_4 (P121/n1) e SrMnO_3 (C2221), se comparado as demais amostras investigadas.

Portanto, o material 33LSCM33_1000 é o único que tem fase cristalográfica da estrutura em camadas como fase principal. Consequentemente, é o único que tem duas fases principais oriundas de estruturas cristalográficas distintas. Além do que, é o material com maior presença de fases espúrias. Inclusive, qualitativamente avalia-se que a concentração de fases espúrias supera as de amostras calcinadas em menor temperatura, como por exemplo, as amostras 75LSC_800 e 75LSCM50_800. Sendo assim, o único material calcinado a 1000 °C com essa característica. O material 33LSCM33_1000 possui características cristalográficas peculiares que o diferem dos demais materiais investigados na tese.

Figura 5.1.83 - Identificação das fases espúrias da 33LSCM33_1000 na faixa angular entre 12 e 21 °.

Figura 5.1.84 - Identificação das fases espúrias da amostra 33LSCM33_1000 na faixa angular entre 21 e 31 °.

Figura 5.1.85 - Identificação das fases espúrias da amostra 33LSCM33_1000 na faixa angular entre 31 e 51 °.

Figura 5.1.86 - Identificação das fases espúrias da amostra 33LSCM33_1000 na faixa angular entre 51 e 70 °.

Figura 5.1.87 - Identificação das fases espúrias da amostra 33LSCM33_1000 na faixa angular entre 70 e 90 °.

Ao analisar as fases espúrias de todas as amostras da tese, observa-se que todas são polifásicas. As amostras deste trabalho possuem uma maior quantidade de picos de fases espúrias, se comparada com outras amostras da literatura.

Percebe-se que elevação da temperatura de calcinação reduz a presença das fases espúrias, tanto para as amostras com composição 75LSC como para as 75LSCM50. Isso fica evidente, por exemplo, ao analisar a intensidade do pico mais intenso (27,42 °) da fase espúria de composição SrCrO_4 (P121/n1). Da mesma forma, verifica-se que a redução da intensidade desse pico é maior nas amostras com composição 75LSCM50 se comparado as de 75LSC (fig. 5.1.87).

A fase espúria do SrCrO_4 (P121/n1) está presente em todas as amostras investigadas, com exceção da amostra 75LSCM50_1300 que é a amostra que foi submetida à maior temperatura de calcinação. O composto SrCrO_4 (P121/n1) é predominante em todas as amostras, principalmente na amostra 33LSCM33_1000. No caso da amostra 75LSCM50_1000 não é possível determinar por XRD qual a fase secundária é predominante.

Tabela 5.1.21 – Estudo das fases espúrias da amostra 33LSCM33_1000.

33LSCM33_1000							
Pico espúrio			Fase espúria				
	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	Composição	Grupo espacial	$2\theta(^{\circ})$	I/Io (%)	ICSD
1	16,38	9,11	SrCrO ₄	P121/n1	16,40	2,67	40922
2	17,63	9,91	SrCrO ₄	P121/n1	17,62	8,17	40922
3	18,08	10,28	Mn ₃ O ₄	I41/amd	18,02	20,80	468174
			SrCrO ₄	P121/n1	18,08	2,63	40922
4	18,84	7,85	SrMnO ₃	C2221	18,84	4,73	157936
5	24,10	10,40	SrCrO ₄	P121/n1	24,12	19,04	40922
6	25,22	5,75	-----	-----	-----	-----	-----
7	25,84	28,22	SrCrO ₄	P121/n1	25,88	61,33	40922
8	27,39	44,01	SrMnO ₃	C2221	27,30	52,24	157936
			SrCrO ₄	P121/n1	27,42	100	40922
9	28,58	7,12	SrCrO ₄	P121/n1	28,60	14,95	40922
10	28,99	6,04	Mn ₃ O ₄	I41/amd	28,92	36,85	468174
11	29,75	25,65	SrCrO ₄	P121/n1	29,76	75,89	40922
12	30,30	4,26	-----	-----	-----	-----	-----
13	35,25	19,42	SrMnO ₃	C2221	35,28	50,48	157936
14	36,11	9,21	Mn ₃ O ₄	I41/amd	36,08	100	468174
15	36,62	3,17	-----	-----	-----	-----	-----
16	39,03	4,43	SrCrO ₄	P121/n1	39,10	9,34	40922
17	43,88	9,71	SrCrO ₄	P121/n1	43,92	35,57	40922
18	44,29	4,55	-----	-----	-----	-----	-----
19	46,11	10,09	SrCrO ₄	P121/n1	46,20	31,55	40922
20	48,94	9,48	SrMnO ₃	C2221	49,04	36,78	157936
21	49,43	4,50	SrCrO ₄	P121/n1	49,58	16,65	40922
22	49,80	6,87	SrCrO ₄	P121/n1	49,86	22,79	40922
23	54,09	3,48	SrMnO ₃	C2221	54,22	7,36	157936
			SrCrO ₄	P121/n1	54,26	6,53	40922
24	54,57	2,41	SrCrO ₄	P121/n1	54,72	6,24	40922
25	56,20	3,19	SrMnO ₃	C2221	56,32	8,26	157936
26	57,35	2,72	SrCrO ₄	P121/n1	57,36	7,22	40922
27	60,19	6,85	Mn ₃ O ₄	I41/amd	59,90	58,73	468174
			SrMnO ₃	C2221	60,32	22,40	157936
			SrCrO ₄	P121/n1	60,34	4,96	40922
28	64,67	4,01	Mn ₃ O ₄	I41/amd	64,62	22,16	468174
			SrMnO ₃	C2221	64,86	14,91	157936
29	66,49	2,95	SrCrO ₄	P121/n1	66,44	7,97	40922
30	66,66	2,97	SrCrO ₄	P121/n1	66,62	7,04	40922
31	67,15	1,93	-----	-----	-----	-----	-----
32	69,71	1,95	-----	-----	-----	-----	-----
33	74,49	3,17	SrMnO ₃	C2221	74,66	15,15	157936

Figura 5.1.88 – Influência da temperatura de calcinação sobre o pico mais intenso da fase espúria SrCrO_4 nas amostras com composição química 75LSC e 75LSCM50.

As fases espúrias oriundas da composição SrMnO_3 (C2221) e Mn_3O_4 (I41/amd) estão presentes nas amostras com maior quantidade de Mn e na amostra com 50% mol de Mn no sítio B submetida à menor temperatura de calcinação, 75LSCM50_800.

Até então, todos os resultados e análises realizadas mostram coerência na identificação das fases espúrias.

As amostras 75LSC_800 e 75LSC_1000 possuem todos os picos espúrios identificados, isto é, é atribuída a estas amostras uma certa composição química como fase espúria. Ao passo que, a amostra 75LSCF50_1000 retém o maior número de picos de fases extras não identificados.

As amostras 75LSC_800 e 75LSC_1000 conservam uma única composição química como fase espúria. Em compensação, as amostras 75LSCM50_1000 e 75LSCM50_1300 possuem a maior diversidade de composições químicas como fases espúrias. Apesar dessas amostras apresentarem uma menor concentração de fases espúrias (menor número de picos indesejados e menor intensidade desses picos).

A amostra calcinada a maior temperatura (75LSCM50_1300) possui menor concentração de fases espúrias de todas as amostras investigadas (menor número de picos e picos de menor intensidade). Em contrapartida, as amostras que contêm a maior quantidade de Sr e Mn nos sítios A e B, respectivamente, possuem maior concentração de fases espúrias (maior número de picos e picos de maior intensidade), mesmo calcinadas a mais altas temperaturas. Apesar? dela não ser a amostra submetida a menor temperatura de calcinação.

As informações obtidas das análises de *XRD* estão resumidas na tabela 5.1.22.

Tabela 5.1.22 – Resumo do estudo das fases principais e espúrias das amostras da tese.

Amostra investigada	Fase do Material		Fase do Contaminante		Picos não identificados
	Fase	Estrutura	Composição	Grupo	
75LSC_800	Ortorrômbica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	-----
75LSC_1000	Ortorrômbica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	-----
75LSC_1200	Ortorrômbica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	25,05 ° (2,71 %); 26,38 ° (3,03 %).
			La ₂ O ₃	P63/mmc	
75LSC_1000*	Ortorrômbica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	26,41 ° (2,31 %); 30,58 ° (2,32 %); 44,76 ° (1,37 %).
			Cr ₂ O ₃	R-3cH	
			SrCr ₂ O ₇	P42/nmc	
			La ₂ O ₃	Ia-3	
75LSCM50_800	Ortorrômbica e Romboédrica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	28,19 ° (3,84 %); 30,67 ° (4,55 %); 33,96 ° (5,29 %); 56,61 ° (1,87 %).
			MnO ₂	I4/m	
			Mn ₃ O ₄	I41/amd	
			La ₂ O ₃	P63/mmc	
75LSCM50_1000	Ortorrômbica e Romboédrica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	25,18 ° (2,93 %); 26,45 ° (3,22 %); 29,05 ° (2,65 %); 29,52 ° (3,45 %); 56,28 ° (1,10 %).
			CrMn ₂ O ₄	I41/amd	
			Sr ₂ CrO ₄	Pna21	
			SrMnO ₃	C2221	
			SrO ₂	I4/mmm	
75LSCM50_1300	Romboédrica	Perovskita	Cr _{1,8} Mn _{1,2} O ₄	Fd-3m	21,21 ° (2,84 %).
			SrCr ₂ O ₇	P42/nmc	
			Sr ₂ CrO ₄	Pna21	
			LaMn ₂ O ₅	Pbam	
75LSCM33_1000	Ortorrômbica e Romboédrica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	26,96 ° (4,73 %); 30,56 ° (3,17 %); 36,54 ° (1,97 %).
			SrMnO ₃	C2221	
			La ₂ O ₃	P321	
			Mn ₃ O ₄	I41/amd	
			La ₂ O ₃	P63/mmc	
75LSCF50_1000	Ortorrômbica e Romboédrica	Perovskita	SrCrO ₄	P121/n1	15,73 ° (10,55 %); 28,05 ° (5,82 %); 39,57 ° (3,48 %); 48,26 ° (2,37 %); 48,73 ° (2,40 %);
			LaFe ₁₂ O ₁₉	Cmcm	
			La ₂ O ₃	P321	
			SrFe ₁₂ O ₁₉	P63/mmc	
33LSCM33_1000	Romboédrica e 6H_Hexagonal	Perovskita e Em camadas	SrCrO ₄	P121/n1	25,22 ° (5,75 %); 30,30 ° (4,26 %); 36,62 ° (3,17 %); 44,29 ° (4,55 %); 67,15 ° (1,93 %); 69,71 ° (1,95 %).
			SrMnO ₃	C2221	
			Mn ₃ O ₄	I41/amd	

É interessante perceber que a única amostra que retém fase romboédrica da perovskita como única fase principal (75LSCM50_1300) é a única que não possui SrCrO_4 (P121/n1) como fase espúria, que provavelmente muda de fase a mais alta temperatura.

Como mencionado, a presença de picos espúrios em todas as amostras e a maior quantidade desses picos nas amostras investigadas se comparada as amostras da literatura deve se, em hipótese, a baixa temperatura na qual as amostras estudadas são submetidas durante a síntese, antes da etapa de calcinação. Em oposição? os métodos tradicionalmente utilizados na produção de materiais candidatos a eletrodos (anodo e catodo) da *SOFC*, como os métodos de reação no estado sólido e gelificação-combustão.

Das composições químicas indicadas pela literatura como possíveis fases espúrias, somente a LaCrO_4 e La_2CrO_6 não são encontradas em nenhuma das amostras investigadas. Sendo que a Cr_8O_2 , não foi encontrado o seu padrão de difração no banco de dados do *ICSD*, dessa forma não pode ser avaliada. Das composições indicadas, a SrCrO_4 foi detectada em quase todas as amostras, com exceção da amostra 75LSCM50_1300. Além disso, a fase La_2O_3 foi identificada em muitas amostras estudadas, a saber: 75LSC_1200, 75LSC_1000*, 75LSCM50_800, 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000. Ao passo que, a fase Sr_2CrO_4 foi identificada nas amostras 75LSCM50_1000 e 75LSCM50_1300 e a fase SrCr_2O_7 nas amostras 75LSC_1000* e 75LSCM50_1300. Por fim, as composições LaMn_2O_5 , Cr_2O_3 , e SrO_2 foram encontradas somente nos materiais 75LSCM50_1300, 75LSC_1000* e 75LSC_1200, respectivamente (tab. 5.1.23). Todas as composições químicas consultadas como possíveis candidatas as fases espúrias dos materiais investigados na tese encontram-se no apêndice A.

Com intuito de se realizar uma análise semi-quantitativa da concentração da fase espúria nas amostras investigadas, é apresentada a média da intensidade dos picos espúrios de cada amostra. Ela nada mais é que média aritmética simples, ou seja, a razão entre as intensidades normalizadas e em porcentagem pelo número de picos espúrios de cada material. Dessa forma, transforma-se todos os picos espúrios em um único pico, mais representativo e que permite avaliar de uma forma menos subjetiva a presença das fases espúrias em cada amostra investigada.

Tabela 5.1.23 – Relação das fases espúrias indicadas pela literatura e as amostras investigadas na tese.

Fases espúrias indicadas pela literatura	Amostras investigadas na tese
SrCrO ₄	Todas, com exceção da 75LSCM50_1300
La ₂ O ₃	75LSC_1200, 75LSC_1000*, 75LSCM50_800, 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000.
Sr ₂ CrO ₄	75LSCM50_1000 e 75LSCM50_1300
SrCr ₂ O ₇	75LSC_1000* e 75LSCM50_1300
LaMn ₂ O ₅	75LSCM50_1300
Cr ₂ O ₃	75LSC_1000*
SrO ₂	75LSCM50_1000
LaCrO ₄	Não foi encontrada
La ₂ CrO ₆	Não foi encontrada
Cr ₈ O ₂₁	-----

Como mencionado, observa-se na tabela 5.1.24 e na figura 5.1.88 que a amostra 33LSCM33_1000 apresenta a maior concentração de fases espúrias, seguida das amostras calcinadas em menor temperatura (800 °C). Em oposição, as amostras calcinadas em maior temperatura, apresentam a menor presença de fases espúrias. A redução da presença das fases espúrias devido à ação da temperatura de calcinação é maior nas amostras com composição 75LSCM50 se comparada aos materiais de composição 75LSC.

Tabela 5.1.24 – Relação entre as amostras investigadas na tese e a média da intensidade de seus picos espúrios.

Amostras investigadas	Média da I/I_0 dos picos espúrios
33LSCM33_1000	8,7 %
75LSCM50_800	5,1 %
75LSC_800	4,4 %
75LSC_1000	3,7 %
75LSCM33_1000	3,5 %
75LSCF50_1000	3,4 %
75LSC_1000*	3,0 %
75LSCM50_1000	2,8 %
75LSC_1200	2,8 %
75LSCM50_1300	2,4 %

Para as amostras com 75 %mol de La e calcinadas a 1000 °C, percebe-se que a substituição parcial do Cr por Fe ou Mn reduz a presença da fase espúria (fig. 5.1.88).

Uma análise mais precisa da concentração das diferentes fases nos materiais é obtida através do Refinamento Rietveld dos dados de *XRD*. As amostras mais promissoras para futuras aplicações são as que possuem a menor concentração de fases espúrias, ou seja, as amostras 75LSC_1200, 75LSCM50_1000 e 75LSCM50_1300, cujos refinamento Rietveld será apresentado a seguir.

Figura 5.1.89 - Média da intensidade de picos espúrios das amostras calcinadas a 1000 °C.

5.2 - Caracterização dos materiais por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

São apresentados os dados obtidos por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) das amostras como sintetizadas e calcinadas.

Nas amostras como sintetizadas não se usa o termo poro, pois os “poros” desses materiais ainda estão preenchidos pelos compostos orgânicos P123 (agente direcionador de estrutura) e TIPB (agente dilatador de estrutura). Dessa forma, usa-se o termo cavidade para se referir aos poros preenchidos.

Nesta parte do trabalho avalia-se a presença/ausência de agregados de partículas e de ordenamento de cavidades/poros. Bem como, busca-se identificar a natureza desse ordenamento, caso houver. No caso das amostras calcinadas, explora-se as informações associadas ao regime de Porod, tais como: o invariante (Q), a constante de Porod (K_p) e, principalmente, a área específica (S/V). Por fim, são apresentadas hipóteses que buscam explicar o ordenamento das cavidades e a não transformação desse ordenamento em ordenamento da estrutura porosa.

Ao analisar as curvas de espalhamento das amostras como sintetizadas (fig. 5.2.1), observa-se que todas são bem inclinadas e crescentes na região de menores valores de “q” (módulo do vetor espalhamento). Esse perfil das curvas indica a presença de agregação de partículas em todas as amostras sintetizadas. Devido à agregação, tem-se que o fator de estrutura (S(q)) na equação da intensidade é diferente de 1, ou seja, essa equação não é constituída somente pelo fator de forma (P(q)). Sendo assim, não se tem acesso à região de Guinier nas curvas de SAXS das amostras como sintetizadas. Também se nota a presença de picos em algumas dessas curvas. Como no caso das amostras 75LSCM50 e 75LSCF50 em que se tem somente 1 pico. No caso da amostra 33LSCM33, se tem uma maior quantidade de picos, mais precisamente 4. A presença desses picos revela que existe ordenamento da estrutura de cavidades nesses materiais. Sendo que esse ordenamento é bem maior no material 33LSCM33, pois ele tem um maior número de picos.

São apresentados os valores de “q” e do espaçamento interplanar (d) associados aos picos (tab. 5.2.1). Em que o espaçamento interplanar é dado pela seguinte relação:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{q} \quad (5.2.1).$$

Tabela 5.2.1 – Vetores espalhamento e espaçamentos interplanar das amostras como sintetizadas.

Amostra	q_1	q_2	q_3	q_4	d_1	d_2	d_3	d_4
75LSCM50	0,054	-----	-----	-----	116,4	-----	-----	-----
75LSC	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
75LSCM33	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
75LSCF50	0,060	-----	-----	-----	105,2	-----	-----	-----
33LSCM33	0,054	0,108	0,161	0,213	116,4	58,1	39,1	29,5

Figura 5.2.1 – Curvas de SAXS (I versus q) das amostras como sintetizadas. (a) 75LSCM50, (b) 75LSC, (c) 75LSCM33, (d) 75LSCF50, (e) 33LSCM33 e (f) todas as amostras.

Verifica-se que os valores de “ q_1 ” são os mesmos para as amostras com Mn no sítio B. Isso assinala a semelhança no ordenamento das cavidades nessas amostras. Sendo que, esse ordenamento, como já mencionado, é mais bem estabelecido na amostra com 33 % mol de Cr e 33% mol de La.

A identificação da natureza do ordenamento da estrutura das cavidades é realizada por meio da razão dos “qs” dos picos. Entretanto, no caso das amostras 75LSCM50 e 75LSCF50 isso não é possível, pois cada amostra só tem um pico na curva. No caso da 33LSCM33, a razão entre os “qs” indica que o ordenamento das cavidades é de natureza lamelar (tab. 5.2.2).

Tabela 5.2.2 – Razão do módulo dos vetores espalhamento da amostra 33LSCM33.

q_i/q_1	33LSCM33	Hexagonal 2D (hkl)	Lamelar (hkl)
q_1/q_1	1,00	1 (100)	1 (001)
q_2/q_1	2,00	$\sqrt{3}$ (110)	2 (002)
q_3/q_1	2,98	2 (200)	3 (003)
q_4/q_1	3,95	$\sqrt{7}$ (210)	4 (004)
q_5/q_1	-----	3 (300)	5 (005)

Como no caso das amostras sintetizadas, as curvas de SAXS de todas as amostras calcinadas (fig. 5.2.2) são bem inclinadas e crescentes para menores valores de “q”. Como se sabe, isso indica a presença de agregação de partículas e que não se tem acesso a região de Guinier ($S(q) \neq 1$) em todas essas amostras. Além disso, em nenhuma dessas curvas se observa a presença de picos. Isso revela que nenhuma das amostras calcinadas possui ordenamento da estrutura porosa. Em outras palavras, após a calcinação, o ordenamento da estrutura das cavidades em certas amostras não se transforma em ordenamento da estrutura porosa. Nem no caso da amostra 33LSCM33 em que o ordenamento das cavidades é bem estabelecido, inclusive com a identificação da natureza desse ordenamento (lamelar). Dessa forma, a calcinação promove o colapso dessa estrutura lamelar, pois nem um único pico é identificado na curva da amostra em questão.

Figura 5.2.2 – Curvas de SAXS (I versus q) das amostras calcinadas. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSC_1000*, (e) 75LSCM33_1000, (f) 75LSCF50_1000, (g) 33LSCM33_1000 e (h) todas as amostras.

Como dito anteriormente, não se tem acesso à região de Guinier nas curvas das amostras calcinadas. Logo, dessa forma, se explora o regime de Porod.

Por conseguinte, tem-se a curva $\ln I$ versus $\ln q$ (fig. 5.2.3) que é utilizada para identificar a região de Porod. Os valores do vetor espalhamento que delimitam essa região

estão indicados na tabela 5.2.3. Verifica-se que a amostra calcinada a menor temperatura (75LSCM50_800) tem a maior região de Porod. Além do mais, constata-se que, de modo geral, a região de Porod contempla objetos com dimensões nanométricas, com a dimensão mínima e máxima de 1,5 e 28 nm, nessa ordem ($D_{mim,máx} = \frac{\pi}{q_{máx,min}}$; FREIBERGER e GLATTER, 2006). Isto é, essas dimensões estão dentro da faixa de tamanho dos mesoporos. Além disso, o ajuste linear da curva mencionada permite obter o coeficiente de Porod (coeficiente angular da reta de ajuste), cujo valor está em torno de -4 para todos os ajustes. Isso mostra que todos os materiais calcinados são caracterizados como um sistema bifásico com uma abrupta interface entre as duas fases. Logo, a partir da técnica de síntese e dos dados de *NAI*, *SEM* e *TEM* (próximas seções), se sabe que essas duas fases correspondem ao material inorgânico e sua porosidade. Em que a fronteira entre os poros e a parte inorgânica é bem definida.

As curvas de Kratky (Iq^2 versus q , fig.5.2.4) e de Porod-Debye (Iq^4 versus q^4 , fig. 5.2.5) são utilizadas com o intuito de se obter o invariante (Q) e a constante de Porod (k_p), respectivamente. Os valores dessas grandezas são apresentados na tabela 5.2.3. Em posse desses valores se calcula a área específica (S/V) a partir da seguinte equação:

$$S/V = \frac{\pi}{Q} k_p \quad (5.2.2).$$

Como cada material calcinado é de fato um sistema bifásico com interface abrupta (material inorgânico com porosidade), tem-se que a área específica representa a área da fronteira poro-material por unidade de volume. De acordo com os valores de S/V (tab. 5.2.3), observa-se que a maior temperatura de calcinação nas amostras 75LSCM50 reduz o valor da área específica. Isso se deve ao fato da maior temperatura promover uma maior densificação no material. Além disso, constata-se que os maiores valores de S/V , entre os materiais calcinados a 1000 °C e com 75 % mol de La, são das amostras 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000. Por fim, nota-se que, de longe, a maior área específica é da amostra 33LSCM33_1000. Que por sinal, sua versão como sintetizada é a que tem o maior ordenamento das cavidades. Em que esse ordenamento é bem estabelecido na forma de estrutura lamelar.

Figura 5.2.3 – Curvas $\text{Ln } I$ versus $\text{Ln } q$ das amostras calcinadas. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSC_1000*, (e) 75LSCM33_1000, (f) 75LSCF50_1000 e (g) 33LSCM33_1000.

Na tabela 5.2.4 encontra-se de forma resumida as informações sobre agregação de partículas e ordenamento de cavidades/poros das amostras avaliadas. Sabe-se que todas as amostras têm agregação de partículas e que as amostras que têm ordenamento de cavidades

passaram a não ter após a calcinação. Ou seja, após esse processamento, o ordenamento das cavidades colapsa, não dando origem ao ordenamento da estrutura porosa.

Figura 5.2.4 – Curvas de Kratky (Iq^2 versus q) das amostras calcinadas. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSC_1000*, (e) 75LSCM33_1000, (f) 75LSCF50_1000 e (g) 33LSCM33_1000.

Figura 5.2.5 – Curvas de Porod-Debye $(I-B)q^4$ versus q^4 das amostras calcinadas. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSC_1000*, (e) 75LSCM33_1000, (f) 75LSCF50_1000 e (g) 33LSCM33_1000.

Diante das informações apresentadas, surgem dois problemas interessantes. Um, consiste em explicar o motivo pelo qual o ordenamento das cavidades surge em certos materiais. O outro, consiste em elucidar a razão pelo qual o ordenamento das cavidades desaparece após a calcinação.

Tabela 5.2.3 – Valores dos vetores espalhamento na região de Porod (q), do invariante (Q), da constante de Porod (K_p) e da área específica (S/V).

Regime de Porod

<i>Amostra</i>	q ($\text{\AA}^{-1}$)	Q (<i>u. arb.</i> $\text{\AA}^{-3}$)	K_p (<i>u. arb.</i> $\text{\AA}^{-4}$)	S/V ($\text{\AA}^{-1}$)
75LSCM50_800	$0,01 \leq q \leq 0,21$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$(9,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(7,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$
75LSCM50_1000	$0,06 \leq q \leq 0,08$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
75LSCM50_1300	$0,06 \leq q \leq 0,09$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
75LSC_1000*	$0,03 \leq q \leq 0,16$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
75LSCM33_1000	$0,04 \leq q \leq 0,09$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$
75LSCF50_1000	$0,02 \leq q \leq 0,10$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$(7,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(4,21 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$
33LSCM33_1000	$0,03 \leq q \leq 0,08$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$1,9 \pm 0,4$

Tabela 5.2.4 – Presença de agregação de partículas e ordenamento de cavidades/poros nas amostras investigadas.

Amostras como sintetizadas	Agregação de partículas	Ordenamento de cavidades	Amostras calcinaadas	Agregação de partículas	Ordenamento de poros
75LSCM50	✓	✓	75LSCM50_800	✓	X
			75LSCM50_1000	✓	X
			75LSCM50_1300	✓	X
75LSCM33	✓	X	75LSCM33_1000	✓	X
75LSCF50	✓	✓	75LSCF50_1000	✓	X
75LSC	✓	X	75LSC_1000	✓	X
33LSCM33	✓	✓	33LSCM33_1000	✓	X

Com o intuito de explicar como ocorre o ordenamento das cavidades em alguns materiais dessa tese, buscou-se responder três questões que servem como guia na busca por

solucionar esse problema: (1) O que leva ao ordenamento das cavidades? (2) Por quê, aparentemente na maioria dos casos, as cavidades se ordenam na estrutura lamelar? (3) Por que há diferentes graus de ordenamento das cavidades entre as amostras investigadas?

Com o objetivo de explicar o ordenamento das cavidades, há a hipótese que ao se adicionar TIPB, cuja natureza é hidrofóbica, este migra para o *core* da micela de P1233. Na região do *core*, o agente dilatador é absorvido pelos blocos PPO (natureza hidrofóbica) aumentando o seu volume e, conseqüentemente, o valor do CPP que, por sua vez, promove a formação do ordenamento das cavidades.

Aparentemente, na maioria dos casos, as cavidades tendem a se ordenar na estrutura lamelar devido à alta concentração dos agentes P123 e TIPB no solvente de água acidificada com HCl [2M]. Usa-se 1g de P123 e ~ 1g de TIPB em 16,4 ml do dispersante.

Por fim, a terceira questão. Que talvez seja a questão mais difícil de se responder, pois diz respeito à diferença entre graus de ordenamento das cavidades. Nesse caso, há a hipótese que a diferença no grau de ordenamento se deve à ação dos diferentes reagentes. Todos reagentes são sais (alguns cloretos e outros nitratos) e, sendo assim, são hidrofílicos e migram para a *corona* micelar (constituídas de blocos PEO), ao contrário do TEOS (fonte de Si) que por ser hidrofóbico migra para o *core* micelar durante a formação da SBA-15. Como sais, eles desidratam os blocos PEO (natureza hidrofílica) da micela de P123 com TIPB nos blocos PPO. Com a desidratação há uma diminuição da área hidrofílica e um aumento no valor do CPP. Como há sais de diferentes naturezas e usados em diferentes concentrações ocorre diferentes graus de desidratação. Conseqüentemente, tem se diferentes valores da área hidrofílica e, dessa forma, do CPP. O que gera diferentes graus de ordenamento de cavidades em diferentes amostras.

Há três hipóteses que buscam elucidar o colapso do ordenamento das cavidades após a calcinação.

Na primeira hipótese, a elevação da temperatura de calcinação proporciona a difusão das entidades químicas que formam os materiais. Sendo que essa difusão está a serviço da formação da estrutura ordenada em escala atômica (formação dos policristais), isto é, está em prol da formação da estrutura cristalográfica dos materiais. Dessa forma, esse deslocamento das entidades químicas gera a desestruturação do ordenamento das cavidades e, assim, não se tem o ordenamento da estrutura porosa. Em outras palavras, nos efeitos opostos de conservar o ordenamento da estrutura das cavidades/poros ou promover a formação da estrutura

organizada em escala atômica, a formação da estrutura cristalográfica é o efeito com maior probabilidade de ocorrência, ou seja, com a menor barreira de potencial.

As outras hipóteses baseiam-se no fato da amostra como sintetizado estar repleta de materiais orgânicos (P123 e TIPB) e que eles são eliminados com a elevação da temperatura. Por seguinte, na segunda hipótese, assume-se que a parte orgânica serve como apoio, como suporte para a matriz inorgânica que está ao redor das cavidades; e que essa matriz ainda não está consolidada, não está pronta para sustentar a estrutura ordenada das cavidades. Dessa forma, a simples remoção do P123 e TIPB retira o apoio da matriz inorgânica que não é capaz de sustentar por si só a estrutura ordenada de poros. Neste caso, como não há a consolidação da parte inorgânica, não há como remover os agentes orgânicos sem que haja o colapso da estrutura ordenada de poros. A existência de um ordenamento lamelar das cavidades reforça esta hipótese.

No caso da terceira hipótese, assume-se que a matriz inorgânica está bem consolidada, com os “pilares de sustentação” do ordenamento da estrutura porosa (paredes dos poros) já bem estabelecidos. Todavia, os gases, oriundos do aquecimento da parte orgânica, ao escaparem do material exercem pressão sobre esses “pilares” de tal forma que eles não resistem a pressão e acabam se rompendo, levando ao colapso do ordenamento. Caso essa hipótese se confirme, deve-se buscar outras formas de remover a parte orgânica sem a necessidade de transformá-la em gás.

5.3 - Caracterização dos materiais por isoterma de adsorção de nitrogênio (*NAI*)

Nesta parte do trabalho é realizado o estudo da estrutura porosa dos materiais por meio da técnica de adsorção/dessorção de N₂. É efetuada a classificação das isotermas e das histereses. Assim como, são utilizados os métodos da curva-*t* (*t*-plot), de *BET* e de *BJH* do ramo de adsorção.

A primeira parte do estudo por *NAI* consiste em classificar as isotermas dos materiais. Isso é feito por meio da comparação entre as isotermas experimentais e as teóricas, descritas na literatura. Todavia, é preciso ter em mente que as isotermas teóricas são representações de fenômenos mais simples e bem definidos. Em contrapartida, de modo geral, as isotermas experimentais são oriundas da sobreposição de vários fenômenos que ocorrem entre o N₂ e o

material. Devido à diferença entre a origem das isotermas experimentais e teóricas, a comparação e classificação das isotermas, por vezes, se torna difícil. Na prática, muitas isotermas experimentais possuem características comuns a mais de um tipo de isoterma teórica.

Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

A Figura 5.3.1 apresenta as isotermas de adsorção das amostras analisadas.

A isoterma da amostra 75LSCM50_800 conta com uma região côncava, uma linear e uma convexa em relação ao eixo da abscissa para menores, intermediários e maiores valores de pressão relativa, respectivamente. Ela não possui um patamar em P/P_o próximo de 1, mas conta com um *loop* de histerese. Essas características são comuns a isotermas do tipo IV. Isso evidência que ocorre a formação de multicamadas de adsorbato e que a interação entre ele (N₂) e o adsorvente (material) é de natureza física (ligação física), ou seja, que não há alteração química do material. Além do que, a amostra é porosa e que possui mesoporos.

O ramo de adsorção da isoterma cresce quase que verticalmente próximo de $P/P_o = 1$, que indica a presença de porosidade entre as partículas do material.

O *loop* de histerese se estende sobre toda a isoterma. Os ramos de adsorção e dessorção são oblíquos em relação aos eixos da abscissa e da ordenada, nessa ordem. Ademais, esses ramos possuem um comportamento assintótico quanto a vertical em $P/P_o = 1$. Esse perfil de histerese é comum à histerese H3 que, por sua vez, denota que o material possui poros em forma de fenda, sendo essas fendas largas (fig. 5.3.1 a e 5.3.1 h).

As características observadas na isoterma anterior também são identificadas na isoterma da amostra com mesma composição química e calcinada 1000 °C, ou seja, é uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3 (fig. 5.3.1 b). Isso significa que o material 75LSCM50_1000 é poroso, que possui mesoporos e porosidade entre as partículas. Bem como, poros na forma de fenda. Todavia, os ramos de adsorção/dessorção, na parte inferior da isoterma, não são tão inclinados em relação à abscissa como no caso anterior. Esses ramos são praticamente paralelos quanto ao eixo da pressão relativa em uma porção da parte inferior da isoterma, fazendo uma alusão à histerese do tipo H4 (fig. 5.3.1 h). Isso indica que os poros em forma de fenda da 75LSCM50_1000 não são tão largos quanto da amostra 75LSCM50_800. Apesar da observação mencionada, a histerese observada na isoterma da 75LSCM50_1000 possui características mais próximas da H3.

Figura 5.3.1 – Estudo das isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSCM33_1000, (e) 75LSCF50_1000, (f) 33LSCM33_1000, (g) 75LSC_1000* e (h) seleção da região inferior de todas as isothermas. P/P_0 é a pressão relativa e P_0 é a pressão de saturação.

A amostra 75LSCM50_1300 (amostra calcinada a maior temperatura) detém no início de sua isoterma uma pequena região côncava em relação ao eixo da abscissa e no final, uma região convexa. Sendo que a parte vertical da região convexa é menor se comparado aos casos anteriores e é constituída de apenas dois valores medidos (dois pontos, um na base e outro no topo). Além disso, essa região convexa não tem uma curvatura tão acentuada como nos casos antecedentes. Ao contrário, essa região parece mais com o vértice de um retângulo. E a parte intermediária da isoterma é praticamente paralela ao eixo horizontal em todo o seu prolongamento. Além do mais, essa isoterma não tem uma histerese em toda a sua extensão. Essa histerese é bem definida e explícita na parte inferior da isoterma e praticamente não existe na parte superior. É evidente que os ramos de adsorção/dessorção da histerese são praticamente paralelos em relação ao eixo da pressão relativa em aproximadamente toda a extensão da histerese. Isso tudo denota uma histerese do tipo H4 (5.3.1 h).

Ao levar em conta todas as informações mencionadas, tem-se como hipótese que a isoterma de tal amostra se encontra na iminência da transição de uma isoterma do tipo IV para uma isoterma do tipo I com um *loop* de histerese na horizontal. Apesar da isoterma do tipo I com histerese não ser definida na classificação das isotermas.

Apesar de tudo que foi reportado e ainda que a parte vertical da região convexa seja pequena e possua apenas dois pontos, essa região como um todo, ainda existe, como pode ser observado no quadro no interior da figura 5.3.1 c. Ao levar isso em conta, tem-se que a isoterma da 75LSCM50_1300 é classificada como do tipo IV com histerese H4. Toda essa análise serve para evidenciar que esse material é poroso, com poros em forma de fendas estreitas e que ele possui microporos.

É interessante perceber que as três isotermas anteriores com seus *loops* de histerese podem ser usadas como referências na classificação das demais isotermas e, principalmente, na identificação das demais histereses. As características das histereses das isotermas das amostras 75LSCM50_800 e 75LSCM50_1300 são bem definidas e bem distintas, histereses H3 e H4, nessa ordem. No contexto de classificação da histerese desta tese, essas histereses podem ser consideradas como extremos opostos. Em que a histerese da 75LSCM50_1000 é um caso intermediário (fig. 5.3.1 h).

Nota-se que a redução no volume adsorvido pelas amostras com composição 75LSCM50 à medida que aumenta a temperatura de calcinação. Por exemplo, nota-se a

redução de praticamente a metade dos volumes adsorvidos máximo ao compará-los entre as amostras calcinadas a 800 e 100 °C e também, entre as amostras calcinadas a 1000 e 1300 °C.

Ao avaliar a isoterma da amostra com somente Cr no sítio B da estrutura perovskita, constata-se a sua similaridade com a isoterma da 75LSCM50_1000, isto é, é uma isoterma do tipo IV com histerese H3 (fig. 5.3.1 g). Apesar da parte inferior da histerese da amostra sem Mn ter características mais similares da histerese H4 em comparação com a amostra com Mn. Assim, a isoterma da 75LSC_1000* é um caso intermediário entre as isotermas do 75LSCM50_1000 e 75LSCM50_1300. Isso significa que a 75LSC_1000* é um material poroso, com poros em forma de fenda e porosidade interpartículas. Bem como, a largura de suas fendas é mais estreita que da 75LSCM50_1000 e a presença de mesoporos é menor se comparada ao material com Mn já citado. Em outras palavras, ao dopar a cromita de lantânio-estrôncio no sítio B com 50% mol de Mn, há um aumento da presença de mesoporos. Apesar do volume adsorvido máximo pela 75LSCM50_1000 ser menor do que da 75LSC_1000*, o que pode ser atribuído a diferenças na morfologia das superfícies externas.

Quanto à isoterma da amostra 75LSCM33_1000, ela é similar a isoterma da 75LSCM50_800. O mesmo se observa na isoterma da amostra 75LSCF50_1000, ou seja, ambas as amostras possuem uma isoterma do tipo IV e com, visivelmente, uma histerese H3. Em outras palavras, ambos materiais são porosos, com poros em forma de fenda larga e possuem mesoporos, além de possuírem porosidade interpartículas.

Ao tomar como referência a escala do eixo de volume adsorvido, tem-se que o volume da amostra 75LSCF50_1000 é ligeiramente maior que da amostra 75LSCM33_1000 e que o volume de ambas é bem menor do que da amostra calcinada a menor temperatura, a 75LSCM50_800 (fig. 5.3.1 d e 5.3.1 e).

Dessa forma, ao analisar as amostras com 75 % mol de La e calcinadas a 1000 °C, observa-se que ao dopar o sítio B com Mn ou Fe, tem-se um aumento da mesoporosidade do material, sendo que a presença da mesoporosidade nas amostras com CM33 e CF50 é maior que as demais. Pois, a 75LSC_1000* tem uma histerese tipo H3 com uma grande predisposição a histerese H4. A amostra 75LSCM50_1000 tem o mesmo tipo de histerese com uma menor tendência a histerese H4 e as amostras 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000 possuem claramente a histerese H3 (fig. 5.3.1 h).

Por fim, a isoterma da 33LSCM33_1000 é similar à isoterma da amostra 75LSC_1000* (isoterma do tipo da 75LSCM50_1000). Essa amostra possui uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3 com tendência a histerese do tipo H4 (fig. 5.3.1 f). A

evidência que essa amostra é porosa, com poros em forma de fenda e que a porosidade interpartículas caracteriza a sua morfologia. Essa amostra não possui fendas tão largas e possui uma concentração de mesoporos menor que das amostras 75LSCM50_800, 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000.

Observa-se que o volume adsorvido máximo associado à amostra 33LSCM33_1000 é o menor entre todas as amostras calcinadas a 1000 °C.

Ao analisar todas as informações mencionadas, nota-se que todas as amostras possuem isotermas do tipo IV com histereses com características variando entre H3 e H4. Há evidência que todas as amostras investigadas dispõem de uma estrutura porosa com poros na forma de fenda. E, com exceção da amostra 75LSCM50_1300, todas as demais apresentam porosidade interpartículas. Além do que, a largura das fendas e a mesoporosidade dos materiais vão reduzindo à medida que suas histereses vão tendendo ao tipo H4, até chegar ao ponto em que as evidências de microporosidade no material prevalecem como no caso da amostra 75LSCM50_1300, único representante da histerese H4 (fig. 5.3.1 h).

Método da curva-t

Nesta parte do estudo são apresentadas as curvas-t (*t-plot*) obtidas a partir da equação de Harkins e Jura. Essas curvas têm como eixo da ordenada e da abscissa, o volume adsorvido e a espessura estatística (t), respectivamente.

Em princípio, é realizado uma análise em que (1) se compara a distribuição dos pontos da curva-t em relação à reta de ajuste e, concomitantemente, se avalia (2) o valor do coeficiente linear da reta de ajuste, ajustado para todos os pontos da curva-t. Os coeficientes lineares e angulares da reta de ajuste sobre todos os pontos da curva-t são apresentados na tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 – Coeficientes linear e angular da reta de ajuste sobre todos os pontos da curva-t.

Amostras	75LSCM50 _800	75LSCM50 _1000	75LSCM50 _1300	75LSC _1000*	75LSCM33 _1000	75LSCF50 _1000	33LSCM33 _1000
Coeficiente linear	0,32 ± 0,05	-0,19 ± 0,08	0,14 ± 0,04	-0,19 ± 0,08	-0,03 ± 0,04	-0,08 ± 0,04	-0,11 ± 0,04
Coeficiente angular	1,91 ± 0,06	0,68 ± 0,09	-0,07 ± 0,04	0,68 ± 0,09	1,25 ± 0,04	1,37 ± 0,05	0,52 ± 0,04

Primeiro, se observa que a curva-t da amostra 75LSCM50_1300 difere bastante das demais curvas, o que torna complexa sua análise e dificulta a extração de informações a respeito da porosidade do material. Devido a isso, ela é analisada por último (fig. 5.3.2 c).

Figura 5.3.2 – Estuda das curvas-t (t-plot), obtidas pela equação de Harkins e Jura.
 (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSCM33_1000, (e) 75LSCF50_1000, (f) 33LSCM33_1000 e (g) 75LSC_1000*. Em que “t” é a espessura estatística.

Segundo, com exceção da curva- t da amostra 75LSCM50_1300, todas as demais curvas apresentam um desvio para cima em torno da reta de ajuste para maiores valores de “ t ”. Essa característica na curva é uma evidência de condensação capilar em mesoporos. Isto é, todas as amostras, com exceção da calcinada a 1300 °C, possuem mesoporos em sua estrutura. A Figura 5.3.2 mostra os resultados das análises do t -plot.

Desprezando inicialmente os dados da amostra 75LSCM50_1300, a única amostra que tem o coeficiente linear da reta de ajuste positivo é a amostra 75LSCM50_800, ou seja, uma evidência de microporosidade nesse material. Dessa forma, com a análise da curva- t , observa-se que a amostra calcinada a menor temperatura possui microporosidade e mesoporosidade em sua estrutura. Para as demais amostras, o coeficiente linear é negativo o que seria um sinal da ausência de microporos nos materiais. Entretanto, para tais amostras, ao analisar a curva- t em relação a reta de ajuste para valores intermediários de “ t ”, nota-se um desvio para baixo da reta de ajuste. Sendo que esse desvio é mais evidente nas amostras 75LSC_1000* e 33LSCM33_1000 e, menos nas amostras 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000 e intermediária na amostra 75LSCM50_1000. Por conseguinte, essa característica da curva- t é um indicativo da presença de microporosidade no material, sendo que essa microporosidade é mais pronunciada nas amostras 75LSC_1000* e 33LSCM33_1000 e menos nas amostras 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000. Mesmo que essas amostras, com esse desvio na curva, apresentem um coeficiente linear negativo.

Assim sendo, todas as amostras calcinadas a 1000 °C apresentam desvio para baixo e para cima da reta de ajuste para valores intermediários e maiores da espessura estatística, nessa ordem. Esse perfil da curva- t é similar ao da curva da figura 5.3.3. Que é o perfil de amostras com micro e mesoporos (STORCK, S., BRETINGER, H. e MAIER, W. F., 1998). Em outras palavras, a partir da análise da curva- t , tem-se evidências da presença de micro e mesoporosidade nas amostras calcinadas a 1000 °C, sendo a evidência da presença de microporosidade mais acentuada nas amostras 75LSC_1000 e 33LSCM33_1000.

Quanto a amostra calcinada a 1300 °C, tem-se que o coeficiente linear da reta de ajuste de sua curva- t é positiva, o que indica a presença de microporosidade. Todavia, devido ao perfil dessa curva ser irregular, não se pode garantir de forma categórica a presença de microporos por meio da análise da curva t .

Figura 5.3.3 – Perfil da curva-t de materiais com micro- e mesoporos. Em que “ V_{ads} ” é o volume adsorvido e “ t ” é a espessura estatística. Adaptado de STORCK, BRETINGER e MAIER, 1998.

A respeito do que já foi mencionado, pode-se atribuir a presença de micro e mesoporosidade na amostra calcinada a menor temperatura (800 °C). O mesmo pode-se atribuir as amostras calcinadas a 1000 °C, principalmente quanto à presença de mesoporosidade. Sendo que a microporosidade nessas amostras é mais evidente nas amostras 75LSC e 33LSCM33. Levando em conta, o desvio para baixo da curva-t em relação à reta de ajuste para valores intermediários de “ t ”.

Método BJH

O método BJH é usado para estudar a distribuição do tamanho dos mesoporos dos materiais. Os gráficos BJH são obtidos a partir do ramo de adsorção e são apresentados na figura 5.3.4. Assim como, são divulgados os tamanhos e volumes dos poros na tabela 5.3.2. O tamanho médio dos poros ($\bar{D}_p$) é obtido por meio da média ponderada em que se usa o volume dos poros como peso da média, ao passo que, o volume médio dos poros ($\bar{V}_p$) é calculado a partir da média aritmética simples.

A amostra 75LSCM50_800 apresenta uma distribuição de poros que se concentra em torno de três regiões, ou seja, é uma distribuição tri-modal. Essas regiões são nomeadas de A, B e C e estão em torno de 2, 4 e 12 nm, nessa ordem.

Tabela 5.3.2- Dados extraídos do gráfico BJH. Média ponderada do diâmetro de poros ($\bar{D}_{px}$), média aritmética simples do volume de poros ($\bar{V}_{px}$) e a soma da média do volume de poros ($\sum \bar{V}_p$).

Amostra	Método BJH							
	$\bar{D}_{pA}$ (nm)	$\bar{D}_{pB}$ (nm)	$\bar{D}_{pC}$ (nm)		$\bar{V}_{pA}$ cm³/g.nm	$\bar{V}_{pB}$ cm³/g.nm	$\bar{V}_{pC}$ cm³/g.nm	$\sum \bar{V}_p$ cm³/g.nm
75LSCM50_800	2,3 ± 0,4	4,1 ± 0,8	12 ± 2		10.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	16.10 ⁻⁴
75LSCM50_1000	-----	7,6 ± 0,9	14 ± 3		-----	2.10 ⁻⁴	0,6.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁴
75LSCM50_1300	-----	-----	-----		-----	-----	-----	-----
75LSC_1000*	-----	10,0 ± 0,7	21 ± 4		-----	0,9.10 ⁻⁴	0,7.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁴
75LSCM33_1000	2,1 ± 0,3	7,8 ± 1,5	17 ± 5		9.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	0,8.10 ⁻⁴	16,8.10 ⁻⁴
75LSCF50_1000	2,2 ± 0,3	7,2 ± 1,2	14 ± 4		5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	0,9.10 ⁻⁴	7,9.10 ⁻⁴
33LSCM33_1000	-----	8,2 ± 1,2	13 ± 2		-----	0,9.10 ⁻⁴	0,6.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴

Para a amostra 75LSCM50_800, a curva na região A é estreita na base e longa na altura. A medida que se analisa as regiões B e C, observa-se que há um alargamento da base e uma contração na altura da distribuição de tamanhos de poros à medida que aumenta o tamanho médio dos poros de cada região. O alargamento da base e a contração da altura da distribuição de tamanhos de poros são evidenciados pelo aumento na incerteza do tamanho médio dos poros e pela redução no volume médio dos poros, respectivamente. Isso significa que a região A tem o menor tamanho de poros, a menor variação desse tamanho e o maior volume de poros. Que a região B têm valores intermediários de tamanho, distribuição de tamanho e de volume de poros, sendo que o tamanho e a distribuição de tamanho dessa região são maiores e que seu volume de poros é menor do que da região A. E a região C tem os maiores poros com a maior distribuição de tamanho de poros e o menor volume de poros de todas as regiões.

Figura 5.3.4 – Estudo do método BJH. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSCM33_1000, (e) 75LSCF50_1000, (f) 33LSCM33_1000 e (g) 75LSC_1000*. Em que D_p é o diâmetro de poro (nm).

Verifica-se que a região A tem um tamanho de poros no limiar que distingue micro e mesoporos. E que o tamanho de poros dessa região é dominante no material, pois apresenta um maior volume médio de poros. Essa predominância pode ser verificada pois a soma dos volumes médios das regiões B e C ainda é menor do que da região A.

Isso tudo mostra que o material 75LSCM50_800 é mesoporoso e que seus mesoporos estão distribuídos, principalmente, em torno de 3 valores. Que os menores mesoporos são dominantes e encontram-se no limiar de micro- e mesoporos e que à medida que se aumenta o tamanho médio dos mesoporos, maior é a variação desse tamanho e menor é o volume (menor predomínio) desses maiores mesoporos (fig. 5.3.4 a).

Ao submeter a amostra com a mesma composição química da amostra anterior a uma temperatura de calcinação de 1000 °C, observa-se que sua distribuição de tamanho de poros está centrada em duas regiões, isto é, é uma distribuição bi-modal. As duas regiões possuem valores de diâmetro de poro ao redor de 7,6 (região B) e 14 nm (região C) e que não existe mais um acúmulo de poros cujo tamanho esteja no limiar micro- e mesoporo. Sendo que a distribuição de diâmetro de poros dessas regiões tem o comportamento similar ao da amostra anterior, ou seja, a região de maior tamanho médio de poro possui uma distribuição com alargamento na base e achatamento na altura se comparada à distribuição na região de menor tamanho médio de poros. Isso indica que a região com maior diâmetro de poro, também possui uma maior distribuição de tamanho e o menor volume de poros e, mais uma vez, a região com menor tamanho de poros é a região dominante (fig. 5.3.4 b).

A distribuição de diâmetro de poros para a amostra calcinada a maior temperatura (75LSCM50_1300) possui poucos pontos no gráfico BJH, o que torna bem difícil extrair alguma informação sobre a distribuição de tamanho dos mesoporos dessa amostra. Entretanto, essa característica desse gráfico BJH pode ser tomada como evidência da ausência ou de inexpressividade de mesoporosidade nesse material, tendo em vista, que o método BJH é usado para estudar a distribuição de tamanho de mesoporos. Essa informação é ratificada pelo tipo de isoterma/histerese dessa amostra, isoterma IV com histerese H4 que indica que a um domínio de microporos no material (fig. 5.3.4 c).

Ao comparar a distribuição de tamanho de poros nas três amostras de mesma composição química calcinados em diferentes temperaturas, nota-se que a elevação na temperatura reduz drasticamente a mesoporosidade nos materiais até um ponto em que a amostra calcinada a 1300 °C não apresenta vestígios de mesoporos. Também se constata que a elevação da temperatura de calcinação, eliminou a concentração de poros com diâmetro no

limiar de micro- e mesoporo. Além disso, ela promove um aumento no tamanho dos poros. Como se observa ao comparar o $\bar{D}_p$ na região B das amostras 75LSCM50_800 e 75LSCM50_1000. Porém, isso tudo não significa que houve um aumento da mesoporosidade dos materiais calcinados a maior temperatura, como já mencionado, ocorre o contrário. Apesar do aumento no tamanho de poros da calcinada a 1000 °C, a média do volume de poros é bem menor se comparado à amostra calcinada a 800 °C. Neste caso, pode-se comparar o $\bar{V}_p$ nas regiões B e C das amostras calcinada a 800 e 1000°C.

A distribuição do diâmetro de poros da amostra 75LSC_1000* é bi- modal e a região com maior tamanho médio de poros também apresenta maior distribuição desse tamanho e um menor volume médio de poros assim como a amostra 75LSCM50_1000. Porém, a amostra sem Mn tem um maior diâmetro e menor volume de poros se comparados aos da amostra com Mn (fig. 5.3.4 g). O gráfico BJH da amostra 75LSC_1000* também possui poucos pontos, porém o número de pontos é maior e estão distribuídos em um padrão bem definido se comparado ao caso da amostra 75LSCM50_1300.

A distribuição de tamanhos de poros das amostras 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000 (fig. 5.3.4 d e 5.3.4 e) também é tri-modal e à medida que se aumenta o tamanho médio dos poros, tem-se um alargamento da base e achatamento da altura da distribuição, isto é, tem-se um aumento na distribuição do tamanho e uma redução no volume médio dos poros, assim como na amostra 75LSCM50_800. Porém, o diâmetro dos poros na região B é maior nas amostras com CM33 e CF50 se comparada a mesma região da amostra calcinada a 800 °C.

Dessa forma, nota-se que ao dopar o sítio B da amostra cromita de lantânio – estrôncio com Mn e Fe calcinadas a 1000 °C, tem-se um aumento no volume médio e uma redução no tamanho médio dos mesoporos. Isto é, a ação de dopar produz uma maior quantidade de mesoporos menores.

Por fim, a distribuição do diâmetro de poros da amostra 33LSCM33_1000 é similar da 75LSCM50_1000, ou seja, é bi-modal, com praticamente o mesmo tamanho médio de poros nas regiões B e C. Sendo menor a soma do volume médio de poros na amostra com mais Sr no sítio A.

Portanto, verifica-se que todas as amostras, com exceção da amostra 75LSCM50_1300, possuem mesoporos em sua estrutura e que à medida que se aumenta o tamanho médio dos mesoporos, a distribuição de tamanho e o volume médio dos mesoporos aumenta e diminui, nessa ordem. Da mesma forma, percebe-se a similaridade dos dados

obtidos para as amostras 75LSCM50_800, 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000, assim como nos estudos anteriores de *NAI*. Em outras palavras, todas têm uma distribuição de diâmetro tri-modal em que os poros no limiar micro- e mesoporos (região A) são dominantes. Conjuntamente, detecta-se a semelhança entre os dados das amostras 75LSCM50_1000, 75LSC_1000* e 33LSCM33_1000, que possuem uma distribuição bi-modal com o volume médio de poros bem menor se comparado ao das três amostras citadas anteriormente.

Método BET

A partir do método BET é obtida a área superficial específica (S_{BET}) das amostras. A região selecionada para o ajuste linear no gráfico BET é adequada para todos os materiais, satisfazendo os três critérios usados para averiguar a qualidade do ajuste.

As informações a respeito do intervalo de P/P_o selecionado para o ajuste, dos coeficientes angular e linear obtidos no ajuste, do volume da monocamada (V_m) e da constante “C” são apresentadas na tabela 5.3.3. Bem como, a pressão relativa calculada a partir da constante “C”, a pressão relativa no ponto V_m e a diferença percentual entre essas pressões relativas. E, principalmente, a área superficial específica.

Tabela 5.3.3- Dados extraídos do gráfico BET.

Gráfico BET									
Amostra	Intervalo P/P_o	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	V_m	C	P/P_o calculado	P/P_o em V_m	D%	S_{BET} (m^2/g)
75LSCM50_800	0,02 a 0,20	$0,96 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$	1,03	97	0,092	0,101	9	$4,47 \pm 0,05$
75LSCM50_1000	0,02 a 0,19	$2,67 \pm 0,04$	$0,001 \pm 0,004$	0,37	2671	0,019	0,021	9	$1,63 \pm 0,04$
75LSCM50_1300	0,02 a 0,19	$4,8 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,04$	0,20	25	0,166	0,165	1	$0,87 \pm 0,06$
75LSC_1000*	0,02 a 0,18	$3,0 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,01$	0,32	21	0,180	0,179	0	$1,4 \pm 0,1$
75LSCM33_1000	0,02 a 0,20	$1,76 \pm 0,03$	$0,018 \pm 0,003$	0,56	99	0,091	0,100	9	$2,45 \pm 0,04$
75LSCF50_1000	0,02 a 0,19	$1,77 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,001$	0,56	254	0,059	0,059	0	$2,45 \pm 0,02$
33LSCM33_1000	0,02 a 0,20	$3,98 \pm 0,06$	$0,047 \pm 0,007$	0,25	86	0,098	0,093	5	$1,08 \pm 0,02$

Figura 5.3.5 – Estudo do método BET. (a) 75LSCM50_800, (b) 75LSCM50_1000, (c) 75LSCM50_1300, (d) 75LSCM33_1000, (e) 75LSCF50_1000, (f) 33LSCM33_1000 e (g) 75LSC_1000*.

É interessante perceber que a maior S_{BET} é do material calcinado a menor temperatura, ou seja, da amostra 75LSCM50_800 ($S_{BET} = 4,47 \text{ m}^2/\text{g}$). Com exceção desse material, as demais amostras com maior área superficial específica são 75LSCM33_1000 e

75LSCF50_1000 com o mesmo valor de $2,45 \text{ m}^2/\text{g}$. Dentre as amostras da tese, o material 75LSCM50_1000 possui um valor intermediário da S_{BET} , sendo esse valor de $1,63 \text{ m}^2/\text{g}$. A amostra 75LSC_1000* tem um valor de S_{BET} ($1,4 \text{ m}^2/\text{g}$) discretamente inferior ao da amostra anterior. A amostra 33LSCM33_1000 é a única com valor de área em torno de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ e a amostra calcinada a maior temperatura, 75LSCM50_1300, é a única com área superficial específica menor que $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0,87 \text{ m}^2/\text{g}$), sendo, como era de se esperar, o material com menor área BET das amostras investigadas.

Mais uma vez vale a pena verificar o padrão de comportamento dos materiais estudados por NAI. Quanto à área BET, os materiais 75LSCM50_800 e 75LSCM50_1300 representam extremos opostos, com a maior e a menor área superficial específica, respectivamente.

Sabe-se que a elevação da temperatura de calcinação promove uma grande redução da área BET entre as amostras com composição química de 75LSCM50. A diferença percentual entre a área das amostras calcinadas em menor e maior temperatura é de 80,5%.

Para as amostras com 75% mol de La e calcinadas a 1000°C , o ato de dopar o sítio B promove um aumento na área BET. Sendo que esse aumento é maior nas amostras com Fe e com maior quantidade de Mn. A diferença percentual entre a área da 75LSC_1000* e da 75LSCM33_1000 (ou 75LSCF50_1000) é de 42,9%.

As informações a respeito da estrutura porosa dos materiais investigados obtidas pela técnica de caracterização NAI estão resumidas na tabela 5.3.4.

A partir do estudo por NAI é possível afirmar que todos os materiais investigados são materiais porosos com poros, provavelmente, em forma de fenda. E com exceção da amostra 75LSCM50_1300, os demais materiais possuem uma expressiva porosidade interpartículas e também possuem micro- e mesoporos. Sendo os mesoporos menores dominantes.

De modo geral, há uma certa similaridade quanto a estrutura porosa dos materiais 75LSCM50_800, 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000. Eles possuem as maiores áreas superficiais específicas e têm micro- e mesoporos, sendo os mesoporos dominantes na estrutura. Quanto aos seus mesoporos, eles estão concentrados em torno de três valores de diâmetro de poros em que a presença dos menores mesoporos (com tamanho no limiar entre micro- e mesoporos) é dominante entre os mesoporos desses materiais. E diante de tudo que já foi mencionado, o material 75LSCM50_800 é o com maior porosidade dentre todos os materiais avaliados.

Tabela 5.3.4 – Resumo das informações a respeito da estrutura porosa dos materiais investigado obtidas pela técnica de caracterização *NAI*.

Amostra	Isoterma		Método BET	Curva-t		BJH-adsorção		
	Isoterma	Histerese	S_{BET} (m ² /g)	Micro	Meso	$\bar{D}_{pA}$ (nm)	$\bar{D}_{pB}$ (nm)	$\bar{D}_{pC}$ (nm)
75LSCM50_800	IV	H3	4,47 ± 0,05	✓	✓	2,3 ± 0,4	4,1 ± 0,8	12 ± 2
75LSCM50_1000	IV	H3 (H4)	1,63 ± 0,04	✓	✓	-----	7,6 ± 0,9	14 ± 3
75LSCM50_1300	IV (I+H)	H4	0,87 ± 0,06	✓	X	-----	-----	-----
75LSC_1000*	IV	H3 (H4)	1,4 ± 0,1	✓	✓	-----	10,0 ± 0,7	21 ± 4
75LSCM33_1000	IV	H3	2,45 ± 0,04	✓	✓	2,1 ± 0,3	7,8 ± 1,5	17 ± 5
75LSCF50_1000	IV	H3	2,45 ± 0,02	✓	✓	2,2 ± 0,3	7,2 ± 1,2	14 ± 4
33LSCM33_1000	IV	H3 (H4)	1,08 ± 0,02	✓	✓	-----	8,2 ± 1,2	13 ± 2

Com exceção da amostra 75LSCM50_1300 e dos três materiais citados no parágrafo anterior (75LSCM50_800, 75LSCM33_1000 e 75LSCF50_1000), os demais materiais também possuem micro- e mesoporos com os mesoporos dominando a estrutura, apesar de ter havido uma redução da influência dos mesoporos na estrutura desses materiais se comparados às três amostras citadas anteriormente. Além disso, essas demais amostras possuem os seus mesoporos concentrados em torno de dois valores de diâmetro de poro em que os poros com diâmetro de mesoporo menor são dominantes.

Por fim, a amostra 75LSCM50_1300 é a amostra com menor volume adsorvido máximo de N₂, com a menor área superficial específica, é a única com a presença de microporos, provavelmente entre grãos, dominando a estrutura, ou seja, é a amostra com menor porosidade dentre as amostras investigadas.

E é evidente que a elevação da temperatura de calcinação reduz a porosidade do material.

5.4 - Caracterização dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*)

Nesta seção são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) dos materiais calcinados e na forma de pó. As informações a respeito desses materiais são adquiridas por simples inspeção visual das micrografias, sendo essas informações de natureza local.

Existe certa dificuldade em obter informações sobre os materiais por meio das imagens, pois na maioria dos casos não é possível visualizar com nitidez os contornos das partículas e assim determinar suas formas e tamanhos. Sendo que esses contornos são possíveis de visualização em partículas menores. Dessa forma, é omitido o cálculo do tamanho médio das partículas.

Além do mencionado, a quantidade de amostra em certas imagens de *TEM* é muito pequena. O que, mais uma vez, torna difícil extrair certas informações das imagens e, principalmente, torna-se imprudente atribuir certas informações para o material como um todo. Ainda mais que a técnica de *TEM* fornece informações locais acerca do material. Isso se observa de forma clara nas imagens das amostras 75LSC_1000*, 75LSCM33_100 e 33LSCM33_1000.

Diante de todas as observações, a caracterização dos materiais por *TEM* desempenha o papel de um estudo qualitativo. As informações mais detalhadas a respeito da microestrutura dos materiais são apresentadas no estudo por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*).

Nas amostras 75LSCM50_800 e 75LSCM50_1000 (fig. 5.4.1, à direita e à esquerda, nessa ordem), observa-se polidispersão tanto no tamanho quanto na forma das partículas. As partículas menores são mais arredondadas e as maiores são mais alongadas e de formato irregular. Essas observações são realizadas nas partículas em que é possível identificar, com certo grau de segurança, os seus contornos. Esses materiais apresentam tanto porosidade entre as partículas como regiões mais densificadas. Os poros entre partículas têm formato irregular e tamanho menor que 1 μm .

As partículas menores da amostra calcinada a 1000 °C demonstram ser maiores que as partículas menores da amostra 75LSCM50_800. Além do que, os poros entre partículas da amostra 75LSCM50_1000 estão mais bem distribuídos ao longo do material e são maiores se comparados aos poros entre partículas da amostra calcinada a 800 °C.

A amostra calcinada a maior temperatura (75LSCM50_1300) tem características singulares se contrastadas às características dos demais materiais. Não é possível identificar a forma e o tamanho das partículas, devido a ser impraticável distinguir os contornos dessas partículas. Além do que, não se observa porosidade entre as partículas, somente uma grande região densificada de tamanho bem maior que 1 μm (fig. 5.4.2, à direita). Dessa forma, sabe-se que esse material é mais densificado que os anteriores. De fato, como será observado mais adiante, ele é o material mais denso entre todos os materiais investigados, uma característica decorrente da maior temperatura de calcinação. Vale a pena antecipar a informação de que esse material não é completamente denso, ele possui porosidade. Esse fato é demonstrado nos estudos por microscopia eletrônica de varredura e por adsorção/dessorção de nitrogênio.

Como mencionado no início desta seção, a quantidade de amostra na imagem *TEM* da amostra 75LSC_1000* é muito pequena, o que dificulta extrair informações a respeito do material. Tendo isso em mente, atribui-se ao material porosidade entre partículas. Com tamanho de poros inferior a 1 μm (fig. 5.4.3, à direita).

As mesmas observações tomadas para a amostra 75LSC_1000* são válidas para a amostra 75LSCM33_1000. Com a diferença de que as pouquíssimas partículas presentes na imagem das amostras 75LSCM33_1000 são menores do que as partículas da amostra só com Cr no sítio B (fig. 5.4.4, à direita).

A amostras 75LSCF50_1000 têm polidispersão no tamanho e forma das partículas. De modo geral, as partículas têm tamanho inferior a 1 μm . Além do que, têm regiões com certo grau de densificação e, concomitantemente, possuem porosidade entre partículas. Com poros de formato irregular e tamanho bem inferior a 1 μm (fig. 5.4.5, à direita).

O material 33LSCM33_1000 tem porosidade entre partículas, também com poros de tamanho inferior a 1 μm (fig. 5.4.6, à direita).

Diante dos cuidados tomados e informações obtidas é apresentado um estudo preliminar (uma visão geral) a respeito da microestrutura e porosidade entre partículas das amostras investigadas. De modo geral, os materiais investigados apresentam polidispersão no tamanho e forma das partículas, poros entre as partículas e regiões mais densificadas. O tamanho das partículas e desses poros é inferior a 1 μm . Com exceção do material calcinado a 1300 °C, a maior temperatura de calcinação, que induz a formação de uma grande densificação no material, sendo este material o mais densificado entre todas os materiais investigados.

Figura 5.4.1 – Imagens nas escalas de 1 μm (imagens na parte superior) e de 100 nm (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCM50_800 (à direita).

Figura 5.4.2 – Imagens nas escalas de 1 μm (imagens na parte superior) e de 100 nm (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCM50_1300 (à direita).

Figura 5.4.3 – Imagens nas escalas de 1 μm (imagens na parte superior) e de 100 nm (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSC_1000* (à direita).

Figura 5.4.4 – Imagens nas escalas de 1 μm (imagens na parte superior) e de 100 nm (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCM33_1000 (à direita).

Figura 5.4.5 – Imagens nas escalas de 1 μm (imagens na parte superior) e de 100 nm (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCF50_1000 (à direita).

Figura 5.4.6 – Imagens nas escalas de 1 μm (imagens na parte superior) e de 100 nm (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 33LSCM33_1000 (à direita).

5.5 - Caracterização dos materiais por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Nesta seção são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras na forma de pó e calcinadas. As informações expostas são obtidas, principalmente, por simples inspeção visual das micrografias. São avaliados, sobretudo, o tamanho e a forma das partículas e a presença de porosidade entre as partículas, avaliações realizadas em escala microscópica. Dessa forma, é difícil avaliar a porosidade nas partículas como no estudo por NAI. Os tamanhos médio, máximo e mínimo das partículas são calculados segundo as informações descritas na metodologia e são expostos os histogramas do tamanho das partículas. Essas informações quantitativas são usadas, acima de tudo, para ratificar as informações qualitativas logradas pela inspeção visual. Vale a pena lembrar que as informações oriundas de SEM são informações locais.

Por inspeção visual das imagens de SEM da amostra 75LSCM50_800 (fig. 5.5.1, à direita), observa-se que a amostra tem partículas de vários tamanhos e formas. As partículas maiores apresentam uma forma mais alongada, enquanto que, as menores, uma forma mais arredondada e as partículas de tamanho intermediário são multifacetadas. Dentre as intermediárias, há algumas partículas maiores com a forma similar à de um prisma hexagonal e, algumas menores com o formato parecido ao de um paralelepípedo retangular. Nota-se que o tamanho médio das partículas dessa amostra é inferior a $1\mu\text{m}$, sendo de $0,5 \pm 0,3\mu\text{m}$. Esse material também apresenta porosidade entre as partículas, sendo que essa porosidade tem formato irregular e tamanho médio de poros inferior a $1\mu\text{m}$ e superior a 100 nm ($0,1\mu\text{m}$).

A amostra 75LSCM50_1000 tem polidispersão na forma e tamanho de partículas. As partículas menores com tamanho próximo de $0,2\mu\text{m}$ e com formato mais arredondado; e as maiores, com tamanho em torno de $0,8\mu\text{m}$, com formato mais alongado e irregular e em menor quantidade. As partículas maiores não são facetadas como no caso da amostra anterior e algumas dessas partículas possuem formato de uma estrela de três pontas. As extremidades dessas estrelas têm partículas menores arredondadas que se conectam entre si por uma espécie de “pescoço”. O tamanho médio das partículas dessa amostra é inferior a $1\mu\text{m}$, com tamanho médio calculado de $4,0 \pm 0,2\mu\text{m}$. Esse tamanho é discretamente menor do que da amostra calcinada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse material, bem como o anterior, apresenta porosidade de formato irregular entre as partículas e com tamanho de poros inferior a $1\mu\text{m}$ e superior a 100 nm (fig. 5.5.1).

Figura 5.5.1 – Imagens ampliadas 10.000 (imagens na parte superior) e 30.000 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCM50_800 (à direita).

A amostra calcinada a maior temperatura (75LSCM50_1300) tem poucas partículas nas micrografias (fig. 5.5.2, à direita). Essas partículas são grandes, com tamanho médio calculado de $1,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$. Essas partículas são bem maiores e com grande discrepância nos tamanhos se comparados aos tamanhos das partículas anteriores. As partículas dessa amostra são alongadas, formadas por superfícies curvas e com limites entre as partículas bem definidos, e, de modo geral, não são facetadas. Essas superfícies curvas são lisas sendo formadas em camadas, com um perfil em espécie de “degraus”. A fronteira entre as partículas é larga, bem definida e visível. As partículas estão conectadas umas às outras por “pescoços” cujo tamanho é bem próximo do tamanho das próprias partículas. Além do que, verifica-se que o material possui pouquíssima porosidade interpartículas. Essa porosidade tem formato irregular e sua quantidade é muitíssimo menor se comparado ao das amostras já analisadas. Essa porosidade é tão pequena, praticamente desprezível, que o material tem uma grande área com partículas sem porosidade interpartículas. As únicas partículas facetadas são as mais afastadas da região de maior densificação, sendo que nessa região, as partículas apresentam superfícies mais encurvadas.

Todas as características mencionadas a respeito do material são evidências de que ele é bem densificado e, claramente, é mais densificado que as amostras anteriores. Apesar disso, ele não é um material completamente denso. Ele possui porosidade, apesar de pouca.

Em outras palavras, a elevação da temperatura de calcinação promove um grande aumento no tamanho das partículas e uma grande redução na porosidade interpartículas das amostras com composição química 75LSCM50, ou seja, essa elevação da temperatura promove uma maior densificação do material.

Figura 5.5.2 – Imagens ampliadas 10.000 (imagens na parte superior) e 30.000 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCM50_1300 (à direita).

As amostras com somente Cr no sítio B da estrutura perovskita (75LSC_1000*) também têm partículas de diferentes tamanhos e formas. As partículas menores são mais arredondadas e as maiores são mais alongadas ou em forma de estrela de três pontas (fig. 5.5.3, à direita). O tamanho médio dessas partículas é de $0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Isto é, elas são maiores do que as partículas da amostra 75LSCM50_1000, sendo que as partículas maiores da amostra só com Cr têm tamanho superior se comparado ao das partículas maiores da amostra 75LSCM50_1000. Além da diferença de tamanho, as partículas menores são menos conectadas a outras partículas no material 75LSC_1000* se comparada à morfologia da amostra 75LSCM50_1000. Sendo que as partículas com forma de estrela de três pontas são

mais evidentes na amostra só com Cr. A amostra 75LSC_1000* tem porosidade entre as partículas, com poros de formato irregular e, de modo geral, têm tamanho inferior a 1 μm .

Figura 5.5.3 – Imagens ampliadas 10.000 (imagens na parte superior) e 30.000 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSC_1000* (à direita).

O material 75LSCM33_1000 (fig. 5.5.4, à direita) tem partículas menores com o formato mais arredondado e partículas maiores com superfícies planas multifacetadas. Algumas dessas partículas facetadas têm formato similar ao de um prisma hexagonal. Algumas das partículas facetadas possuem superfícies lisas e outras têm superfícies com irregularidades, com protuberâncias. As partículas desse material têm tamanho médio de $0,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$, o que significa que são maiores que as partículas da amostra 75LSCM50_1000.

A amostra 75LSCF50_1000 tem polidispersão no tamanho e na forma das partículas (fig. 5.5.5, à direita). Por inspeção visual, se observa que a maioria das partículas têm tamanho inferior a 1 μm . O tamanho médio dessas partículas é de $0,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$, o mesmo tamanho encontrado na amostra 75LSCM50_1000. Além do que, dentre as partículas maiores, tem-se algumas facetadas com superfícies lisas e outras com presença de irregularidades na superfície, com protuberâncias. Tanto a amostra 75LSCF50_1000 quanto a amostra

75LSCM33_1000 possuem porosidade entre as partículas, esses poros têm formato irregular e são macroporos.

Figura 5.5.4 – Imagens ampliadas 10.000 (imagens na parte superior) e 30.000 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCM33_1000 (à direita).

Figura 5.5.5 – Imagens ampliadas 10.000 (imagens na parte superior) e 30.000 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 75LSCF50_1000 (à direita).

A amostra 33LSCM33_1000 tem uma larga distribuição no tamanho das partículas (larga dispersão). Observa-se que ela tem algumas partículas maiores em 1 μm e muitas partículas bem menores que 1 μm (fig. 5.5.6, à direita). O tamanho médio dessas partículas é de $0,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Esse tamanho é maior que da amostra 75LSCM50_1000, porém bem menor do que da amostra 75LSCM50_1300. As partículas maiores são multifacetadas com formas de prisma hexagonal e paralelepípedo retangular. As partículas menores estão distribuídas sobre a superfície das partículas maiores. Dessa forma, algumas partículas maiores apresentam superfícies bem irregulares, não lisas. Sendo essa amostra a que apresenta maior área superficial coberta por irregularidades entre as amostras investigadas.

Dessa forma, as partículas da amostra 33LSCM33_1000 são maiores, mais facetadas e com maior irregularidade sobre a superfície se comparada às partículas do material 75LSCM50_1000. Além disso, a amostra 33LSCM33_1000 possui uma densificação maior que as amostras calcinadas a 1000 °C. Mais uma vez, é observada a presença de porosidade interpartículas, com poros com formato irregular e, de modo geral, menores que 1 μm .

Figura 5.5.6 – Imagens ampliadas 10.000 (imagens na parte superior) e 30.000 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000 (à esquerda) e 33LSCM33_1000 (à direita).

Os tamanhos médio, máximo e mínimo das partículas estão resumidos na tabela 5.5.1. De modo geral, as amostras possuem porosidade interpartículas, polidispersão no tamanho e na forma das partículas e a maioria das partículas têm tamanho inferior a 1 μm , com exceção da amostra 75LSCM50_1300.

As amostras 75LSCM50_800, 75LSCM33_1000, 75LSCF50_1000 e 33LSCM33_1000 possuem partículas em que é possível apreciar de forma clara o multifacetamento de suas superfícies. Observam-se formas similares a prismas hexagonais e/ou paralelepípedos retangulares. Entre essas amostras, as calcinadas a 1000 °C apresentam regiões em que se notam irregularidades sobre a superfície de certas partículas, sendo a amostra 33LSCM33_1000 a que demonstra ter a maior área coberta por essas irregularidades.

As amostras 75LSCM50_1000 e 75LSC_1000* apresentam, de forma notável, certas partículas com formato de estrela de três pontas.

A amostra 75LSCM50_1000 e a amostra 75LSCF50_1000 possuem os menores tamanhos médios de partículas (0,4 μm). Em contrapartida, as amostras 33LSCM33_1000 e 75LSCM50_1300 são as que apresentam os maiores tamanhos médios de partículas: 0,7 e 1,9 μm , nessa ordem. Sendo, essas amostras as que apresentam maior densificação. E, sem sombra de dúvida, a amostra calcinada a 1300 °C é a que possui maior tamanho de partículas e menor porosidade interpartículas. Dessa forma, a maior temperatura de calcinação promove a maior densificação do material. Nota-se que para as amostras com 75% mol de La e calcinadas a 1000 °C, o ato de dopar o sítio B reduz o tamanho das partículas maiores.

Tabela 5.5.1 – Tamanho médio, máximo e mínimo das partículas, resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Amostras	Tamanho das Partículas		
	$\bar{D}_p$ (μm)	$D_{p,m\acute{a}x}$ (μm)	$D_{p,min}$ (μm)
75LSCM50_800	0,5 $\pm$ 0,3	1,2	0,1
75LSCM50_1000	0,4 $\pm$ 0,2	1,7	0,1
75LSCM50_1300	1,9 $\pm$ 0,8	3,6	0,4
75LSC_1000*	0,6 $\pm$ 0,4	2,5	0,2
75LSCM33_1000	0,6 $\pm$ 0,3	1,7	0,1
75LSCF50_1000	0,4 $\pm$ 0,2	1,6	0,1
33LSCM33_1000	0,7 $\pm$ 0,5	3,7	0,1

5.6 - Caracterização das células simétricas por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Nesta parte do trabalho é realizada pela primeira vez a caracterização das células simétricas. Bem como, a caracterização dos materiais da tese usados na confecção dessas células. Esses materiais não estão mais na forma de pó. São elementos que constituem as pastilhas (as células simétricas).

De modo geral, essas pastilhas são compostas de quatro partes (ou camadas). A primeira parte é representada pelo eletrólito. Acima dele, tem-se a capa porosa. Depois, tem-se o eletrodo propriamente dito e, por fim, o coletor de corrente (fig. 5.6.1). Sendo que algumas células simétricas são fabricadas sem capa porosa. O eletrólito e a capa porosa são constituídos do mesmo composto químico, YSZ ($ZrO_2 - 8\% \text{ mol } Y_2O_3$, TOSH). No caso do eletrólito, o composto está densificado e, no outro caso, poroso. O eletrodo é constituído de um dos materiais da tese, ao passo que, o coletor de corrente é feito de Pt metálica.

Figura 5.6.1 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do material em forma de pastilha. Elementos que constituem a célula simétrica.

Por meio deste estudo, busca-se verificar a densificação do eletrólito, a existência de macroporos no eletrodo, assim como, determinar a espessura da capa porosa e do eletrodo. E, principalmente, busca-se verificar a existência de adesão ou delaminação entre as partes da célula (despregamento entre as camadas), em especial, entre o eletrodo e a capa porosa ou eletrodo e eletrólito.

Para tal finalidade, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) dos materiais na forma de pastilha após serem submetidas a medição de impedância eletroquímica em atmosfera de catodo (ar) e de anodo (7% de H_2).

As pastilhas são produzidas de forma totalmente artesanal e são submetidas a diferentes processamentos. Sendo que parte dos processamentos e elementos da célula são identificados a direita da barra inclinada no código de identificação das amostras. Em que “L” indica que a pastilha do eletrólito é lixada antes de ser submetida a sinterização, o número representa a temperatura de fixação ($^{\circ}C$) entre o eletrodo e a capa porosa ou entre eletrodo e o eletrólito, dependendo se a célula é fabricada com ou sem capa porosa, respectivamente. O código “CP” indica a utilização de uma capa porosa entre o eletrólito e o eletrodo.

As imagens de *SEM* são obtidas a partir da seção transversal das pastilhas. Em que esse corte transversal é alcançado pela ruptura das pastilhas com o auxílio de um pistilo e almofariz. Em outras palavras, esse procedimento é totalmente artesanal, o que pode provocar alterações e danos as pastilhas.

Não é possível realizar a identificação dos materiais por caracterização química das camadas que constituem cada pastilha. Diante dessa dificuldade, busca-se identificar as partes da célula, principalmente a capa porosa e o eletrodo, por meio das características microestruturais e de porosidade dos materiais que formam cada parte. Por exemplo (fig. 5.6.1), o eletrólito é totalmente densificado e não tem brilho, em contrapartida, observa-se o contorno de grão e um brilho característico no coletor de corrente. Bem como, a capa porosa e o eletrodo são bem porosos. Em que, nesse caso, as partículas e poros da capa são menores se comparados aos do eletrodo. Todavia, na maioria dos casos, não é possível realizar de forma segura a distinção entre a capa porosa e o eletrodo. Nesses casos, é realizado a medição da espessura da camada porosa total, que em tese, deveria ser constituída pela capa e pelo eletrodo. Nos casos que não é utilizada a capa porosa durante a confecção da célula, tem-se que a camada porosa total é o próprio eletrodo.

Na pastilha 75LSCM50_800/L900CP (fig. 5.6.2, à esquerda), observa-se os quatro elementos da célula. Tem-se o eletrólito totalmente denso e com ranhuras na superfície devido

ao procedimento de lixar a pastilha verde. A capa porosa possui partículas e poros menores que do eletrodo. Devido a essas características, tem-se que a capa é bem definida. Em que suas fronteiras com o eletrodo e com o eletrólito são bem claras e de fácil visualização, o que permite o cálculo de sua espessura. As espessuras média, máxima e mínima são de 16 ± 2 , 19 e 12 μm , nessa ordem. Nota-se que a fixação da capa porosa sobre a superfície do eletrólito é alcançada.

Como mencionado, o eletrodo tem partículas e poros maiores que os da capa porosa. Seus poros entre os aglomerados de partículas possuem polidispersão tanto na forma como no tamanho. Sendo que há poros com tamanhos superiores a 50 nm, ou seja, existe macroporos interaglomerados de partículas. As fronteiras do eletrodo também são bem definidas, em que se observa a camada do coletor de corrente com seu brilho característico acima do eletrodo. Dessa forma é possível calcular as espessuras média, máxima e mínima do eletrodo que são, nessa ordem, 27 ± 3 , 34 e 20 μm . Sendo assim, a espessura do eletrodo é maior que da capa porosa, quase o dobro. Além do que, nota-se uma adequada fixação entre o eletrodo e a capa.

Por fim, ao analisar todas as partes porosas da pastilha, tem-se que as espessuras média, máxima e mínima da camada porosa total (capa porosa + eletrodo) são de 43 ± 3 , 48 e 37 μm , respectivamente. Em outras palavras, a espessura da camada porosa total é compatível com a soma das espessuras da capa e do eletrodo.

No caso da pastilha 75LSCM50_1000/L1000CP não se observa de forma inequívoca as quatro partes da célula (fig.5.6.2, à direita). Porém, nota-se o eletrólito com ranhuras na superfície e densificado.

Devido à dificuldade em identificar a capa porosa e/ou o eletrodo, analisa-se a camada porosa total. Ela possui partículas e poros maiores do que a pastilha anterior. Seus poros também têm diferentes formas e tamanhos e há macroporos interaglomerados de partículas. A espessura média dessa camada é de 29 ± 9 μm , com a espessura máxima de 46 μm e a mínima de 14 μm . Dessa forma, a espessura dessa camada é menor e menos uniforme que se confrontado a pastilha anterior. A menor espessura da camada porosa pode ser oriunda, exclusivamente, da ruptura da pastilha, tendo em mente, que ao colidir com o pistilo na célula, o choque pode danificar a pastilha. Ou, isso pode ser um indicativo que não há uma adequada adesão entre a capa porosa e o eletrodo. E, assim, ao promover a ruptura da pastilha, há uma fácil delaminação entre os elementos porosos da célula.

Figura 5.6.2 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_800/L900CP (à esquerda) e 75LSCM50_1000/L1000CP (à direita).

A pastilha 75LSCM50_1000/L1000 (fig. 5.6.3, à direita), que não possui capa porosa, tem um eletrólito densificado e com rugosidade na superfície; e um eletrodo poroso em que se verifica macroporos interaglomerados de partículas. A espessura média do eletrodo é de $43 \pm 5 \mu\text{m}$, com espessuras máximas e mínimas de 52 e $32 \mu\text{m}$, reciprocamente. Como nesse caso, o eletrodo é a própria camada porosa total, tem-se que sua espessura é maior e mais uniforme (mais regular) que seu equivalente com capa porosa. Além disso, essa espessura é igual ao da camada total da pastilha 75LSCM50_800/L900CP. Sendo que a espessura do eletrodo daquela pastilha é maior do que desta. Além disso, observa-se uma adequada fixação entre eletrodo e eletrólito.

Figura 5.6.3 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 75LSCM50_1000/L1000 (à direita).

Não se observa de forma clara os quatro elementos da célula na pastilha 75LSCM50_1300/L13000CP (fig. 5.6.4, à direita). Dessa forma, não há distinção entre capa porosa e eletrodo e, assim, se analisa a camada porosa total. Essa camada apresenta polidispersão na forma e no tamanho das partículas e dos poros, de tal forma, que se nota a presença de macroporos. A espessura média da camada é de $45 \pm 2 \mu\text{m}$, com espessuras máxima ($E_{\text{máx}}$) de 47 e mínima ($E_{\text{mín}}$) de 38 μm . A espessura média é compatível ao das pastilhas 75LSCM50_800/L900CP e 75LSCM50_1000/L1000. Além disso, nota-se que o eletrólito é totalmente densificado e que não há ranhuras perceptíveis sobre sua superfície e que a fronteira entre o eletrólito e a camada porosa é mais densificada nesse caso se

comparado aos casos anteriores. Uma consequência da maior temperatura de fixação (1300 °C).

Figura 5.6.4 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 75LSCM50_1300/L1300CP (à direita).

O eletrólito da pastilha 75LSC_1000*/L1100CP (fig. 5.6.5, à direita) está densificado e apresenta rugosidade na sua superfície. Os demais elementos da célula não são observados de forma explícita, assim, se avalia a camada porosa total. Essa camada conta com diversidade nas formas e nos tamanhos de partículas e poros e se nota a presença de macroporos. A espessura média da camada é de $22 \pm 5 \mu\text{m}$ ($E_{\text{máx}} = 28 \mu\text{m}$ e $E_{\text{mín}} = 12 \mu\text{m}$), sendo a camada porosa total de menor espessura. Essa espessura é praticamente a metade da

espessura da camada das pastilhas 75LSCM50_800/L900CP e 75LSCM50_1300/L1300CP. Esse valor de espessura é mais próximo da espessura encontrada na pastilha 75LSCM50_1000/L1000CP. E, dessa forma, essa menor espessura da parte porosa pode ser oriunda da ruptura da pastilha ou da inadequada fixação entre a capa porosa e o eletrodo. Todavia, a segunda hipótese figura-se ser mais assertiva na pastilha em estudo, pois sua camada porosa tem uma espessura mais uniforme e uma fronteira superior delimitada por uma superfície praticamente plana, inclinada e decrescente. Essas características reforçam a hipótese de delaminação entre o eletrodo e a capa porosa. Tendo isso em mente, existe evidências de que a camada porosa total é constituída predominantemente ou exclusivamente de capa porosa.

Figura 5.6.5 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 75LSC_1000*/L1100CP (à direita).

A pastilha 75LSCM33_1000/L1100CP (fig. 5.6.6, à direita) possui um eletrólito densificado, porém não é evidente a presença de ranhuras na superfície. Nesse caso, não é possível distinguir a capa porosa do eletrodo. Sendo assim, tem-se uma camada porosa total com polidispersão na morfologia e na dimensão das partículas e dos poros e, novamente, se nota a presença de macroporos interaglomerados de partículas. A camada total tem espessura média, máxima e mínima de 23 ± 2 , 26 e 19 μm , nessa ordem. É a pastilha que apresenta a menor diferença entre a máxima e a mínima espessura. A espessura de sua camada total é similar ao da pastilha 75LSC_1000*/L1100CP, consequentemente, tem-se indícios de inadequada fixação entre a capa porosa e o eletrodo.

Figura 5.6.6 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 75LSCM33_1000/L1100CP (à direita).

Mais uma vez, o eletrólito da pastilha se mostra densificada e com ranhuras na superfície (pastilha 75LSCF50_1000/L1200CP; fig. 5.6.7, à direita). Também é possível distinguir com certa segurança a capa porosa do eletrodo e vice e versa. Tem-se uma capa com partículas e poros menores que do eletrodo. Todavia, a camada porosa total tem característica peculiar. Essa peculiaridade advém de fato de os elementos porosos não estarem empilhados um sobre o outro como no caso da pastilha 75LSCM50_800/L900CP. Observa-se que o eletrodo está em certas regiões em contato com o eletrólito e em outras, em contato com a capa porosa. Com o eletrodo e a capa porosa se intercalando sobre a superfície do eletrólito. Dessa forma, a camada sobre a superfície do eletrólito parece ser bem mais complexa, pois, além do que foi mencionado, nota-se uma grande quantidade de material ao fundo da imagem de *SEM* (além do primeiro plano da imagem).

Figura 5.6.7 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 75LSCF50_1000/L1200CP (à direita).

Devido ao exposto, é apenas calculada a espessura da camada porosa total no primeiro plano da imagem. A espessura média da camada porosa é de $43 \pm 9 \mu\text{m}$ ($E_{\text{máx}} = 64 \mu\text{m}$ e $E_{\text{mín}} = 27 \mu\text{m}$). Essa espessura é similar ao das pastilhas 75LSCM50_800/L900CP, 75LSCM50_1000/L1000 e 75LSCM50_1300/L1300CP. E, apesar dessa similaridade, as características da camada porosa da pastilha avaliada são distintas das pastilhas citadas.

A pastilha 33LSCM33_1000/L1100CP (fig. 5.6.8, à direita) possui eletrólito densificado, porém não é evidente a presença de ranhuras sobre sua superfície. Ademais, a diferença entre a capa porosa e o eletrodo não é observada ao levar em conta aspectos da microestrutura e da porosidade dos materiais que constituem esses elementos. Entretanto, existe uma linha horizontal que divide a camada porosa em duas partes. Essa linha assume aspectos de uma fronteira entre a capa porosa e o eletrodo. Apesar de não haver distinção entre os elementos porosos da camada a partir de aspectos microestruturais, assume-se a existência dessa linha divisória, que delimita as regiões do eletrodo e da capa. A partir dessa ideia, segue que as espessuras médias da capa porosa e do eletrodo são de 56 ± 4 e $54 \pm 5 \mu\text{m}$, respectivamente. Em outras palavras, supostamente a camada porosa total é dividida igualmente entre a capa e o eletrodo.

Independentemente de ser ou não ser possível fazer a distinção dos elementos porosos da camada total, tem-se que essa camada possui polidispersão na morfologia e na dimensão das partículas e dos poros e que se observa a presença de macroporos interaglomerados de partículas. Inclusive, se destaca a larga espessura dessa camada. Sua espessura média é de $110 \pm 8 \mu\text{m}$, bem maior que a espessura das demais pastilhas. De fato, essa espessura é maior que o dobro da espessura média da camada total das células 75LSCM50_800/L900CP, 75LSCM50_1000/L1000, 75LSCM50_1300/L1300CP e 75LSCF50_1000/L1200CP. Sendo assim, a camada total da pastilha 33LSCM33_1000/L1100CP é, de longe, a mais espessa dentre todas as avaliadas. Ademais, ao considerar a distinção entre a capa e o eletrodo, tem-se que a soma das espessuras desses elementos é compatível com a espessura da camada porosa total. O mais importante, é que se observa adequada fixação entre o eletrólito e a camada total e, hipoteticamente, entre a capa porosa e o eletrodo.

Por fim, tem-se a pastilha 33LSCM33_1000/L1100 (fig. 5.6.9, à direita) que não contém capa porosa na sua confecção. Como em todos os casos anteriores, essa pastilha tem o eletrólito densificado. Além disso, nota-se rugosidade sobre a superfície do elemento denso.

Nesse caso, como não há capa porosa, a camada porosa total é o próprio eletrodo. Dessa forma, observa-se mais uma vez a diversidade na forma e no tamanho das partículas e

dos poros da camada. Inclusive com a presença de macroporos interaglomerados de partículas.

Figura 5.6.8 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 33LSCM33_1000/L1100CP (à direita).

A espessura média da camada é de $29 \pm 2 \mu\text{m}$ ($E_{\text{máx}} = 32 \mu\text{m}$ e $E_{\text{mín}} = 22 \mu\text{m}$). Sendo essa espessura bem menor que do material 33LSCM33_1000/L1100CP (quase 1/4 da espessura). Além do que, essa espessura é menor se comparada à espessura da outra pastilha confeccionada sem capa porosa (75LSCM50_1000/L1000). O mais importante é que se observa apropriada adesão entre o eletrólito e o eletrodo da pastilha avaliada.

Os valores das espessuras média ($\bar{E}$), máxima ($E_{\text{máx}}$) e mínima ($E_{\text{mín}}$) dos elementos porosos das pastilhas estão resumidos na tabela 5.6.1.

Figura 5.6.9 – Imagens ampliadas 600 (imagens na parte superior) e 2.500 vezes (imagens na parte inferior). Imagens das amostras 75LSCM50_1000/L1000CP (à esquerda) e 33LSCM33_1000/L1100 (à direita).

De modo geral, as pastilhas apresentam eletrólito densificado e camada porosa total com polidispersão na morfologia e na métrica das partículas e dos poros, e que se observa a presença de macroporos interaglomerados de partículas.

Ao levar em conta as pastilhas confeccionadas com capa porosa, nota-se que a espessura média da camada porosa total pode ser utilizada como critério para dividi-las em três grupos. O primeiro grupo, de espessura menor ($22 \leq \bar{E} \leq 29\mu\text{m}$) tem três pastilhas, a

saber: 75LSCM50_1000/L1000CP, 75LSC_1000*/L1100CP e 75LSCM33_1000/L1100CP. As pastilhas desse grupo possuem indicativos de inadequada fixação entre a capa porosa e o eletrodo, principalmente, as pastilhas 75LSC_1000*/L1100CP (menor espessura) e 75LSCM33_1000/L1100CP. Pois, nesses casos, é muito pouco provável que a simples colisão entre o pistilo e a pastilha gera-se danos na pastilha de tal forma que produzisse camadas porosas de mesma espessura, com a parte superior da camada bem plana, definida e lisa.

Tabela 5.6.1 – Espessura média ($\bar{E}$), máxima ($E_{m\acute{a}x}$) e mínima ($E_{m\acute{i}n}$) da capa porosa, eletrodo e camada porosa total. Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Pastilha	Capa Porosa			Eletrodo			Camada Porosa Total		
	$\bar{E}$ (μm)	$E_{m\acute{a}x}$ (μm)	$E_{m\acute{i}n}$ (μm)	$\bar{E}$ (μm)	$E_{m\acute{a}x}$ (μm)	$E_{m\acute{i}n}$ (μm)	$\bar{E}$ (μm)	$E_{m\acute{a}x}$ (μm)	$E_{m\acute{i}n}$ (μm)
75LSCM50_800/ L900CP	16 ± 2	19	12	27 ± 3	34	20	43 ± 3	48	37
75LSCM50_1000/ L1000CP	-----	-----	-----	-----	-----	-----	29 ± 9	46	14
75LSCM50_1000/ L1000	N	N	N	43 ± 5	52	32	43 ± 5	52	32
75LSCM50_1300/ L1300CP	-----	-----	-----	-----	-----	-----	45 ± 2	47	38
75LSC_1000*/ L1100CP	-----	-----	-----	-----	-----	-----	22 ± 5	28	12
75LSCM33_1000/ L1100CP	-----	-----	-----	-----	-----	-----	23 ± 2	26	19
75LSCF50_1000/ L1200CP	-----	-----	-----	-----	-----	-----	43 ± 9	64	27
33LSCM33_1000/ L1100CP	56 ± 4	64	48	54 ± 5	66	39	110 ± 8	124	89
33LSCM33_1000/ L1100	N	N	N	29 ± 2	32	22	29 ± 2	32	22

O segundo grupo, de espessura média próxima de 44 μm (espessura intermediária) também tem três pastilhas: 75LSCM50_800/L900CP, 75LSCM50_1300/L1300CP e 75LSCF50_1000/L1200CP. Esse grupo é o que possui as pastilhas com características mais antagônicas. Ele possui as pastilhas com menor e maior temperatura de fixação entre a capa

porosa e o eletrodo e é o único com uma pastilha que tem o eletrodo feito de material com Fe no sítio B. Além do mais, tem uma pastilha em que é nítida a distinção entre os quatro elementos da célula, sendo esses elementos empilhados um sobre o outro (75LSCM50_800/L900CP). Em oposição, tem uma pastilha em que não é possível distinguir seus elementos porosos e que possui certa densificação na fronteira eletrólito-camada porosa total (75LSCM50_1300/L1300CP). Para completar, há uma pastilha em que é possível identificar os elementos porosos, porém não é claro o empilhamento desses elementos. De fato, esses elementos parecem intercalados sobre a superfície do eletrólito (75LSCF50_1000/L1200CP).

Por último, tem-se o grupo com uma única pastilha (33LSCM33_1000/L1100CP) cuja a espessura média da camada porosa total é de 110 µm. Sendo esse valor, o maior obtido.

Observa-se certa diversidade nas características das pastilhas avaliadas. Dessa forma, deve-se buscar técnicas menos artesanais e mais sistemáticas para produzir essas células, e também para fazer o corte transversal das mesmas.

O resultado desta análise qualitativa da morfologia das amostras será útil na avaliação do desempenho destas células, avaliadas por espectroscopia de impedância.

5.7 - Caracterização das células simétricas por espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*)

A técnica de espectroscopia de impedância é usada para caracterizar o comportamento eletroquímico das células simétricas tanto em atmosfera de anodo (7% H₂) como de catodo (ar).

Para tal, os gráficos de Nyquist e Bode gerados por *EIS* são ajustados a partir do modelo de circuito elétrico equivalente. Como os arcos do gráfico de Nyquist não são semi-círculos perfeitos, usa-se como elemento de circuito o elemento de fase constante (*CPE*), ao invés, do capacitor. A impedância do *CPE* é dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad (5.7.1).$$

Em que “j” é a unidade imaginária em notação eletroquímica, “ ω ” é a frequência angular de relaxação e “Q” é a admitância. Para “n” = 1, tem-se que o elemento de fase constante se comporta como um capacitor e “Q” é igual a capacitância (MORALES *et al*, 2008).

Dessa forma, a partir dos valores obtidos no ajuste, busca-se (1) avaliar a qualidade da fixação entre as partes que constituem a célula, (2) identificar e classificar os processos eletroquímicos presentes e, principalmente, (3) determinar os valores da resistência de área específica de polarização (*ASRp*).

A qualidade da fixação entre as partes da célula é avaliada a partir dos valores da resistência em série (*Rs*). A resistência em série é dada pelo valor da interseção da parte à esquerda do arco, que se manifesta em maiores frequências, com o eixo real (eixo *Z'*). De modo geral, quando não há problemas na célula e os eletrodos são condutores eletrônicos, essa resistência é associada a resistência elétrica somente do eletrólito. Dessa forma, quando se tem altos valores de *Rs*, toma-se como um indicativo de inadequada fixação entre os constituintes da célula (MORALES *et al*, 2008).

Nesta tese, a classificação dos processos eletroquímicos que se manifestam nas células é realizado partir dos valores da capacitância associada ao processo (tab. 5.7.1). No processo interface amostra-eletrodo, o termo eletrodo não se refere ao eletrodo da célula simétrica e sim ao eletrodo do equipamento de medida e assim o termo amostra se refere à célula simétrica. Entretanto, como mencionado, não se usa o elemento capacitor no modelo de ajuste. Neste caso, usa-se o elemento de fase constante. Assim, para se obter os valores da capacitância (*C_i*) é necessário calculá-los a partir da seguinte relação:

$$C_i = Q_i \left(\frac{1}{n_i} \right) R^{(1-n_i)/n_i} \quad (5.7.2).$$

Em que “R” é a resistência e “Q” e “n” são grandezas do elemento de fase constante (IRVINE *et al*, 1990; MORALES *et al*, 2008).

Tabela 5.7.1 – Classificação dos processos a partir da capacitância.

Processo	C (F)
Camada ativa/Capa superficial	$10^{-9} - 10^{-7}$
Interface amostra-eletrodo	$10^{-7} - 10^{-5}$
Reação eletroquímica	10^{-4}

Os valores da resistência de área específica de polarização ($ASRp$) são extremamente importantes, pois são obtidos a partir da resistência de polarização (R_p) que, por sua vez, advém da resistência dos processos eletrocatalíticos no eletrodo da célula simétrica. O cálculo da $ASRp$ é dado por:

$$ASRp = \frac{R_p A}{2} \quad (5.7.3).$$

Em que a resistência de polarização é normalizada pela área do eletrodo (A) e dividida por um fator 2, pois a célula simétrica é formada por dois eletrodos, um em cada lado da célula.

Foram confeccionadas 16 células para as medidas de impedância, a saber:

1. 3LSCM33_1000/900;	9. 75LSCM50_1400/L1300CP;
2. 33LSCM33_1000/L1000;	10. 75LSCM50_1000/L1000;
3. 33LSCM33_1000/L1100;	11. 75LSCM50_1000/L1000CP;
4. 33LSCM33_1000/L1100CP;	12. 75LSCM50_800/L900CP;
5. 33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP;	13. 75LSC_1000*/L1100CP;
6. 75LSCM50_1300/L1000;	14. 75LSCM33_1000/L1100CP;
7. 75LSCM50_1300/L1150;	15. 75LSCF50_1000/L1200;
8. 75LSCM50_1300/L1300CP;	16. 75LSCF50_1000/L1200CP.

Sendo que foi observado nas células 1, 6, 7 e 9 uma inapropriada adesão entre as partes da célula antes delas serem submetidas à medida de impedância. Primeiro, são apresentados os estudos de anodo e posteriormente os de catodo. Não serão mostrados os ajustes, devido ao grande número de gráficos que deveriam ser inseridos na tese, mas serão apresentados os valores de χ^2 .

TESTE DE ANODO (7% H₂)

A célula 75LSC_1000/L1100CP medida em 950 C° tem um único arco visível no gráfico de Nyquist, com o arco assimétrico. Isso evidencia que ele é oriundo de processos de multi-etapas. Dessa forma, usa-se três unidades em série de R-CPE em paralelo para representar o arco. Nos demais gráficos de Nyquist, nota-se o surgimento de um arco menor na região de maior frequência (fig. 5.7.1).

Em todas as temperaturas, tem-se a presença de dois tipos de processos: capa superficial e interface amostra-eletrodo. O processo de capa superficial se manifesta na região de maiores frequências ($f \approx 10^4$ e 10^5 Hz) e possui menor influência sobre a resistência de polarização. Em contrapartida, o processo interface amostra-eletrodo é o maior responsável pela resistência da célula (tab. 5.7.2).

Os valores da resistência de área específica de polarização ($ASRp$) possui um comportamento linear no gráfico do tipo Arrhenius (fig. 5.7.1 f). Todavia, os valores são bem altos. Em 950 °C, $ASRp$ é igual a 128 Ωcm^2 . Além disso, a resistência em série da célula também é bem alta (tab. 5.7.2). Por conseguinte, esses valores de R_s ($= R_1$) são possíveis evidências de que a fixação entre as partes da célula ocorreu de forma inadequada. Evidências de uma inadequada fixação também são observadas nas imagens de *SEM* da pastilha.

Figura 5.7.1 – Gráficos da 75LSC_1000/L1100CP em atmosfera de anodo.

Tabela 5.7.2 – Dados da 75LSC_1000*/L1100CP em atmosfera de anodo.

75LSC_1000*/L1100CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	469	635	977	4077
Q_1	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
n_1	0,72	0,74	0,73	0,54
f (Hz)	$1 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	620	1012	1697	676
Q_2	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
n_2	0,49	0,54	0,53	0,44
f (Hz)	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$
C_2 (F)	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial
R_4 (Ω)	45	160	273	71
Q_3	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
n_3	0,80	0,59	0,62	1,0
f (Hz)¹	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$
C_3 (F)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Capa superficial	Capa superficial	Capa superficial	Capa superficial
Chi^2	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
R_s (Ω)	118	146	206	272
R_p (Ω)	1133	1807	2946	4824
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	128	204	333	545

As medidas de impedância a 950 °C da célula 75LSCM50_800/L900CP em atmosfera de 7% H₂ não são reprodutíveis, por isso, são omitidas. No gráfico de Nyquist obtido a 900 °C observa-se três arcos visíveis, um bem definido em maior frequência e dois arcos com partes sobrepostas. Apesar da sobreposição, é possível visualizar um arco menor na região de menores frequências. Dessa forma, usa-se três unidades em série R-CPE em paralelo para representar a resistência de polarização. Para temperaturas inferiores a 900 °C não é possível visualizar o arco na região de menores frequências (fig. 5.7.2).

Para as temperaturas de 800 e 750 °C adicionou mais uma unidade R-CPE em paralelo no modelo de circuito elétrico equivalente para se otimizar o ajuste.

Em todos os ajustes se observa pelo menos um processo de interface amostra-eletrodo e um sem identificação. Para essa célula, o processo de interface amostra-eletrodo nunca é dominante e surge na região de maiores frequências ($f \approx 10^4$ Hz) qualquer que seja a

temperatura de medição. Além desses processos, observa-se o de reação eletroquímica em 850 e 800 °C. Nesses casos, esse processo é dominante. Nas demais temperaturas, o processo em identificação em maiores frequências é dominante, ou seja, é responsável pela maior resistência (tab. 5.7.3).

Os valores de χ^2 do ajuste do modelo de circuito elétrico equivalente são adequados, mostrando que o ajuste está otimizado. Entretanto os valores de $ASRp$ não conservam a relação de linearidade no gráfico tipo Arrhenius (fig. 5.7.2 f).

Figura 5.7.2 – Gráficos da 75LSCM50_800/L900CP em atmosfera de anodo.

O valor de $ASRp$ dessa célula a 900 °C é de 2,6 Ωcm^2 (tab. 5.7.3). Um valor bem inferior ao da célula anterior (204 Ωcm^2). O material calcinado a 800 °C usada na confecção dessa célula apresenta a estrutura porosa mais otimizada (maior S_{BET} , menores partículas) para a função de eletrodo da *SOFC*. Além disso, de acordo com as imagens de *SEM* da

pastilha, houve uma adequada fixação entre as partes da célula. Bem como, com a introdução de Mn no sítio B, o material passa a ter condução iônica, além da eletrônica. Todos esses fatores justificam um valor de ASR_p bem menor se comparado à amostra anterior.

Tabela 5.7.3 – Dados da 75LSCM50_800/L900CP em atmosfera de anodo.

75LSCM50_800/L900CP # Anodo (7% H ₂)				
	900 °C	850 °C	800 °C	750 °C
R_2 (Ω)	1,5	11,6	12,5	16,7
Q_1	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
n_1	1	0,85	0,88	0,97
f (Hz)	$3 \cdot 10^{-2}$	2	$6 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
C_1 (F)	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Classificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação
R_3 (Ω)	15,6	35,3	29,4	28,3
Q_2	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
n_2	0,53	0,58	0,61	0,75
f (Hz)	9	10	6	1
C_2 (F)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Classificação	Sem identificação	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Sem identificação
R_4 (Ω)	5,5	20,0	12,4	11,4
Q_3	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
n_3	0,83	0,82	0,86	0,79
f (Hz)	$7 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^1$
C_3 (F)	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Sem identificação
R_5 (Ω)	-----	-----	7,2	28,2
Q_4	-----	-----	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
n_4	-----	-----	1	0,79
f (Hz)	-----	-----	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
C_4 (F)	-----	-----	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Classificação	-----	-----	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
χ^2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	32,5	59,2	64,3	80,3
R_p (Ω)	22,6	66,9	61,4	84,6
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	2,6	7,6	6,9	9,6

O gráfico de Nyquist da célula 75LSCM50_1000/L1000 tem um perfil similar ao da célula anterior. Com a diferença de que o arco visível em menor frequência é maior relativo ao arco visível em maior frequência (fig. 5.7.3).

Em todas as temperaturas se observa pelo menos três processos: de interface amostra-eletrodo, de reação eletroquímica e um sem identificação. O de interface surge para valores maiores de frequências ($f \approx 10^{3-5}$ Hz) e sempre exerce uma menor influência sobre a resistência de polarização se comparado aos processos citados. O processo de reação eletroquímica se manifesta na região de frequências em torno de 10^1 Hz. O sem identificação está associado a frequências ainda menores ($1 < f < 5$ Hz). Esse processo é dominante, ou seja, exerce a maior contribuição sobre a R_p , com exceção da temperatura de 950°C em que a reação eletroquímica é dominante. No caso da temperatura de 850°C , ainda há mais um processo, o de capa superficial. Ele surge em altíssima frequência ($f \approx 10^6$ Hz) (tab. 5.7.4).

Figura 5.7.3 – Gráficos da 75LSCM50_1000/L1000 em atmosfera de anodo.

Os valores de $ASRp$ conservam o comportamento linear no gráfico de Arrhenius (fig. 5.7.3 f). Seu menor valor é de $3,58 \Omega\text{cm}^2$ (950°C), um valor bem menor que no caso da célula 75LSC_1000/L1100CP. Além disso, sua resistência em série é bem menor que o caso citado.

Esses valores indicam que há uma adequada fixação entre as partes que constituem a célula (tab. 5.7.4). Apesar da instabilidade da célula 75LSCM50_800/L900CP, os valores de ASRp são menores se comparados ao da célula 75LSCM50_1000/L1000.

Tabela 5.7.4 – Dados da 75LSCM50_1000/L1000 em atmosfera de anodo.

75LSCM50_1000/L1000 # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R₂ (Ω)	8,1	26,2	36,4	63,4
Q₁	1,7.10 ⁻²	2,5.10 ⁻³	2,2.10 ⁻³	2,2.10 ⁻³
n₁	0,84	0,81	0,90	0,92
f (Hz)	2	5	3	1
C₁	1,2.10 ⁻²	1,3.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³
Classificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação
R₃ (Ω)	12,8	17,5	35,9	60,3
Q₂	1,6.10 ⁻³	2,1.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³
n₂	0,89	0,66	0,66	0,70
f (Hz)	1.10 ¹	2.10 ¹	1.10 ¹	8
C₂	9,9.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻⁴
Classificação	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica
R₄ (Ω)	6,2	10,59	19,6	8,0
Q₃	2,1.10 ⁻³	9,2.10 ⁻⁶	5,3.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻⁴
n₃	0,69	0,70	0,75	0,67
f (Hz)	9.10 ¹	9.10 ⁴	3.10 ⁴	2.10 ³
C₃	3,0.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁻⁷	1,0.10 ⁻⁵
Classificação	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R₅ (Ω)	4,6	-----	1,9	32,7
Q₄	9,9.10 ⁻⁶	-----	6,8.10 ⁻⁸	2,5.10 ⁻⁶
n₄	0,71	-----	1,0	0,81
f (Hz)	2.10 ⁵	-----	1.10 ⁶	2.10 ⁴
C₄	1,7.10 ⁻⁷	-----	6,8.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁷
Classificação	Interface amostra-eletrodo	-----	Capa superficial	Interface amostra-eletrodo
Chi²	7,8.10 ⁻⁴	8,3.10 ⁻⁵	7,7.10 ⁻⁵	3,4.10 ⁻⁵
R_s (Ω)	7,8	10,4	13,4	23,4
R_p (Ω)	31,6	54,3	93,9	164,5
ASRp (Ω. cm²)	3,58	6,14	10,61	18,58

Não houve a medida de impedância da célula 75LSCM50_1000/L1000CP em 800 °C. Para as demais temperaturas, o perfil do gráfico de Nyquist é similar ao da pastilha anterior (fig. 5.7.4).

Figura 5.7.4 – Gráficos da 75LSCM50_1000/L1000CP em atmosfera de anodo.

Observa-se três tipos de processos nessa célula: de reação eletroquímica, de interface amostra-eletrodo e capa superficial. O processo de reação eletroquímica ocorre em baixíssimos valores de frequências ($f \leq 10$ Hz), sendo dominante nas temperaturas de 900 e 950 °C. O de interface se manifesta em frequências intermediárias ($f \approx 10^{1-4}$ Hz). Ao passo que, de capa superficial surge em altas frequências ($f \approx 10^{4-5}$ Hz). Em 850 °C, o processo de interface é dominante (tab. 5.7.5).

Os valores de $ASRp$ dessa célula conservam a relação de linearidade, todavia, seus valores são maiores se comparado aos das outras amostras com Mn no sítio B, também se observa altos valores para a resistência em série, maiores que da célula 75LSC_1000/L1100CP. Isso pode indicar inadequada fixação entre as partes da célula. Esse fato também é evidenciado nas imagens de *SEM* da pastilha.

Tabela 5.7.5 – Dados da 75LSCM50_1000/L1000CP em atmosfera de anodo.

75LSCM50_1000/L1000CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	119	176	258	-----
Q_1	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	-----
n_1	0,82	0,87	0,91	-----
f (Hz)	$1 \cdot 10^1$	5	3	-----
C_1 (F)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	-----
Classificação	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	-----
R_3 (Ω)	85	154	256	-----
Q_2	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-----
n_2	0,60	0,64	0,67	-----
f (Hz)	$8 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^1$	-----
C_2 (F)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	-----
R_4 (Ω)	52	122	130	-----
Q_3	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-----
n_3	0,66	0,64	0,59	-----
f (Hz)	$6 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	-----
C_3 (F)	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-----
Classificação	Capa superficial	Capa superficial	Interface amostra-eletrodo	-----
R_5 (Ω)	35	72	260	-----
Q_4	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-----
n_4	1,0	0,93	0,75	-----
f (Hz)	$3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	-----
C_4 (F)	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	-----
Classificação	Capa superficial	Capa superficial	Capa superficial	-----
Chi^2	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	-----
R_s (Ω)	146	185	239	-----
R_p (Ω)	291	524	904	-----
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	32,90	59,18	102,2	-----

O perfil do gráfico de Nyquist a 950 °C da célula 75LSCM50_1300/L1300CP é similar aos das células anteriores em que se usa material com Mn. Entretanto, há diferença entre os perfis dessas células para temperaturas inferiores. No caso da célula aqui investigada, o arco à esquerda aumenta em relação ao arco à direita à medida que se reduz a temperatura. Até um ponto, em que se observa de forma clara que o arco à esquerda é maior que o da direita (800 °C) (fig. 5.7.5).

Figura 5.7.5 – Gráficos da 75LSCM50_1300/L1300CP em atmosfera de anodo.

Em todos os ajustes se observa pelo menos tipos dois processos: o de interface amostra-eletrodo ($f \approx 10^{2-4}$ Hz) e um sem identificação ($f \leq 6$ Hz). O processo sem identificação é dominante somente em 950 °C, para demais temperaturas, o de interface predomina. Para as temperaturas de 900 e 800 °C, também surge o processo de reação eletroquímica no domínio de frequência de $f \approx 10^1$ Hz (tab. 5.7.6).

Observa-se que o valor da R_s da célula analisada é relativamente baixo em 950 °C (8,7 Ω). Isso indica que essa resistência se deve principalmente ao eletrólito e que há uma adequada fixação entre as partes da célula. Este fato é ratificado pelas imagens de *SEM* da pastilha. Além disso, nota-se que os valores de $ASRp$ conservam a linearidade no gráfico de Arrhenius (fig. 5.7.5 f). Sendo que seus valores são de 4,77 e 8,36 Ωcm^2 em 950 e 900 °C,

nessa ordem (tab. 5.7.6). Dessa forma a célula 75LSCM50_1300/C1300CP apresenta os maiores valores de ASR_p entre as células com eletrodo de composição 75LSCM50.

Tabela 5.7.6 - Dados da 75LSCM50_1300/L1300CP obtidos em atmosfera de anodo.

75LSCM50_1300/L1300CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	4,0	29,0	53,6	73,8
Q_1	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
n_1	0,95	0,77	0,74	0,82
f (Hz)	5	3	2	$8 \cdot 10^{-1}$
C_1	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Classificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação
R_3 (Ω)	21,4	8,5	19,1	39,2
Q_2	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
n_2	0,53	0,62	0,55	0,54
f (Hz)	6	$5 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^1$
C_2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Classificação	Sem identificação	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica
R_4 (Ω)	16,8	36,5	54,6	124
Q_3	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
n_3	0,56	0,61	0,72	0,66
f (Hz)	$7 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$
C_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
R_s (Ω)	8,7	12,7	22,0	32,0
R_p (Ω)	42	74	127	238
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	4,77	8,36	14,38	26,84

Esses maiores valores de ASR_p se deve ao fato do eletrodo dessa célula apresentar a estrutura porosa menos otimizada devido à sua maior temperatura de calcinação. Em outras palavras, com a temperatura de calcinação a 1300 °C tem-se um material de eletrodo com menor S_{BET} , com maior tamanho de partículas e mais densificado. Essas características mostram que esse material tem uma menor região de TPB que, por sua vez, promove um menor desempenho eletrocatalítico da célula. Por conseguinte, averigua-se que a menor temperatura de calcinação produz um material com estrutura porosa mais otimizada que, por sua vez, aumenta a região de TPB que, por fim, leva a um melhor desempenho eletrocatalítico da célula.

A 950 °C, visualiza-se somente um arco no gráfico de Nyquist da célula 75LSCM33_1000/L1100CP. Para temperaturas inferiores, se observa o surgimento de um arco menor na região de menores frequências (fig. 5.7.6).

Figura 5.7.6 – Gráficos da 75LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de anodo.

O processo de interface amostra-eletrodo está presente e é dominante em todas as temperaturas. Para temperaturas inferiores a 950 °C, surge o processo de capa superficial no domínio de maiores frequências.

Essa célula apresenta elevadíssimos valores tanto para R_s como para $ASRp$. Por exemplo, em 950 °C, esses valores são de 571 Ω e 1353 Ωcm^2 (tab. 5.7.7). Com isso, fica claro, que não há uma correta fixação entre as partes da célula. Fato já indicado pelas imagens de SEM dessa pastilha.

Tabela 5.7.7 – Dados da 75LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de anodo.

75LSCM33_1000/L1100CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	6414	10992	12440	17311
Q_1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$
n_1	0,92	0,90	0,89	0,94
f (Hz)	$3 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	5485	8997	14904	31787
Q_2	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$
n_2	0,65	0,67	0,70	0,71
f (Hz)	$2 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^1$
C_2 (F)	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	72	158	557	2221
Q_3	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
n_3	0,99	0,85	0,65	0,39
f (Hz)	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
C_3 (F)	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Capa Superficial	Capa Superficial	Capa Superficial
Chi^2	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
R_s (Ω)	571	738	1070	1537
R_p (Ω)	11972	20147	27901	51319
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	1353	2277	3153	5799

Existe somente um arco visível nos gráficos de Nyquist da célula 75LSCF50_1000/L1200 nas diferentes temperaturas. Porém, cada arco não é simétrico, o que indica que eles são oriundos de processos de multi-etapas. A célula não foi submetida a medição de impedância a 800 °C (fig. 5.7.7).

O processo de interface amostra-eletrodo é presente e dominante em todas as temperaturas, com domínio de frequência de 10^{1-4} Hz. Nas temperaturas de 900 e 850 °C, surge o processo de capa superficial em altas frequências, $f \approx 10^{4-5}$ Hz (tab. 5.7.8).

O valor da ASR_p da célula é de $24 \Omega cm^2$ em 950 °C. Valor superior aos das células com adequada adesão entre suas partes e com a camada porosa principal constituída de 75LSCM50_1000 ou 75LSCM50_1300. A resistência em série da célula avaliada é alta, não é tão excessiva quanto da célula 75LSCM33_1000/L1100CP, porém pode ser um indício de

que existe algum problema na adesão entre as partes dessa célula (tab. 5.7.8). Como não há imagens de *SEM* dessa pastilha, a suposição anterior não pode ser verificada.

Figura 5.7.7 – Gráficos da 75LSCF50_1000/L1200 em atmosfera de anodo.

A célula 75LSCF50_1000/L1200CP foi medida a 950 °C, porém as sete medidas realizadas não são reprodutíveis. Os perfis dos gráficos de Nyquist nas demais temperaturas são similares entre si. Apresentam um arco visível de formato assimétrico que indica a presença de processos eletroquímicos em multi-etapas (fig. 5.7.8).

Tabela 5.7.8 – Dados da 75LSCF50_1000/L1200 em atmosfera de anodo.

75LSCF50_1000/L1200 # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	72	100	97	-----
Q_1	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-----
n_1	0,71	0,73	0,71	-----
f (Hz)	$7 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$	-----
C_1	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	-----
R_3 (Ω)	114	127	236	-----
Q_2	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	-----
n_2	0,59	0,63	0,59	-----
f (Hz)	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^2$	-----
C_2	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	-----
R_4 (Ω)	27	50	27	-----
Q_3	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-----
n_3	0,50	0,47	0,75	-----
f (Hz)	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	-----
C_3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial	Capa superficial	-----
Chi^2	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	-----
R_s (Ω)	73	88	108	-----
R_p (Ω)	213	237	360	-----
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	24	31	41	-----

O processo de interface amostra-eletrodo se manifesta em todas as temperaturas e em mais de um domínio de frequência. Sendo esse processo dominante em todas as temperaturas. A 900 °C, o processo de interface dominante está associado ao maior domínio de frequência em que se manifesta o processo. Nas demais temperaturas, esse processo dominante está vinculado a menores frequências. Além disso, em 900 °C também se manifesta o processo de reação eletroquímica que exerce uma pequeníssima participação sobre a resistência de polarização (tab. 5.7.9).

Os valores da resistência em série dessa célula são relativamente altos o que pode ser um indício de uma inadequada fixação entre as partes da célula. Todavia, esses valores são bem menores que da amostra anterior. Assim como, os valores de ASR_p . Isso mostra que a

introdução da capa porosa entre o eletrólito e o eletrodo da célula aprimora a fixação entre as partes e o processo eletroquímico no caso das células com eletrodo a base de 75LSCF50.

Os valores de $ASRp$ da célula em questão exibem um pequeno desvio do comportamento linear (fig. 5.7.8). Esses valores são maiores se comparados aos das células 75LSCM50_1000/L1000 e 75LSCM50_1300/L1300CP, porém não há uma enorme discrepância entre esses valores como observado em outras células.

Figura 5.7.8 – Gráficos da 75LSCF50_1000/L1200CP em atmosfera de anodo.

Tabela 5.7.9 – Dados da 75LSCF50_1000/L1200CP em atmosfera de anodo.

75LSCF50_1000/L1200CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	-----	29,8	80,9	97,2
Q_1	-----	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
n_1	-----	0,86	0,72	0,78
f (Hz)	-----	$9 \cdot 10^1$	$7 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^2$
C_1 (F)	-----	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Classificação	-----	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	-----	2,6	28,0	57,0
Q_2	-----	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
n_2	-----	1,0	0,59	0,52
f (Hz)	-----	$4 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
C_2 (F)	-----	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Classificação	-----	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	-----	57,8	3,3	5,3
Q_3	-----	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
n_3	-----	0,39	1,0	0,52
f (Hz)	-----	$5 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$
C_3 (F)	-----	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Classificação	-----	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	-----	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	-----	39,2	52,4	69,8
R_p (Ω)	-----	91	112	160
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	-----	10,2	12,7	18,0

Observa-se dois arcos visíveis no gráfico de Nyquist a 950 °C da célula 33LSCM33_1000/L1000. Um arco maior que ocupa quase a totalidade do gráfico, com uma parte praticamente linear no domínio das maiores frequências e um arco bem menor à direita. Para temperaturas menores, tem-se alterações nos perfis dos gráficos de Nyquist. Primeiro, existe um encurvamento da parte inicialmente linear do arco maior e o arco menor deixa de ser visível (fig. 5.7.9).

Nota-se a presença do processo interface amostra-eletrodo em diferentes domínios de frequência ($f \approx 10^1$, 10^2 , 10^3 e 10^5 Hz) nas diferentes temperaturas. Esse processo para o domínio de frequência $f \approx 10^3$ Hz exerce a maior influência sobre a resistência de polarização em todas as temperaturas. Em 850 e 800 °C, existe também o processo de capa superficial na região de altos valores de frequência ($f = 7 \cdot 10^5$ Hz), sendo que esse processo exerce uma

pequeníssima influência sobre R_p . A 900 °C, além do processo interface amostra-eletrodo, também se constata o processo de reação eletroquímica para $f = 1.10^2$ Hz (tab. 5.7.10).

Essa célula possui baixos valores de R_s que indica adequada adesão entre as partes da célula. Bem como, baixos valores de $ASRp$ que apresentam um leve desvio da relação de linearidade no gráfico de Arrhenius (fig. 5.7.9 f). Apesar desses valores serem baixos, eles ainda são maiores se confrontado aos valores das células com eletrodo constituído a partir do material 75LSCM50 e com adequada fixação entre as partes. Além disso, de modo geral, os valores de $ASRp$ da célula 33LSCM33_1000/L1000 são maiores do que da célula 75LSCF50_1000/L1200CP.

Figura 5.7.9 – Gráficos da 33LSCM33_1000/L1000 em atmosfera de anodo.

A célula 33LSCM33_1000/L1100 não foi submetida a medidas de impedância a 950 e 900 °C e sim, a 940 e 890 °C, isto é, 10 °C a menos.

Os perfis dos gráficos de Nyquist dessa célula diferem dos perfis da célula anterior. Na célula aqui avaliada, tem-se três arcos visíveis com partes sobrepostas a 940 °C sendo que o menor arco à direita desaparece e a parte a esquerda do arco na região de maiores frequências torna-se menos encurvado, mais linear à medida que se reduz a temperatura (fig. 5.7.10).

Tabela 5.7.10 – Dados da 33LSCM33_1000/L1000 em atmosfera de anodo.

33LSCM33_1000/L1000 # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	9,2	12,1	57,3	109
Q_1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,79	0,89	0,73	0,74
f (Hz)	$4 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	32,6	14,7	97,1	162
Q_2	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
n_2	0,43	0,86	0,51	0,58
f (Hz)	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	1,9	62,3	2,4	16,4
Q_3	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
n_3	0,93	0,43	1	0,56
f (Hz)	$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$
C_3 (F)	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial	Capa superficial
Chi^2	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	5,0	3,7	6,2	4,7
R_p (Ω)	43,7	89,1	157	287
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	4,94	10,07	17,72	32,48

Mais uma vez, observa-se que o processo interface amostra-eletrodo está presente em diferentes domínios de frequência ($f \approx 10^1$, 10^3 e 10^4 Hz) e é dominante em todas as temperaturas. Além disso, a 940 e 890 °C, tem-se também um processo sem identificação no domínio de menores frequências ($f \leq 1$ Hz) e que ele desempenha uma pequeníssima influência sobre a resistência de polarização. Em nenhuma das temperaturas, nota-se o aparecimento do processo de capa superficial e reação eletroquímica verificados na célula anterior (tab. 5.7.11).

Os valores da resistência em série dessa célula são relativamente altos, são maiores que da célula anterior. Isso é uma possível evidência de inadequada fixação entre as partes da célula. Além desse possível problema, os valores de $ASRp$ dessa célula apresentam desvio da relação de linearidade (fig. 5.7.10 f). Apesar disso, essa célula possui valores de $ASRp$ menores do que da célula anterior a 890 e 800 °C (tab. 5.7. 11).

Figura 5.7.10 – Gráficos da 33LSCM33_1000/L1100 em atmosfera de anodo.

O perfil do gráfico de Nyquist a 950 °C da célula 33LSCM33_1000/L1100CP é singular. Somente nesse perfil é possível distinguir de forma inequívoca três arcos, em que o arco à direita é relativamente grande e ocupa uma parte considerável do gráfico. A distinção entre os arcos se conserva de forma clara até 850 °C (fig. 5.7.11).

Em todas as temperaturas, os processos se manifestam em três domínios de frequência e sempre se observa os processos de interface amostra-eletrodo e reação eletroquímica. Além desses processos, tem-se um sem identificação que somente não aparece a 800 °C. O processo sem classificação surge no domínio de menores frequências ($f \approx 10^{-1}$ Hz) e desempenha a menor influência sobre a resistência de polarização. A reação eletroquímica surge em domínios de frequência de $f \approx 10^{1-2}$ Hz e é apenas dominante a 950 °C. Nas demais temperaturas a interface eletrodo-amostra é responsável pelos maiores valores da resistência que compõem R_p . Esse processo atua na faixa de frequência entre 10^2 a 10^4 Hz (tab. 5.7.12).

Tabela 5.7.11 - Gráficos da 33LSCM33_1000/L1100 em atmosfera de anodo.

33LSCM33_1000/L1100 # Anodo (7% H ₂)				
	940 °C	890 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	2,9	1,85	73,1	122
Q_1	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
n_1	1	0,94	0,81	0,82
f (Hz)	$9 \cdot 10^{-1}$	1	$3 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Sem identificação	Sem identificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	33,4	36,2	82,2	137,2
Q_2	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
n_2	0,78	0,85	0,65	0,67
f (Hz)	$8 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	26,8	42,2	8,1	21,8
Q_3	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
n_3	0,65	0,59	0,87	0,65
f (Hz)	$2 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$
C_3 (F)	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	36,5	30,0	57,6	74,2
R_p (Ω)	63,1	80,2	163	281
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	7,13	9,07	18,46	31,75

Essa célula tem baixos valores de resistência em série que indicam uma correta adesão entre as partes da célula. Esses valores só não são menores do que da célula

33LSCM33_1000/L1000. Os valores de $ASRp$ respeitam a relação de linearidade no gráfico tipo Arrhenius (fig. 5.7.11 f) e são baixos se comparados aos das células investigadas. Além disso, o valor de $ASRp$ a 950 °C ($1,95 \Omega\text{cm}^2$) é o menor valor encontrado nos candidatos a anodo da *SOFC*. De acordo com cada faixa de temperatura, os valores de $ASRp$ só não são menores que da célula 75LSCM50_800/L900CP. Todavia, esta célula não respeita a relação de linearidade e não apresenta medidas de impedância reproduzíveis a 950 °C. Dessa forma, o eletrodo da célula 33LSCM33_1000/L1100CP é o mais indicado como anodo da *SOFC* entre os investigados. É interessante observar que a amostra 33LSCM33_1000 não é o material com maior área superficial, nem com o menor tamanho de partículas e nem com a menor proporção de fases cristalográficas espúrias.

Figura 5.7.11 – Gráficos da 33LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de anodo.

A célula 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP é a única constituída pelo compósito 33LSCM33_1000 + YSZ (a razão em massa entre os elementos do compósito é de 1:1). Essa célula não foi submetida a medidas de impedância a 800 °C. Observa-se três arcos

sobrepostos parcialmente nos gráficos de Nyquist a 950 e 900 °C. A 850 °C, observa-se uma linearização da parte à esquerda do perfil do gráfico (fig. 5.7.12).

A 950 °C, observa-se dois tipos de processos, a saber: interface amostra-eletrodo e um sem identificação. Em que este processo exerce pouca influência sobre R_p . A 900 °C, surgem mais dois processos: capa superficial ($f \approx 10^5$ Hz) e reação eletroquímica ($f = 8.10^1$ Hz). Por fim, a 850 °C, os processos associados ao domínio de menores frequências (reação eletroquímica e sem identificação) não se manifestam (tab. 5.7.12).

Tabela 5.7.12 – Dados da 33LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de anodo.

33LSCM33_1000/L1100CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	4,58	3,60	3,00	37,0
Q_1	$9,0.10^{-2}$	$9,0.10^{-2}$	$1,0.10^{-1}$	$4,0.10^{-4}$
n_1	0,90	0,90	0,80	0,92
f (Hz)	4.10^{-1}	6.10^{-1}	7.10^{-1}	2.10^1
C_1 (F)	$8,2.10^{-2}$	$7,9.10^{-2}$	$7,0.10^{-2}$	$2,8.10^{-4}$
Classificação	Sem identificação	Sem identificação	Sem identificação	Reação eletroquímica
R_3 (Ω)	6,71	9,8	14,4	36,7
Q_2	$5,4.10^{-4}$	$3,6.10^{-4}$	$3,0.10^{-4}$	$5,6.10^{-5}$
n_2	0,87	0,96	1,0	0,72
f (Hz)	1.10^2	6.10^1	3.10^1	9.10^2
C_2 (F)	$2,3.10^{-4}$	$2,8.10^{-4}$	$3,0.10^{-4}$	$5,0.10^{-6}$
Classificação	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	5,96	17,6	36,8	31,2
Q_3	$1,2.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$	$2,5.10^{-5}$	$1,4.10^{-3}$
n_3	0,60	0,52	0,50	0,32
f (Hz)	3.10^4	7.10^3	2.10^3	3.10^3
C_3 (F)	$8,8.10^{-7}$	$1,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$1,1.10^{-4}$	$7,1.10^{-5}$	$4,1.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$
R_s (Ω)	6,68	8,06	10,6	12,0
R_p (Ω)	17,2	31,0	54,2	104,9
ASR_p (Ω. cm ²)	1,95	3,50	6,10	11,85

Os valores da R_s são elevados indicando inadequada fixação entre as partes da célula. Os valores de ASR_p desviam da relação de linearidade principalmente devido ao valor tomado a 850 °C (fig. 5.7 12 e). De tal modo, que se observa uma grande disparidade entre os valores de ASR_p a 950 e 850 °C. Os valores de ASR_p dessa célula são maiores que da célula anterior.

Figura 5.7.12 – Gráficos da 33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP em atmosfera de anodo.

As informações das células testadas em atmosfera de anodo estão resumidas na tabela 5.7.14.

TESTE DE CATODO (ar)

Os perfis dos gráficos de Nyquist da célula 75LSC_1000*/L1100CP são similares entre si. Eles são constituídos por um grande arco com o lado esquerdo mais retilíneo e com o lado direito mais encurvado (fig. 5.7.13). Observa-se a presença do processo de interface amostra-eletrodo, sendo ele dominante em todas as temperaturas e exclusiva a 950, 850 e 800 °C. A 900 °C, além desse processo, tem-se o de capa superficial (tab. 5.7.15).

Tabela 5.7.13 – Dados da 33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP em atmosfera de anodo.

33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP # Anodo (7% H ₂)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	4,6	2,0	218	-----
Q_1	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	-----
n_1	0,71	0,88	0,63	-----
f (Hz)	1	1	$2 \cdot 10^2$	-----
C_1 (F)	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	-----
Classificação	Sem identificação	Sem identificação	Interface amostra-eletrodo	-----
R_3 (Ω)	20,6	4,1	230	-----
Q_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	-----
n_2	0,62	0,97	0,38	-----
f (Hz)	$4 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^4$	-----
C_2 (F)	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica	Capa superficial	-----
R_4 (Ω)	14,3	64,2	28	-----
Q_3	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	-----
n_3	0,69	0,49	0,76	-----
f (Hz)	$8 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^5$	-----
C_3 (F)	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial	-----
R_5 (Ω)	6,2	13,3	-----	-----
Q_4	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-----	-----
n_4	1,0	0,82	-----	-----
f (Hz)	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	-----	-----
C_4 (F)	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	-----	-----
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial	-----	-----
χ^2	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-----
R_s (Ω)	74,5	106	299	-----
R_p (Ω)	45,7	83,6	476,2	-----
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	5,16	9,45	53.8	-----

Os valores de R_s da célula são elevados e indicam inapropriada fixação entre as partes da célula. Os valores de ASR_p respeitam a relação de linearidade no gráfico tipo Arrhenius (fig. 5.7.13 f), porém esses valores são altos, todos são maiores que $10 \Omega cm^2$ (tab. 5.7.15).

Tabela 5.7.14 – Resumo das informações das células testadas em atmosfera de anodo. IAE = interface amostra-eletrodo, RE = reação eletroquímica, CS = capa superficial e SI = processo sem identificação.

Candidatos a ANODO									
	ASRp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			Rs (Ω)			Processo dominante		
	950 °C	900 °C	850 °C	950 °C	900 °C	850 °C	950 °C	900 °C	850 °C
75LSC_1000/L1100CP	128	204	333	118	146	206	IAE	IAE	IAE
75LSCM50_800/L900CP	-----	2,60	7,60	-----	32,5	59,2	-----	SI	RE
75LSCM50_1000/L1000	3,58	6,14	10,6	7,8	10,4	13,4	RE	SI	SI
75LSCM50_1000/L1000CP	32,9	59,2	102	146	185	239	RE	RE	CS
75LSCM50_1300/L1300CP	4,77	8,36	14,4	8,7	12,7	22,0	SI	IAE	IAE
75LSCM33_1000/L1100CP	1353	2277	3153	571	738	1070	IAE	IAE	IAE
75LSCF50_1000/L1200	24,0	31,0	41,0	73	88	108	IAE	IAE	IAE
75LSCF50_1000/L1200CP	-----	10,2	12,7	-----	39,2	52,4	-----	IAE	IAE
33LSCM33_1000/L1000	4,94	10,7	17,7	5,0	3,7	6,2	IAE	IAE	IAE
33LSCM33_1000/L1100	7,13	9,07	18,5	36,5	30,0	57,6	IAE	IAE	IAE
33LSCM33_1000/L1100CP	1,95	3,50	6,10	6,68	8,06	10,6	RE	IAE	IAE
33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP	5,16	9,45	53,8	74,5	106	299	IAE	IAE	CS

Figura 5.7.13 – Gráficos da 75LSC_1000*/L1100CP em atmosfera de catodo.

Tabela 5.7.15 – Dados da 75LSC_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

75LSC_1000/L1100CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	112	218	368	727
Q_1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
n_1	0,72	0,74	0,76	0,74
f (Hz)	$2 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	22,1	57,8	158	293
Q_2	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
n_2	0,73	0,63	0,49	0,42
f (Hz)	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	60,6	84,0	112	149
R_p (Ω)	134	276	526	1020
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	15,1	31,2	59,5	115

Os perfis dos gráficos de Nyquist da célula 75LSCM50_800/L900CP são representados por arcos assimétricos em que a parte à esquerda é mais retilínea e à direita mais encurvada (fig. 5.7.14).

Os processos identificados nessa célula se manifestam em três domínios de frequência: 10^2 , 10^3 e 10^4 Hz. Em que são verificados dois tipos de processos: interface amostra-eletrodo e de capa superficial. O de interface é o único processo identificado a 950 °C. Nas demais temperaturas, se observa os dois processos. A capa superficial se manifesta em maiores frequências e exerce maior influência sobre R_p somente a 900 °C. Nas demais temperaturas o processo de interface é dominante (tab. 5.7.16).

Os valores de ASR_p da célula desviam da relação de linearidade no gráfico tipo Arrhenius (fig. 5.7.14 f). Esse desvio se deve exclusivamente ao valor de ASR_p a 800 °C que se encontra bem acima do valor esperado segundo essa relação. Com a exclusão desse valor de ASR_p , os demais valores conservam a relação de linearidade. Além disso, observa-se que os valores de ASR_p são bem elevados para um candidato a catodo de SOFC (tab. 5.7.16).

Figura 5.7.14 – Gráficos da 75LSCM50_800/L900CP em atmosfera de catodo.

Os valores da resistência em série são bem altos e indicam uma inadequada adesão entre as partes da célula. Esses valores são bem superiores aos da mesma célula em atmosfera de anodo. Além disso, as imagens de *SEM* dessa pastilha mostram que há adequada adesão entre as partes da célula. Essas informações aparentemente contraditórias servem para ilustrar a instabilidade do material usado na célula. Esse material foi calcinado em menor temperatura (800 °C) e, provavelmente, passou por transformações quando a célula foi submetida a medidas de impedância em atmosfera de catodo (950, 900, 850 e 800 °C).

Tabela 5.7.16 – Dados da 75LSCM50_800/L900CP em atmosfera de catodo.

75LSCM50_800/L900CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
$R_2 (\Omega)$	263	124	1139	4194
Q_1	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$
n_1	0,9	1,0	0,86	0,83
f (Hz)	$9 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
$R_3 (\Omega)$	313	456	586	928
Q_2	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
n_2	0,8	0,82	0,75	0,71
f (Hz)	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Capa Superficial	Interface amostra-eletrodo
$R_4 (\Omega)$	89	489	173	588
Q_3	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$
n_3	0,89	0,44	0,95	0,68
f (Hz)	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
C_3 (F)	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Capa Superficial	Capa Superficial	Capa Superficial
Chi^2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$
$R_s (\Omega)$	582	612	963	1325
$R_p (\Omega)$	665	1070	1900	5710
$ASR_p (\Omega \cdot cm^2)$	75	121	214	645

Os perfis dos gráficos de Nyquist da célula 75LSCM50_1000/L1000 são similares entre si (fig. 5.7.15). Para essa célula, observa-se o processo de interface amostra-eletrodo nos domínios de maiores frequências ($f \approx 10^{3-5}$ Hz) e um processo sem identificação em menores frequências ($f \approx 10^{1-2}$ Hz). Este processo só é observado à temperatura de 950 °C. O processo de interface é dominante (tab. 5.7.17).

Figura 5.7.15 – Gráficos da 75LSCM50_1000/L1000 em atmosfera de catodo.

Os valores das resistências em série são baixos, indicando uma apropriada adesão entre as partes da célula. Os valores da $ASRp$ respeitam a relação de linearidade no gráfico de Arrhenius (fig. 5.7.15) e são relativamente pequenos se comparados aos das células anteriores. Inclusive com o valor de $ASRp$ a 950 °C igual a $1,03 \Omega cm^2$ (tab. 5.7.17).

Tabela 5.7.17 – Dados da 75LSCM50_1000/L1000 em atmosfera de catodo.

75LSCM50_1000/L1000 # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	0,1	14,9	17,9	35,5
Q_1	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
n_1	1	0,75	0,80	0,77
f (Hz)	$2 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Sem identificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	8,4	1,9	7,5	20,5
Q_2	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
n_2	0,72	0,73	0,73	0,60
f (Hz)	$4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	0,56	-----	4,1	1,0
Q_3	$9,7 \cdot 10^{-6}$	-----	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
n_3	0,96	-----	0,54	0,70
f (Hz)	$5 \cdot 10^4$	-----	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$
C_3 (F)	$5,9 \cdot 10^{-6}$	-----	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	-----	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
χ^2	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	5,6	7,1	9,0	12,3
R_p (Ω)	9,08	16,8	29,5	57,0
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	1,03	1,90	3,34	6,44

Para a célula 75LSCM50_1000/L1000CP, o modelo do circuito elétrico tem somente duas unidades em série de R-CPE em paralelo. Com o ajuste, observa-se somente dois tipos de processo: de interface amostra-eletrodo e de capa superficial. O de interface é dominante em todas as temperaturas e se manifesta na faixa de menores frequências ($f \approx 10^{2-3}$ Hz). Ao passo que, o outro processo se revela na faixa de maiores frequências ($f \approx 10^{4-5}$ Hz) (tab. 5.7.18).

Os valores das resistências em série são altos, maiores que da célula anterior. Essa característica indica inapropriada adesão entre as partes da célula. Os valores de ASR_p satisfazem a linearidade do gráfico de Arrhenius (fig. 5.7.16 f), porém são maiores que da célula anterior. Indicando que a célula com a amostra 75LSCM50_1000 sem capa porosa tem um melhor desempenho que a célula em análise.

Figura 5.7.16 – Gráficos da 75LSCM50_1000/L1000CP em atmosfera de catodo.

Tabela 5.7.18 – Dados da 75LSCM50_1000/L1000CP em atmosfera de catodo.

75LSCM50_1000/L1000CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	70,2	106	175	279
Q_1	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
n_1	0,70	0,69	0,65	0,65
f (Hz)	$6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	16,1	30,2	50,0	120
Q_2	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
n_2	0,91	0,82	0,76	0,62
f (Hz)	$1 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
C_2 (F)	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Capa superficial	Capa superficial	Capa superficial	Capa superficial
Chi^2	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
R_s (Ω)	66,5	80,6	103	134
R_p (Ω)	86,3	136	225	399
ASR_p (Ω. cm ²)	9,75	15,39	25,43	45,09

Os perfis dos gráficos de Nyquist da célula 75LSCM50_1300/L1300CP se alteram à medida em que se reduz a temperatura de medição. A parte esquerda do arco vai se tornando linear para menores temperaturas (fig. 5.7.17). O processo de interface amostra-eletrodo está presente e é dominante em todas as temperaturas. De modo geral, esse processo se manifesta na faixa de frequência 10^{2-4} Hz. Com exceção da temperatura de 900 °C, nas demais temperaturas também se manifesta o processo de reação eletroquímica ($f \approx 10^{1-2}$ Hz) (tab. 5.7.19).

Figura 5.7.17 – Gráficos da 75LSCM50_1300/L1300CP em atmosfera de catodo.

Os valores das resistências em série são baixos, similares aos da célula 75LSCM50_1000/L1000, indicando adequada fixação entre as partes da célula. Os valores de $ASRp$ são baixos e desviam da relação de linearidade em 950 °C. O valor de $ASRp$ a 950 °C ($0,72 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) é menor que $1 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ e é o menor valor encontrado nas células da família

75LSCM50. Todavia, os demais valores de ASR_p da célula em análise são discretamente maiores que os valores da célula 75LSCM50_1000/L1000. Isso significa que esta célula tem o material (75LSCM50_1000/L1000) que se apresenta como o melhor candidato a catodo entre os materiais usados nas células da família 75LSCM50.

Tabela 5.7.19 – Dados da 75LSCM50_1300/L1300CP em atmosfera de catodo.

75LSCM50_1300/L1300CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	2,8	7,5	11,1	23,3
Q_1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,71	0,77	0,87	0,89
f (Hz)	$5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Classificação	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica
R_3 (Ω)	2,4	8,0	12	21,9
Q_2	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
n_2	0,77	0,66	0,70	0,70
f (Hz)	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
C_2 (F)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	0,94	1,4	13,2	28,3
Q_3	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
n_3	0,97	0,85	0,48	0,41
f (Hz)	$4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
C_3 (F)	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
R_s (Ω)	5,9	7,9	9,9	13,5
R_p (Ω)	6,40	16,9	36,3	73,5
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	0,72	1,91	4,10	8,31

Os ajustes dos dados de impedância da célula 75LSCM33_1000/L1100CP são obtidos a partir do modelo de circuito elétrico equivalente constituído por apenas duas unidades em série de R-CPE em paralelo. Os perfis dos gráficos de Nyquist são representados por um arco assimétrico, porém esses arcos são os que mais se aproximam do formato de um semi-círculo se comparado aos perfis anteriores (fig. 5.7.18).

A 950 °C nota-se a presença dos processos de interface amostra-eletrodo e capa superficial. Sendo que aquele processo é dominante. Nas demais temperaturas, só se observa os processos de interface. E os que manifestam em menor domínio frequência exercem maior influência sobre a resistência de polarização (tab. 5.7.20).

Os valores da resistência em série dessa célula são elevados como no caso das medidas em atmosfera de anodo. Indicando uma inadequada fixação entre as partes da célula. Os valores de $ASRp$, apesar de respeitarem a relação de linearidade (fig. 5.7.18 f), também são bem elevados. Apesar desses altos valores, é difícil afirmar que o material 75LSCM33_1000 não é um apropriado candidato a catodo da *SOFC*, pois essa análise é corrompida pela inapropriada adesão entre as partes da célula.

Figura 5.7.18 – Gráficos da 75LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

Tabela 5.7.20 – Dados da 75LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

75LSCM33_1000/L1100CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	490	1014	2740	8109
Q_1	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
n_1	0,85	0,87	0,86	0,84
f (Hz)	$6 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	106	162	112	154
Q_2	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
n_2	0,51	0,46	0,76	0,72
f (Hz)	$2 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Capa superficial	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
R_s (Ω)	306	419	640	936
R_p (Ω)	596	1176	2852	8263
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	67	133	322	934

A célula 75LSCF50_1000/L1200 possui um arco assimétrico em cada gráfico de Nyquist (fig. 5.7.19). Identifica-se o processo de interface amostra-eletrodo em todas as temperaturas. Sendo o único tipo de processo encontrado a 850 °C. Nas demais temperaturas, também se nota o processo de capa superficial no domínio de maiores frequências ($f \approx 10^{4-5}$ Hz). O processo de interface exerce maior influência sobre R_p , principalmente o que se manifesta em menores frequências (tab. 5.7.21).

Essa célula tem valores elevados de resistência em série, maiores que os observados em atmosfera de anodo. Esses valores evidenciam inapropriada adesão entre as partes da célula. Além da resistência em série, os valores de ASR_p são bem altos e desviam da relação de linearidade. Esse desvio se deve ao valor de ASR_p a 950 °C. Com uma suposta exclusão desse valor, os demais valores conservam essa relação (tab. 5.7.21).

Figura 5.7.19 – Gráficos da 75LSCF50_1000/L1200 em atmosferas de catodo.

Os perfis dos gráficos de Nyquist da célula 75LSCF50_1000/L1200CP são similares ao da célula anterior que contém Fe (fig. 5.7.20). Da mesma forma que na célula anterior, se identifica os processos de interface amostra-eletrodo e de capa superficial. Entretanto, na célula avaliada o processo de capa superficial é dominante em todas as temperaturas. Bem como, é o único tipo de processo identificado a 800 °C. É a primeira vez que essas características são observadas. Além disso, o processo de capa dominante está associado ao menor domínio de frequência entre os domínios desse processo (tab. 5.7.22).

Os valores de R_s e $ASRp$ são elevados, maiores que os observados na célula com a mesma composição e sem capa porosa. Além disso, esses valores de R_s são bem maiores que os obtidos em atmosfera de anodo. Dessa forma, há indícios de inadequada adesão entre as partes da célula. E os valores de $ASRp$ apresentam leve desvio da relação de linearidade (fig. 5.7.20 f).

Tabela 5.7.21 – Dados da 75LSCF50_1000/L1200 em atmosferas de catodo.

75LSCF50_1000/L1200 # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
$R_2 (\Omega)$	720	728	1976	5390
Q_1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$
n_1	0,87	0,89	0,86	0,85
f (Hz)	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
$R_3 (\Omega)$	283	276	263	376
Q_2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
n_2	0,60	0,80	0,75	0,73
f (Hz)	$3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
$R_4 (\Omega)$	28	213	43	64
Q_3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$
n_3	0,90	0,36	1,0	1,0
f (Hz)	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
C_3 (F)	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Capa Superficial	Capa Superficial	Interface amostra-eletrodo	Capa Superficial
Chi^2	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$R_s (\Omega)$	252	276	489	697
$R_p (\Omega)$	1031	1217	2280	5830
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	116	138	258	659

Figura 5.7.20 – Gráficos da 75LSCF50_1000/L1200CP em atmosfera de catodo.

Os gráficos de Nyquist da célula 33LSCM33_1000/L1000 apresentam pontos na parte positiva de eixo “-Z” (fig. 5.7.21), dessa forma é utilizado um elemento indutor no modelo de circuito elétrico equivalente cuja indutância é da ordem de 10^{-7} H. Em todas as temperaturas é identificado somente o processo de interface amostra-eletrodo em diferentes domínios de frequência. Em que o processo no menor domínio de frequência exerce maior influência sobre a resistência de polarização (tab. 5.7.23). Os valores da resistência em série dessa célula são baixos, menores que 5Ω . Esses valores também são baixos na medida em atmosfera de anodo. Indicando uma adequada adesão entre as partes da célula. Os valores de $ASRp$ respeitam a relação de linearidade no gráfico tipo Arrhenius (fig. 5.7.21 f) e são baixos, inclusive com o valor de $ASRp$ a 950 °C menor que 1 ($0,74 \Omega\text{cm}^2$). Esse valor é praticamente o mesmo valor de $ASRp$ a 950 °C da célula 75LSCM50_1300/L1300CP. Para as demais temperaturas, os valores de $ASRp$ da célula em análise são menores (tab. 5.7.23).

Tabela 5.7.22 – Dados da 75LSCF50_1000/L1200CP em atmosfera de catodo.

75LSCF50_1000/L1200CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	1208	6726	4214	19427
Q_1	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
n_1	1	0,85	0,96	0,83
f (Hz)	$1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Capa Superficial	Interface amostra-eletrodo	Capa superficial
R_3 (Ω)	3704	565	5938	366
Q_2	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$
n_2	0,79	0,88	0,83	1,0
f (Hz)	$1,4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$
Classificação	Capa Superficial	Interface amostra-eletrodo	Capa Superficial	Capa Superficial
R_4 (Ω)	162	231	576	435
Q_3	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-9}$
n_3	0,90	0,86	0,58	1
f (Hz)	$1 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$
C_3 (F)	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-9}$
Classificação	Capa Superficial	Capa Superficial	Capa Superficial	Capa Superficial
Chi^2	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
R_s (Ω)	729	930	1000	2013
R_p (Ω)	5074	7520	10700	20228
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	573	850	1210	2286

Figura 5.7.21 – Gráficos da 33LSCM33_1000/L1000 em atmosfera de catodo.

Como na célula anterior, a célula 33LSCM33_1000/L1100 também tem um elemento indutor no modelo de circuito elétrico equivalente com indutância (L) em torno de 10^{-7} H. A 950 °C, o gráfico de Nyquist tem, além do arco maior, um arco bem menor à direita. Para as demais temperaturas, esse arco não é visível (fig. 5.7.22).

A 950 °C, somente o processo de interface amostra-eletrodo é identificado. Ele se manifesta em diferentes domínios de frequência, sendo que ele exerce maior influência sobre a R_p no menor domínio. Para as demais temperaturas, além do processo de interface, tem-se o de reação eletroquímica que se manifesta nos menores valores de frequência ($f \approx 10^{1-2}$ Hz). Mesmo nesses casos, o processo de interface é dominante e se manifesta em uma ampla faixa

de frequência ($f \approx 10^{2-4}$ Hz) (tab. 5.7.24). É interessante observar que o processo de reação não se manifesta na célula anterior.

Tabela 5.7.23 – Dados da 33LSCM33_1000/L1000 em atmosfera de catodo.

33LSCM33_1000/L1000 # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	3,30	7,00	13,11	28,7
Q_1	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
n_1	0,78	0,81	0,84	0,88
f (Hz)	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$
C_1 (F)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_3 (Ω)	2,74	4,87	10,14	24,9
Q_2	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
n_2	0,77	0,78	0,78	0,79
f (Hz)	$1 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
C_2 (F)	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
R_4 (Ω)	0,55	0,98	2,90	6,7
Q_3	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
n_3	0,93	0,91	0,76	0,69
f (Hz)	$1 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
C_3 (F)	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
L (H)	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
R_s (Ω)	2,20	2,75	3,47	4,7
R_p (Ω)	6,59	12,9	26,2	60,3
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	0,74	1,45	2,95	6,81

A célula em estudo apresenta baixos valores da resistência em série que indicam uma apropriada fixação entre as partes da célula. Esses valores são maiores que da célula anterior. Os valores de ASR_p da célula respeitam a relação de linearidade (fig. 5.7.22 f) e há três valores menores que $1 \Omega cm^2$ (em 950, 900 e 850 °C) (tab. 5.7.24). Os valores de ASR_p dessa célula são menores que todos os valores das células que contém o material 75LSCM50 em sua constituição. Além disso, esses valores são menores que da célula 33LSCM33_1000/L1000, indicando que o melhor desempenho se deve à maior temperatura

de fixação. Além do mais, o valor de $ASRp$ a 950 °C ($0,247 \Omega\text{cm}^2$) é extremamente próximo do valor máximo de $ASRp$ ($0,2 \Omega\text{cm}^2$) para o material ser considerado um bom candidato a catodo da *SOFC* (MORALES, *et al*, 2006)

Figura 5.7.22 – Gráficos da 33LSCM33_1000/L1100 em atmosfera de catodo.

Para a célula 33LSCM33_1000/L1100CP também se usa o elemento indutor ($L \sim 10^{-7}$ H) no modelo de circuito elétrico equivalente. A 950 e 900 °C, observa-se, além do arco maior, um arco menor à direita nos gráficos de Nyquist. Para temperaturas menores, não se observa esse arco (fig. 5.7.23).

Os processos de interface amostra-eletrodo e de reação eletroquímica estão presentes em todas as temperaturas. Sendo que este processo é dominante às temperaturas de 950 e 800 °C e aquele exerce maior influência sobre R_p a 900 e 850 °C (tab. 5.7.24). Além desses processos, tem-se um sem identificação em 950 °C.

Tabela 5.7.24 – Dados da 33LSCM33_1000/L1100 em atmosfera de catodo.

33LSCM33_1000/L1100 # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
$R_2 (\Omega)$	1,69	1,27	3,7	5,4
Q_1	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,76	0,9	0,85	0,90
f (Hz)	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica
$R_3 (\Omega)$	0,25	2,8	3,8	9,4
Q_2	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
n_2	1,0	0,68	0,78	0,80
f (Hz)	$7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$
C_2 (F)	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
$R_4 (\Omega)$	0,25	0,09	1,0	2,5
Q_3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
n_3	0,86	1	0,59	0,56
f (Hz)	$3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
C_3 (F)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
L (H)	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
$R_s (\Omega)$	3,2	3,7	4,5	5,8
$R_p (\Omega)$	2,19	4,16	8,5	17,3
$ASR_p (\Omega \cdot cm^2)$	0,25	0,47	0,96	1,95

Essa célula possui baixos valores de R_s menores que o da célula anterior. Indicando uma adequada fixação entre as partes da célula. Os valores de ASR_p dessa célula conservam a relação de linearidade no gráfico de Arrhenius (fig. 5.7.2 f) e são menores que da célula anterior. Isso indica, neste caso, que a introdução da capa porosa de YSZ entre o eletrólito e o eletrodo aprimora o desempenho da célula. Os valores de ASR_p da célula em estudo são bem baixos, de tal forma que, três valores são inferiores a $1 \Omega cm^2$. Bem como, tem-se pela primeira vez um valor de ASR_p ($0,19 \Omega cm^2$ a $950^\circ C$) menor que $0,2 \Omega cm^2$. Em outras palavras, tem-se pela primeira vez, um bom candidato a catodo da célula combustível de óxido sólido.

Figura 5.7.23 – Gráficos de 33LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

A célula 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP (razão em massa de 33LSCM33/YSZ igual 1:1) não foi medida a 800 °C. Além disso, a medida nas demais temperaturas foi realizada em atmosfera de ar ambiente e estático, isto é, o ar utilizado não é sintético e, principalmente, não há fluxo de ar. Além do mais, é a única célula construída a partir de um compósito cerâmico formado por 33LSCM33_1000 e YSZ.

Observa-se nos perfis dos gráficos de Nyquist que não há dados na região positiva do eixo imaginário ($-Z''$) e dessa forma não se usa o elemento indutor no modelo de circuito elétrico equivalente. Também se nota, além do arco maior, um arco menor à direita em todas as temperaturas (fig. 5.7.24). Esses perfis são similares aos perfis obtidos no estudo do material 75LSCM50,YSZ por MORALES *et al*, 2006.

Tabela 5.7.25 – Dados de 33LSCM33_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

33LSCM33_1000/L1100CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	0,07	2,7	2,7	7,0
Q_1	0,33	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,92	0,68	0,92	0,89
f (Hz)	9	$7 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^1$
C_1 (F)	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Classificação	Sem identificação	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica
R_3 (Ω)	0,89	0,04	4,0	8,0
Q_2	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
n_2	0,88	1,0	0,74	0,80
f (Hz)	$6 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
C_2 (F)	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Classificação	Reação eletroquímica	Reação eletroquímica	Interface amostra-eletrodo	Reação eletroquímica
R_4 (Ω)	0,70	0,50	0,19	1,3
Q_3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
n_3	0,70	1,0	0,81	0,56
f (Hz)	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
C_3 (F)	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Classificação	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo	Interface amostra-eletrodo
Chi^2	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
L (H)	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
R_s (Ω)	2,1	2,7	3,7	5,2
R_p (Ω)	1,66	3,24	6,89	16,3
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	0,19	0,37	0,78	1,84

De acordo com a classificação dos processos por IRVINE *et al*, 1999, nota-se três tipos de processos em todas as temperaturas, a saber: processo de interface amostra-eletrodo, reação eletroquímica e um sem identificação. O de interface se manifesta em maiores frequências ($f \approx 10^{3-4}$ Hz) e é o processo dominante em todas as temperaturas; o de reação se apresenta em frequências intermediárias ($f \approx 10^{2-3}$ Hz) e o sem identificação é observado em menores frequências ($f < 10^1$ Hz). Este processo exerce a menor influência sobre a resistência de polarização e a resistência associada ao processo é praticamente constante, o que mostra sua independência em relação a temperatura (tab. 5.7.26).

Figura 5.7.24 – Gráficos da 33LSCM33, YSZ_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

Até esta parte do trabalho utiliza-se a classificação dos processos descrita por IRVINE. Essa classificação se baseia nos valores da capacitância e é utilizado no estudo de uma grande gama de materiais, conhecidos como eletrocerâmicos. Nessa classificação, os processos são descritos de uma forma mais geral, sem especificar em detalhes possíveis etapas e mecanismos de cada processo. Entretanto, existe outra classificação descrita por JORGENSEN e MOGENSEN, 2001 que se baseia na frequência. Essa classificação especifica com mais detalhes os processos e é usada no estudo de um grupo menor, mais específico de materiais. Ela é usada na identificação de processos que ocorrem em compósitos cerâmicos formados por LSM/YSZ e LSCM/YSZ (MORALES *et al*, 2006), ver tabela 5.7.27.

De acordo com a nova classificação, o processo de interface é tido como do tipo “arco A” ($f \approx 5 \cdot 10^3$ a 10^4 Hz) e de reação é do tipo “arco B” ($f \approx 10^2$ a 10^3 Hz). De modo geral,

esses arcos estão sobrepostos, como no caso da célula estudada, e representam transporte/transferência de intermediários de oxigênio/íons óxidos entre 33LSCM33_1000 e YSZ e através do YSZ do compósito. Da mesma forma, o processo sem identificação é tido, agora, como do tipo “arco D” ($f \approx 1,4$ a 10 Hz). Esse tipo de arco tem sua resistência independente da temperatura, como no caso em estudo, e representa interdifusão de ar na camada de ar estagnada sobre a estrutura do eletrodo poroso da célula simétrica.

Tabela 5.7.26 – Dados da 33LSCM33, YSZ_1000/L1100CP em atmosfera de catodo.

33LSCM33, YSZ_1000/L1100CP # Catodo (ar)				
	950 °C	900 °C	850 °C	800 °C
R_2 (Ω)	0,11	0,11	0,08	-----
Q_1	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	-----
n_1	1,0	1,0	1,0	-----
f (Hz)	6	7	4	-----
C_1 (F)	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	-----
Classificação	Sem identificação/ Arco D	Sem identificação/ Arco D	Sem identificação/ Arco D	-----
R_3 (Ω)	0,52	0,74	1,17	-----
Q_2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	-----
n_2	0,81	0,87	0,86	-----
f (Hz)	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	-----
C_2 (F)	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	-----
Classificação	Reação eletroquímica/ Arco B	Reação eletroquímica/ Arco B	Reação eletroquímica/ Arco B	-----
R_4 (Ω)	0,67	0,88	1,39	-----
Q_3	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-----
n_3	0,60	0,63	0,60	-----
f (Hz)	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^3$	-----
C_3 (F)	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-----
Classificação	Interface amostra- eletrodo/ Arco A	Interface amostra- eletrodo/ Arco A	Interface amostra- eletrodo/ Arco A	-----
χ^2	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-----
R_s (Ω)	6,28	7,89	10,6	-----
R_p (Ω)	1,30	1,73	2,64	-----
ASR_p ($\Omega \cdot cm^2$)	0,15	0,20	0,30	-----

Diante de tudo isso, a célula 33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP tem uma completa e detalhada identificação dos processos que nela ocorrem.

Tabela 5.7.27- Classificação dos processos segundo JORGENSEN e MOGENSEN, 2001.

Arco	f (Hz)	Característica	Processo
A	5.10^3 a 10^4	De modo geral, arcos sobrepostos	Transporte/transferência de intermediários de oxigênio/íons óxidos entre LSM e YSZ e através do YSZ do compósito
B	10^2 a 10^3		
D	1,4 a 10	“R” é independente da temperatura de medida	Difusão gasosa na camada de gás estagnado sobre a estrutura do eletrodo

Essa célula possui baixos valores para a resistência em série, indicando uma adequada fixação entre as partes da célula. Os valores de $ASRp$ respeitam a relação de linearidade no gráfico tipo Arrhenius (fig. 5.7.24 f). Além disso, eles são extremamente baixos, em que todos os valores são menores que $1 \Omega\text{cm}^2$ e dois valores são $\leq 0,2 \Omega\text{cm}^2$; 0,15 e 0,20 Ωcm^2 a 950 e 900 °C, nessa ordem. Isso indica que o material é um bom candidato a catodo do *SOFC*. Ele é o melhor candidato obtido na tese. Vale a pena lembrar que as medidas de impedância foram tomadas em ar estático. Em outras palavras, os valores de $ASRp$ devem ser um pouco menores se as medidas forem tomadas em fluxo de ar sintético (tab. 5.7.26).

É interessante observar que o desempenho das células à base de 33LSCM33_1000 é melhorado à medida que se utilizam as estratégias adotadas no trabalho para aprimorar as células, como: elevação da temperatura de fixação, introdução da capa porosa e o uso do compósito 33LSCM33_1000 e YSZ. Com o uso das duas primeiras estratégias, deve-se ter uma melhor fixação entre as partes das células e o uso de YSZ na formação do compósito deve proporcionar uma maior área superficial e, assim, um maior acesso à região de *TPB* que, por sua vez, melhora o desempenho da célula (MORALES et al, 2006).

Também deve-se atentar ao fato de que o material 33LSCM33_1000 não tem a estrutura porosa tomada como a melhor para o desempenho da função de eletrodo da *SOFC*. Ou seja, não é o material com a maior área superficial e com o menor tamanho de partículas. Dessa forma, o ótimo desempenho do material 33LSCM33_1000 nas células testadas em atmosfera de catodo é atribuído, por hipótese, à sua composição química. Esse material é rico em Sr e Mn nos sítios A e B, nessa ordem. Ele é o único material que possui concomitantemente uma maior quantidade de Sr e Mn. Dessa forma, a maior quantidade de Sr (Sr^{2+}) promove uma maior formação de Mn^{4+} devido à busca da eletroneutralidade. Sendo assim, a maior quantidade de Mn^{4+} promove a formação de uma maior quantidade de lacunas eletrônicas e/ou vacâncias de oxigênio, aumentando assim a população de portadores de carga elétrica. Bem como, a maior quantidade de Mn^{4+} proporciona uma redução na distorção da estrutura cristalográfica do material, devido à redução do efeito Jahn-Teller. Com a redução da distorção, tem-se a otimização do caminho de condução elétrica que concede maior

mobilidade aos portadores de carga. Por conseguinte, todos esses efeitos melhoram a condução elétrica do material que favorece o processo eletrocatalítico da reação de redução do oxigênio. Essa explicação é uma hipótese inicial, outras frentes de investigação devem ser estudadas. Por exemplo, esse material é o único como sintetizado a ter estrutura de cavidades ordenada na forma lamelar. Além disso, esse é o único material a ter uma fase cristalográfica principal que não pertence à estrutura perovskita, apesar de ser similar a tal estrutura. Não se sabe o efeito da estrutura em camadas sobre o processo eletrocatalítico.

O mais importante a ser observado são os dois seguintes fatos. Primeiro, apesar do material 33LSCM33_1000 (com ou sem YSZ) já se apresentar como um bom candidato a catodo do *SOFC*, ele pode ter suas estruturas e propriedades aprimoradas, pois esse material apresenta mistura de fases cristalográficas e presença de fases espúrias. Segundo, e principal fato, é que o material com a composição química 33LSCM33 não é encontrado na literatura até o presente momento como um candidato a catodo da *SOFC*. Em outras palavras, nessa tese se produziu um novo material (uma nova composição química) a ser usado como catodo e a ser investigado mais aprofundamente para tal função.

As informações sobre *ASRp*, *Rs* e processos dominantes a 950, 900 e 850 °C das células testadas em atmosfera de catodo estão resumidos na tabela 5.7.28.

Tabela 5.7.28 – Resumo das informações sobre *ASRp*, *Rs* e processos dominantes em 950, 900 e 850 °C das células testadas em atmosfera de catodo. IAE = interface amostra-eletrodo, RE = reação eletroquímica, CS = capa superficial e SI = processo sem identificação.

Candidatos a CATODO									
	ASRp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			Rs (Ω .)			Processo dominante		
	950 °C	900 °C	850 °C	950 °C	900 °C	850 °C	950 °C	900 °C	850 °C
75LSC_1000/L1100CP	15,1	31,2	59,9	60,6	84,0	112	IAE	IAE	IAE
75LSCM50_800/L900CP	75,0	121	214	582	612	963	IAE	CS	IAE
75LSCM50_1000/L1000	1,03	1,90	3,34	5,60	7,10	9,00	IAE	IAE	SI
75LSCM50_1000/L1000CP	9,75	15,4	25,4	66,5	80,6	103	IAE	IAE	IAE
75LSCM50_1300/L1300CP	0,72	1,91	4,10	5,90	7,90	9,90	IAE	IAE	IAE
75LSCM33_1000/L1100CP	67,0	133	322	306	419	640	IAE	IAE	IAE
75LSCF50_1000/L1200	116	138	258	252	276	489	IAE	IAE	IAE
75LSCF50_1000/L1200CP	573	850	1210	729	930	1000	CS	CS	CS
33LSCM33_1000/L1000	0,74	1,45	2,95	2,20	2,75	3,47	IAE	IAE	IAE
33LSCM33_1000/L1100	0,25	0,47	0,96	3,20	3,70	4,50	IAE	IAE	IAE
33LSCM33_1000/L1100CP	0,19	0,37	0,78	2,10	2,70	3,70	RE	IAE	IAE
33LSCM33_1000, YSZ/ L1100CP	0,15	0,20	0,30	6,28	7,89	10,6	IAE	IAE	IAE

As informações sobre ASR_p a 950 °C das células testadas em atmosfera de anodo e catodo estão resumidos na tabela 5.7.29. A título de comparação são apresentados valores de ASR_p de diferentes materiais encontrados na literatura (tab. 5.7.30).

Tabela 5.7.29 – Resultado de ASR_p das amostras investigadas na tese.

Célula	ASRp_ar (950 °C)	ASRp_7% H ₂ (950 °C)
33LSCM33_1000/900	Não fixou	
33LSCM33_1000/L1000	0,74	4,94
33LSCM33_1000/L1100	0,25	7,13 (940 °C)
33LSCM33_1000/L1100CP	0,19	1,95
33LSCM33_1000, YSZ/L1100CP	0,15	5,16
75LSCM50__1300/L1000	Não fixou	
75LSCM50_1300/L1150	Não fixou	
75LSCM50_1300/L1300CP	0,72	4,77
75LSCM50_1400/L1300CP	Não fixou	
75LSCM50_1000/L1000	1,03	3,58
75LSCM50_1000/L1000CP	9,75	32,9
75LSCM50_800/L900CP	75,0	2,60 (900 °C)
75LSC_1000/L1100CP	15,1	128
75LSCM33_1000/L1100CP	87,7	1353
75LSCF50_1000/L1200	116	24,0
75LSCF50_1000/L1200CP	573	10,2 (900 °C)

Tabela 5.7.30 – Comparação entre os resultados de ASR_p da tese com dados da literatura.

Amostra	Atmosfera	Temperatura	ASR_p	Referência
33LSCM33	ar	950 °C	0,19	Tese
33LSCM33:YSZ	ar	950 °C	0,15	Tese
33LSCM33	7% H ₂	950 °C	1,95	Tese
80LSCP90	97% H ₂	800 °C	0,70	ZENOU <i>et al</i> , 2016
80LSCP90:GDC	97% H ₂	800 °C	0,34	ZENOU <i>et al</i> , 2016
75LSCM50:YSZ:CGO	5% H ₂	950 °C	1,8	Morales <i>et al</i> , 2007
75LSCM50:YSZ	5% H ₂	950 °C	0,29	Morales <i>et al</i> , 2006
75LSCM50:YSZ	ar	950 °C	0,09	Morales <i>et al</i> , 2006
75LSCM50:YSZ	5% H ₂	950 °C	0,30	TAO e IRVINE, 2003
80LSM	ar	800 °C	0,396	PIAO <i>et al</i> , 2008
80LSM:YSZ	ar	850 °C	0,203	PIAO <i>et al</i> , 2008

Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

O método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura usado de forma inédita na síntese das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{Fe}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ produz materiais porosos, com polidispersão na métrica e no formato das partículas e dos poros, principalmente, produz microporos intrapartículas, mesoporos intrapartículas, macroporos interpartículas e interaglomerados de partículas. De tal forma, que os materiais finais apresentam uma estrutura porosa em forma de esponja, adequada para a permeação de gases em *SOFCs* e catalisadores.

Além disso, observa-se que tanto a estrutura cristalográfica como a estrutura porosa dos materiais investigados se modifica com a variação de um parâmetro de calcinação, a temperatura.

A maior temperatura de calcinação (a partir de 800 °C) promove a formação da estrutura perovskita em todos os materiais avaliados e reduz a presença de fases cristalográficas espúrias. Essa estrutura retém a fase ortorrômbica e/ou romboédrica e nunca a fase cúbica. A elevação da temperatura de calcinação favorece a retenção da fase romboédrica. A faixa de temperatura de calcinação empregada nesta tese (800 a 1300 °C) não é capaz de promover materiais com uma única fase cristalográfica, isto é, não é capaz de remover fases cristalográficas espúrias. A fase espúria SrCrO_4 (P121/n1) está presente em todas as amostras investigadas, com exceção da amostra calcinada em maior temperatura (1300 °C).

Além do mais, a calcinação colapsa o ordenamento da estrutura porosa e reduz a presença de mesoporos nas partículas, principalmente, os mesoporos no limiar entre micro-mesoporo. De tal forma, que esses mesoporos não são observados na amostra calcinada em maior temperatura, apesar dessa amostra ainda possuir macroporos interaglomerados de partículas. Por fim, aumenta o tamanho de partículas.

Assim como a calcinação, a dopagem dos materiais a base de cromita de lantânio modifica a estrutura cristalográfica como a estrutura porosa desses materiais.

Ao comparar os materiais com 75 %mol de La e calcinados a 1000 °C sem (75LSC) e com dopantes no sítio B (substituição parcial do Cr), observa-se que o ato de dopar esse sítio

favorece a retenção da fase romboédrica da estrutura perovskita e a formação de um maior volume de mesoporos, ao mesmo tempo, que produz uma maior quantidade de mesoporos menores e aumenta a área S_{BET} .

Quanto ao estudo do comportamento eletrocatalítico, observa-se que o melhor candidato tanto a anodo como a catodo da *SOFC* é o material com a composição química 33LSCM33. Por exemplo, a célula com o melhor desempenho no teste de anodo da família 75LSCM50 e da 33LSCM33 possui ASR_p igual a 3,58 e 1,95 Ωcm^2 em 950 °C, nessa ordem (75LSCM50_1000/L1000 e 33LSCM33_1000/L1100CP). Enquanto que no teste de catodo, a amostra 75LSCM50_1300/L1300CP (melhor candidato da família 75LSCM50) possui o valor de 0,72 Ωcm^2 e a 33LSCM33_1000/L1100CP o valor de 0,19 Ωcm^2 , ambas medidas em 950 °C. Sendo que a amostra 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP é a célula com menor valor de ASR_p da família 33LSCM33 no teste de catodo, valor de 0,15 Ωcm^2 (950 °C).

Além das células da família 33LSCM33 possuírem o melhor desempenho nos testes de eletrodo da *SOFC* entre as células investigadas, existe duas células dessa família (33LSCM33_1000/L1100CP e 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP) com valores de ASR_p menores que 0,2 Ωcm^2 . Esse valor é tomado como referência nos testes de catodo, sendo que valores menores que 0,2 Ωcm^2 são atribuídos a materiais candidatos a catodo da *SOFC* (MORALES, *et al* 2006). Consequentemente, tem-se dois materiais, um cerâmico (33LSCM33_1000) e um compósito cerâmico (33LSCM33_1000 + YSZ) candidatos a catodo da *SOFC*. Além do que, a medida de impedância da amostra 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP foi realizada em atmosfera de ar estático. Dessa forma, o valor de ASR_p dessa célula deve ser ainda menor se a medida for executada em fluxo de ar.

Também, foi identificada nesta tese que a resistência de polarização da amostra 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP em atmosfera de catodo é oriunda de dois processos, a saber: (1) transporte/transferência de intermediários de oxigênio/íons óxidos entre as camadas de 33LSCM33_1000 e YSZ e através do YSZ do compósito (maiores frequências) e (2) interdifusão de ar na camada de ar estagnada sobre a estrutura do eletrodo poroso da célula simétrica.

Deve-se notar que o material 33LSCM33_1000 é o único que possui concomitantemente a estrutura perovskita e a estrutura em camadas. Bem como, entre os materiais calcinados a 1000 °C, ele é o que possui o menor volume de poros, a menor área superficial BET e o maior tamanho de partículas. Apesar de ser o único material que na forma como sintetizado apresenta de forma clara o maior ordenamento dos poros preenchidos com

material orgânico (ordenados na forma de estrutura lamelar). Em outras palavras, é o material entre os calcinados a 1000 °C que possui a pior estrutura porosa para um candidato a eletrodo e, em tese, deveria ser o material com maior resistência elétrica de polarização. Entretanto, deve-se considerar que um material mais denso pode apresentar melhor condutividade eletrônica. Há certamente um compromisso entre composição, porosidade e perda de condutividade eletrônica.

Deve-se destacar que as características da estrutura porosa dos materiais exercem importante papel sobre a atividade eletrocatalítica. Por exemplo, nas células simétricas da família 75LSCM50 submetidas a teste para anodo, se observa a redução dos valores ASR_p à medida que se reduz a temperatura de calcinação dos materiais de eletrodo, isto é, as amostras com estrutura porosa mais otimizada (devido a menores temperaturas de calcinação) possuem os menores valores da resistência de área específica de polarização. Por exemplo, em 900 °C a célula 75LSCM50_800/L900CP tem o valor de $2,6 \Omega\text{cm}^2$, a amostra 75LSCM50_1000/L1000 tem $ASR_p = 6,14 \Omega\text{cm}^2$ e a 75LSCM50_13000/L1300CP tem o valor de $8,36 \Omega\text{cm}^2$. Todavia, o melhor desempenho tanto para anodo como para catodo das células com o material 33LSCM33_1000 não é justificado pelas características da estrutura porosa desse material. Assim sendo, esse desempenho advém de outra característica do material.

Dessa forma, assume-se, por hipótese, que o bom desempenho no teste de catodo é oriundo da composição química/defeitos no material 33LSCM33_1000. Pois, ele é o único que possui maior quantidade de Sr e Mn, simultaneamente. A maior quantidade de Sr (Sr^{2+}) promove uma maior formação de Mn^{4+} devido a busca da eletroneutralidade pelo material. Consequentemente, com a maior quantidade de Mn^{4+} tem-se a formação de uma maior quantidade de lacunas eletrônicas e/ou vacâncias de oxigênio, aumentando assim a população de portadores de carga elétrica. Bem como, a maior quantidade de Mn^{4+} proporciona uma redução na distorção da estrutura cristalográfica do material, devido à redução do efeito Jahn-Teller. Com a redução da distorção, tem-se a otimização do caminho de condução elétrica que concede maior mobilidade aos portadores de carga. Por conseguinte, todos esses efeitos melhoram a condução elétrica do material que favorece o processo eletrocatalítico da reação de redução do oxigênio. Além disso, esse desempenho é aprimorado ao introduzir YSZ ao formar o compósito, pois este composto aumenta a área superficial do material como um todo (MORALEZ, *et al* 2006).

O mais importante a ser observado é que são produzidos nesta tese dois materiais bons candidatos a materiais de catodo e que, principalmente, esses materiais possuem uma composição química não encontrada na literatura para tal finalidade, são inéditos.

6.2 Perspectivas de trabalhos futuros

Quanto a possíveis trabalhos futuros, se considera interessante identificar a temperatura de calcinação que proporcione aos materiais da tese a retenção de uma única fase cristalográfica, em especial o material 33LSCM33. Pois, entre os materiais investigados, ele possui o comportamento eletrocatalítico que menos depende de uma estrutura porosa otimizada. Dessa forma, a maior temperatura de calcinação necessária para produzir o material monofásico não afetaria tanto o seu desempenho eletrocatalítico. Ainda no tema cristalográfico, é pertinente desenvolver um *software* especializado no estudo de fases cristalográficas espúrias, de tal forma, que ele proporcione uma identificação mais fácil, rápida e segura dessas fases.

Também é relevante realizar medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) *in situ*, durante a síntese e a calcinação dos materiais com intuito de entender os mecanismos que levam ao ordenamento das cavidades em alguns materiais e que levam ao colapso desse ordenamento, nessa ordem. Assim como, fazer medidas de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) nas células simétricas antes e após as medidas de impedância com o objetivo de identificar os elementos das células e caracterizar o comportamento desses elementos diante da atmosfera usada nas medidas de impedância. Também deve-se usar técnicas não artesanais, mais metódicas e sistematizadas para produzir as células como intuito de garantir um controle sobre as espessuras dos elementos da célula e a adequada fixação desses elementos.

Quanto ao comportamento eletrocatalítico, é relevante calcular as energias de ativação dos processos eletrocatalíticos dos materiais candidatos a eletrodo que respeitam a relação de linearidade no gráfico de Arrhenius. Assim como, a utilização dos elementos de Warburg e de Gerischer no modelo de circuito elétrico equivalente com a finalidade de se buscar uma visão mais profunda sobre a natureza dos processos que ocorrem nas células simétricas.

Deve-se realizar a medida de impedância em fluxo de ar para a célula 33LSCM33_1000,YSZ/L1100CP para saber o real valor de ASR_p . Além disso, para essa célula e para a amostra 33LSCM33_1000/L1100CP deve-se realizar medidas de impedância

em atmosfera assimétrica, em função da pressão parcial de oxigênio e testes de rendimento de célula (densidade de potência *versus* densidade de corrente) para uma completa caracterização eletrocatalítica desses materiais.

Também é pertinente realizar um estudo, similar ao da tese, sobre o compósito cerâmico 33LSCM33+YSZ a partir da variação da razão em massa dos elementos que constituem o compósito.

Por último, se tem o anseio por suprir a necessidade de uma investigação mais ampla e profunda sobre os materiais 33LSCM33 e 33LSCM33,YSZ a partir do uso de métodos de síntese tradicionais, como reação no estado sólido e gelificação-combustão, com intuito de determinar qual método de síntese produz os materiais com menor resistência de área específica de polarização (*ASRp*).

ANEXOS

A.1 - Estudo da síntese

Esta parte do trabalho tem como objetivo principal descrever a síntese dos materiais e identificar qual a melhor forma de produzir as amostras, a fim de garantir a estequiometria dos compostos. Bem como, apresentar os problemas enfrentados durante a síntese.

O primeiro problema encontrado, se deveu à não solubilização do reagente de cloreto de cromo III no solvente aquoso acidificado (HCl diluído). Apesar de haver casos no método sol-gel de dispersão na forma de suspensão (CARTER e NORTON, 2013), na síntese das amostras desse trabalho isso se tornou um problema, pois foi difícil garantir a estequiometria do material final, tendo em vista que há perda do reagente toda vez em que a dispersão troca de recipiente, principalmente, durante a passagem da etapa do pH controlado para a etapa do tratamento hidrotérmico. Com o pH acertado não é mais possível usar o HCl diluído para facilitar o transporte do reagente fonte de cromo (corpo de fundo) para o recipiente de teflon que é posto em autoclave.

Diferentes tentativas foram executadas com intuito de resolver o problema da não solubilização do reagente fonte de cromo:

- 1) Variação na quantidade de dispersante;
- 2) Variação no intervalo de tempo de agitação da dispersão;
- 3) Variação da temperatura na qual se encontrava a dispersão;
- 4) Moagem do reagente fonte de cromo;
- 5) Variação na quantidade de reagente de cromo;
- 6) A combinação das tentativas anteriores;
- 7) Variação na velocidade da agitação mecânica;
- 8) Alteração da natureza do dispersante;
- 9) Variação da fonte de cromo.

As tentativas iniciaram-se com a variação da quantidade de dispersante, nessa etapa, misturou-se 0,7 g de CrCl_3 em 25, 50, 100, 200 e 400 mL de HCl diluído ($[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$) e as misturas permaneceram heterogêneas. Nas variações do intervalo de tempo, essas dispersões ficaram em agitação magnética por 2, 4, 6 e 24 horas e permanecem na forma de suspensão. Além disso, elas foram submetidas à variação de temperatura. Tanto as dispersões preparadas às temperaturas de 25 e 40 °C, quanto as que permaneceram a 80 °C apresentaram corpo de

fundo, ou seja, material precipitado no fundo do recipiente da reação. A dispersão não foi submetida a uma temperatura maior que 80 °C, tendo em vista, a evaporação do ácido clorídrico a temperaturas mais elevadas (LIDE, 2000).

Em outra tentativa, o CrCl_3 foi moído por meio de pistilo e almofariz de ágata e misturado em 400 mL de HCl diluído e submetido a agitação mecânica por 24 h à temperatura de 80 °C. Depois disso, constatou-se mais de uma fase na mistura. O mesmo ocorreu com a dispersão ao se misturar 0,1 g de cloreto de cromo III sob as mesmas condições descritas anteriormente. A mistura com 0,1 g de CrCl_3 também foi submetida a agitação mecânica com maior velocidade de agitação e mais uma vez essa tentativa não surtiu o efeito desejado.

Depois desses resultados, levantou-se a hipótese de alterar a natureza do dispersante. O dispersante que temos acesso é o etanol. Todavia, essa hipótese não foi verificada por saber que o etanol quebra as estruturas formadas pela ação do agente direcionador de estrutura, o Pluronic® P123 (SUNDBLOM *et al*, 2011). Além disso, verificou-se na literatura que o cloreto de cromo III é insolúvel em etanol, assim como, em acetona, éter e qualquer hidróxido com cátion metálico (LIDE, 2000).

Por último, levantou-se a hipótese de substituir a fonte de cromo. Dos cinco candidatos a fonte de cromo listados na tabela abaixo (tab. A.1.1), foi verificado experimentalmente que o CrCl_3 não era um candidato adequado tanto em dispersante aquoso como em dispersante aquoso acidificado, o que também relatava a literatura. Dentre os quatros reagentes restantes, conclui-se pela tabela abaixo, que o nitrato de cromo III nona hidratado é o melhor candidato por ser solúvel tanto em meio aquoso como em meio ácido e, conseqüentemente, em meio aquoso acidificado. Não se cogitou o uso de nenhum alcoóxido de cromo como fonte desse elemento químico devido ao altíssimo preço desse tipo de reagente. Por exemplo, ao se comparar duas fontes de cromo, um cloreto ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e um alcoóxido ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) obteve-se, respectivamente, os seguintes preços: R\$ 70,00 (100 g) e R\$ 1.588,00 (25 g) (SIGMA-ALDRICH, 2014).

Tabela A.1.1 – Candidatos à fonte de cromo. Legenda: I = insolúvel; S = solúvel; LS = levemente solúvel; Al = álcool; Ac = acetona; Et = éter; MeOH = hidróxido com cátion metálico; Acd = Ácido; MS = muito solúvel; D = decompõe e Alc = alcalino.

Reagentes	Solubilidade, em gramas por 100 cc		
	Água fria	Água quente	Outros solventes
CrCl_3	I	LS	I: Al, Ac, Et e MeOH
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58,5 ²⁵	S	S: Al; I: Et e LS: Ac
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	S	S	S: Al, Ac e Acd
CrF_3	I		I: Al, NH_3 ; LS: Acd
CrBr_3	I	S	MS: Al; D Alc

Em posse dessas informações, foram realizados testes com 0,8 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ em HCl diluído em água deionizada e o reagente solubilizou-se totalmente em apenas 2 mL desse dispersante. Lembrando que 0,1 g de CrCl_3 não se solubilizou em 400 mL de HCl diluído, foi possível definir a troca de precursor.

Concomitantemente com a tentativa de solucionar o problema da solubilização da fonte de cromo, investigou-se a natureza do corpo de fundo presente na água acidificada. Essa investigação parte das seguintes indagações: Esse corpo de fundo seria somente o cloreto de cromo que não havia se solubilizado? Seria o cloreto de cromo com uma estrutura distinta daquela do material antes de ser misturado? Ou seria uma parcela desse reagente que teria se decomposto e se precipitado? Ou ainda, poderia ser um material distinto do reagente de partida?

Para responder a essas questões, o corpo de fundo foi extraído da dispersão pelo método de filtragem por sucção e posteriormente analisado por difração de raios X.

Para a realização da filtragem por sucção é utilizado um kitassato, um funil de vidro, uma bomba de ar, dois papéis de filtro e um pequeno béquer.

O funil de vidro é acoplado ao kitassato, assim como, a mangueira da bomba de ar. Posteriormente, foram colocados dois papéis de filtro no funil. Como o equipamento totalmente preparado e a bomba ligada, começou o processo de despejar a dispersão no funil com o papel de filtragem. Depois que toda dispersão foi despejada ocorreu à lavagem do filtro com água destilada; a lavagem foi realizada duas vezes. Por fim, o filtro com o precipitado foi posto em um pequeno béquer e levado à estufa para secagem. O material permaneceu na estufa por 24 horas a 100 °C.

Como se pode observar pela figura abaixo (fig. A.1.1), os picos mais intensos do difratograma do corpo de fundo coincidem com os picos do difratograma do reagente CrCl_3 . Ao analisar os picos de menor intensidade, observa-se que os picos do difratograma do corpo de fundo não são tão intensos quanto aos do difratograma do reagente. Isso se deve à diferença no tempo da varredura por passo utilizada, sendo 20 s para o do reagente e 12 s para o corpo de fundo.

A seleção inicial dos reagentes a base de cloretos no projeto de pesquisa se deveu ao fato deles produzirem materiais com maior área superficial se comparados aos mesmos materiais sintetizados a partir de nitratos (BACANI, 2009). Portanto, o primeiro problema encontrado na síntese, após várias tentativas, foi resolvido pela troca do reagente. Passou-se a usar no decorrer do trabalho o reagente de cromo à base de nitrato.

Figura A.1.1 – Difratoograma do corpo de fundo e do reagente CrCl_3 .

Com esse problema resolvido, deu-se continuidade à síntese dos materiais. A última etapa de produção da amostra consistia em submetê-la à calcinação. A calcinação foi realizada a 400 °C com fluxo de ar, como estabelecido inicialmente no projeto de pesquisa. Todavia, as amostras que passaram por este tratamento térmico não apresentaram estrutura perovskita, muito menos, com uma única fase cristalográfica. Ou seja, o processo de síntese normalmente utilizado para a formação de materiais porosos de óxidos compostos não produziu material monofásico com a estrutura desejada. Apesar de não ser um problema para futuras aplicações o fato do material não ser monofásico, ou seja, não possuir uma única fase cristalográfica do óxido perovskita (ALIOTTA *et al*, 2015); é fundamental obter um material com estrutura perovskita. Como consta na literatura, óxidos com estrutura perovskita são, normalmente, obtidos em altas temperaturas ($\theta \geq 1000$ °C) (ISHIHARA *et al*, 2009). Portanto, uma possível solução para essa dificuldade seria elevar a temperatura de calcinação. Por exemplo, a amostra 75LSC foi exposta a temperatura de calcinação de 400, 600 e 800 °C em fluxo de ar e em forno tubular e a 1000, 1200 e 1400 °C em ar estático e forno mufla. Essa estratégia permitiu formar a estrutura perovskita a partir de 800 °C. Para temperaturas maiores, ocorreu o crescimento desta fase. Entretanto, esse êxito é parcial, pois a estrutura

desejada vem acompanhada de outra fase espúria. Ou seja, a questão não é que o material calcinado em altas temperaturas apresenta uma mistura de fases cristalográficas da perovskita (por exemplo, ortorrômbica com romboédrica) e sim, o fato desse material possuir fase secundária oriunda de uma estrutura distinta da desejada. As fases espúrias em pequena concentração não necessariamente prejudicam as propriedades de transporte iônico e eletrônico do material, desejável para aplicações em *SOFC* e catálise. Além disso, outros problemas surgiram oriundos da tentativa de solucionar o problema da estrutura pela elevação da temperatura de calcinação. O primeiro trata de uma questão mais prática que consiste no acesso a fornos que calcinem as amostras a temperaturas superiores a 1400 °C e acesso a barquetas que suportem essas temperaturas, tendo em vista, que a 1400 °C, a amostra pode ser contaminada pelo esmalte da barqueta. Essas dificuldades não são tão graves, pois possuem soluções simples como a troca por barquetas sem esmaltes e contato com laboratórios com fornos que operem em temperaturas superiores a 1400 °C. Contudo, para dar prosseguimento a essas estratégias é interessante pensar sobre a seguinte questão: deve-se continuar elevando a temperatura de calcinação para temperaturas iguais ou superiores a 1400 °C. Essa questão surge, pois, quanto maior a temperatura de calcinação menor será a área superficial do material (ISHIHARA *et al*, 2009), sendo que uma grande área superficial é essencial a um material candidato a eletrodo da *SOFC*.

É importante destacar que dentro do projeto de pesquisa, a síntese pode se tornar a etapa mais complexa, pois é nela que se encontram as maiores dificuldades, e é a etapa que consome o maior tempo.

A.2 – Estudo do NH_4Cl

A principal importância do estudo do sal NH_4Cl se deveu ao conhecimento adquirido a respeito dos materiais como sintetizados investigados na tese, bem como, as novas informações obtidas sobre o método de síntese. Para entender a relevância deste estudo é preciso saber que durante muito tempo neste trabalho, acreditou-se na obtenção da estrutura perovskita com a fase cúbica (Pm-3m), perovskita ideal, nas amostras como sintetizadas. Esse possível resultado foi extraído dos dados produzidos por difração de raios X em que o difratograma é tido como a “impressão digital” do material (CULLITY e STOKE, 2001). Na realidade, o difratograma da fase perovskita cúbica e do NH_4Cl são similares, o que motivou a hipótese de obtenção da fase perovskita desejada a baixa temperatura e o estudo sobre a

formação deste sal nas amostras como sintetizadas. Em outras palavras, considerou-se ter sido logrado essa estrutura perovskita em baixíssima temperatura (80 °C). Pois, essa é a maior temperatura que o material como sintetizado é exposto durante a síntese. Ela é empregada durante a etapa de tratamento hidrotérmico.

Apesar desse resultado contrariar as informações contidas na literatura a respeito desses materiais, assumiu-se a possibilidade da presença daquela estrutura cristalográfica. Pois, esses materiais nunca foram produzidos pelo método de síntese utilizado nesta tese. E, principalmente, por constar na literatura a cristalização de outras amostras devido à ação do tratamento hidrotérmico (por exemplo, WANG e YING, 1999).

Diante desse possível ótimo resultado, se alterou parcialmente o projeto de pesquisa inicial. E novas estratégias foram adotadas com o intuito de conservar essa estrutura perovskita em baixa temperatura e de remover a parte orgânica contida no material oriundo da presença dos agentes direcionador e dilatador de estrutura, P123 e TIPB, nessa ordem. O principal método adotado para tal finalidade foi a extração por SOXLET. Muito tempo e energia foram aplicados nesse método. Entretanto, bem mais tarde, durante o estudo do cloreto de amônio, descobriu-se que os difratogramas das amostras como sintetizadas não representavam a estrutura perovskita ideal. Na verdade, esses difratogramas retratam a estrutura cristalográfica do NH_4Cl .

Para entender como se deu essa descoberta e devido ao importante papel desempenhado pelo estudo do cloreto de amônio nesta pesquisa, ele é descrito separadamente neste item.

A motivação inicial deste estudo se deveu à necessidade de uma maior compreensão a respeito da síntese. Vale a pena mencionar que um dos principais objetivos desta tese se refere ao uso inédito do método de síntese nos materiais aqui investigados. Dessa forma, é preciso relembrar que o ácido HCl e a base NH_4OH estão presentes nas etapas de síntese. O HCl é usado para acidificar a solução aquosa e o NH_4OH é usado no controle do pH. Assim, como era de se esperar, da reação entre o ácido e a base, deveria surgir o sal, NH_4Cl . Todavia, até aquele momento, a presença desse sal não havia sido observada em nenhuma das etapas de síntese. Sendo assim, se questionava se o cloreto de amônio era produzido pelo método sol-gel com agente direcionador e dilatador de estrutura.

Diante dessa indagação, foi produzido o NH_4Cl no próprio laboratório utilizado nas sínteses. A produção do sal foi executada em condições similares as utilizadas nas sínteses das amostras. Isto é, misturou-se 25 mL de solução acidificada de HCl ($[\text{HCL}]=2\text{M}$) em 4 mL de

NH_4OH . A mistura ficou em agitação por 2 horas. A solução final era idêntica a solução final obtida para as amostras investigadas. Em seguida, a solução com o ácido e a base foi submetida a secagem. A secagem ocorreu na temperatura de patamar de 60 °C durante 24 h, com rampa de aquecimento de 5 °C/min e sempre com fluxo de ar dinâmico. Da mesma forma que as amostras investigadas eram submetidas à secagem. Após a secagem da mistura homogênea, foi obtido um pó branco (fig. A.2.1).

Figura A.2.1- (a) pó branco sintetizado e (b) NH_4Cl , extraído de https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_chloride.

O pó branco foi analisado por difração de raio X. A medida foi realizada no difratômetro modelo D8 DaVinci Discover (marca Bruker), no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF/USP). Foi aplicada uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Foi usado um passo de 0,02 ° e tempo de contagem por passo de 3 s. A medida foi realizada em temperatura ambiente.

O difratograma experimental foi comparado ao difratograma teórico obtido no banco de dados *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)* (tab. A.2.1).

Tabela A.2.1 – Informações sobre o padrão usado como referência na análise do sal.

Grupo espacial	Rede de Bravais	Estrutura cristalográfica	Temperatura	Pressão	Radiação	Código ICSD
Pm-3m	Cúbica simples	Tipo CsCl	304,5 K	Atmosférica	Raio X	22141

Ao comparar os difratogramas (fig. A.2.2) fica evidente que a síntese produziu o cloreto de amônio (tab. A.2.2). Além disso, essa constatação reforça a ideia da formação do sal durante a síntese das amostras da tese.

Figura A2.2 – Difratograma experimental do pó branco em vermelho e do padrão de NH₄Cl em preto (obtido no ICSD).

Após essa constatação, passou-se a questionar se o sal era removido das amostras como sintetizadas durante alguma etapa de processamento. Tendo em vista, que as etapas posteriores de processamento eram em baixa temperatura. A secagem e o tratamento hidrotérmico ocorrem em 60 e 80 °C, respectivamente. Em outras palavras, a amostra sempre foi exposta a baixas temperaturas, temperatura insuficientes para remover o NH₄Cl (decompõe-se a 338 °C e a temperatura de ebulição é de 520 °C, LIDE, 2000).

Tabela A.2.2 – Comparação entre as posições e as intensidades dos picos dos difratogramas do pó branco e do padrão NH₄Cl para os cinco picos mais intensos.

Pó branco sintetizado			NH ₄ Cl padrão		
2 theta (°)	I/I _o (%)	Ordem das intensidades	2 theta (°)	I/I _o (%)	Ordem das intensidades
22,99	13,56	2°	22,94	25,87	2°
32,72	100	1°	32,66	100	1°
46,90	5,84	4°	46,86	14,36	4°
52,82	4,60	5°	52,80	8,87	5°
58,32	11,52	3°	58,30	25,18	3°

Para verificar a presença do NH_4Cl nas amostras como sintetizadas foram usadas duas técnicas de caracterização, a saber: % de Cl e *XRD*.

A técnica de % de Cl foi utilizada em duas amostras, uma como sintetizada (33LSCF33) e em uma calcinada a 400 °C (75LSC_400). A amostra 33LSCF33 apresenta 34,98 % de Cl, o que fortalece a ideia da presença de sal nas amostras como sintetizada. Ao passo que, a amostra 75LSC_400 possui 6,04 % de Cl. Uma redução de 82,73 % de Cl ao calcinar a amostra a 400 °C, sendo que a temperatura de decomposição do NH_4Cl é de 338 °C (fig. A.2.3).

Figura A.2.3 – Resultados de % de Cl.

Amostra	Cl (%)
13261-33LSCF33	34,98
17451-75LSC-400	6,04

Ao comparar os difratogramas experimentais do NH_4Cl e das amostras como sintetizadas, observa-se uma enorme semelhança entre eles. O que pode ser usado com indício da presença do cloreto nas amostras como sintetizadas (fig. A.2.4).

Diante da semelhança dos difratogramas do NH_4Cl e da fase perovskita cúbica, um novo questionamento foi colocado: os difratogramas das amostras como sintetizadas indicam a presença da estrutura perovskita com retenção da fase cúbica à temperatura ambiente?

Essa questão é extremamente importante, pois, como mencionado inicialmente, os caminhos de processamento do material e de investigação adotados desde o começo do trabalho baseava-se na hipótese de que as amostras como sintetizadas possuíam a estrutura perovskita com a fase cúbica a temperatura ambiente. Diante deste possível resultado novos caminhos foram adotados na tese, como, por exemplo, a extração via SOXLET para remover os compostos orgânicos do material em detrimento do processamento de calcinação.

Além de ser uma questão importante, ela é muito complexa se levarmos em conta a semelhança entre os difratogramas teóricos do $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{Pm-3m}}$ e do $75\text{LSC}_{\text{Pm-3m}}$ (fig. A.2.5). Além do que, ambas são cúbicas simples o que torna impossível distingui-las pelo teste de $\frac{\sin^2\theta_{i+1}}{\sin^2\theta_1}$. Esse teste consiste em comparar os resultados de $\frac{\sin^2\theta_{i+1}}{\sin^2\theta_1}$ das amostras, em

que θ é o ângulo de Bragg, aos valores de $\frac{s_{i+1}}{s_1}$ dos diferentes tipos de redes de Bravais cúbica: cúbica simples (*SC*), cúbica de corpo centrado (*BCC*) e cúbica de face centrada (*FCC*). Também se compara aos valores da estrutura cúbica tipo diamante. Sendo $s = h^2 + k^2 + l^2$ e “h”, “k” e “l” os índices de Miller (hkl) (CULLITY e STOCK, 2001).

Figura A.2.4 – Difratomogramas experimentais das amostras NH_4Cl , 75LSC e 75LSCF50.

Figura A.2.5 – Difratomogramas teóricos de NH_4Cl e 75LSC.

Para sanar a dúvida anterior foram realizados 2 estudos. Primeiro, avaliou-se o gráfico de *XRD* de uma amostra calcinada em diferentes temperaturas (75LSC). Segundo, avaliou-se o difratograma de uma amostra (CeO_2) distinta das investigadas, porém produzida pelo mesmo método de síntese das amostras objeto de estudo da tese.

As amostras como sintetizadas apresentam difratogramas semelhantes aos da estrutura CsCl e CaTiO_3 . Todavia, o resultado de *XRD* da amostra 75LSC calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ é bem diferente dos resultados anteriores, lembrando que o NH_4Cl se decompõe a $338\text{ }^\circ\text{C}$. O mesmo se observa no resultado da amostra calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que a temperatura de ebulição do cloreto de amônia é de $540\text{ }^\circ\text{C}$. Isso tudo reforça a ideia da presença do NH_4Cl nas amostras como sintetizadas, tendo em vista que o sal seria eliminado a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Outro fato interessante, é que a partir da temperatura de calcinação de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (800 , 1000 e $1200\text{ }^\circ\text{C}$), o difratograma passa a apresentar características semelhantes ao da estrutura perovskita, mas com a presença de fase espúria (fig. A.2.7). Na literatura relata-se que a estrutura perovskita com fase espúria surge a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em amostras com composição química semelhante aos das amostras investigadas na tese.

Figura A.2.6 – Difratograma experimental da amostra 75LSCM50 e padrões de NH_4Cl e 75LSC.

Dessa forma, conclui-se que o difratograma das amostras como sintetizadas é, na verdade, do NH_4Cl , que o sal desaparece entre 400 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ e que a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ surge a estrutura perovskita das amostras investigadas.

Figura A.2.7 – Difratoograma da amostra 75LSC calcinada em diferentes temperaturas.

Outra linha de pesquisa do grupo ao qual o doutorando pertence, consiste em estudar a céria (CeO_2) como candidato a anodo da célula combustível de óxido sólido.

A CeO_2 é produzida pela mesma técnica de síntese das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{Fe}_{1-y})\text{O}_{3-\text{sigma}}$, ou seja, também faz uso de uma solução aquosa acidificada por HCl e com controle de pH por NH_4OH . Melhor dizendo, o cloreto de amônio deveria estar presente na síntese da CeO_2 e, conseqüentemente, o difratograma da céria como sintetizada deveria ser semelhante ao do sal. Ao passo que, esse óxido possui uma estrutura do tipo fluorita com fase cúbica de corpo centrado e seu difratograma é distinto dos associados as estruturas CsCl e CaTiO_3 .

Dessa forma, se o difratograma da amostra céria como sintetizada for semelhante ao do sal e da perovskita, fica evidente a presença do NH_4Cl na amostra como sintetizada produzida pela técnica sol-gel, pois CeO_2 não corre o risco de possuir a estrutura perovskita.

Ao observar o difratograma da céria como sintetizada, fica evidente a semelhança ao difratograma do sal (fig. A.2.8). Ratificando, mais uma vez, a presença do sal nas amostras como sintetizadas, tanto em CeO_2 como $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{Fe}_{1-y})\text{O}_{3-\text{sigma}}$, produzidas pelo método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura.

Com todas essas evidências, conclui-se que:

1. O cloreto de amônio é formado durante a síntese pelo método sol-gel com agentes direcionador e dilatador de estrutura;
2. O NH_4Cl está presente nas amostras como sintetizadas;
3. A partir da temperatura de calcinação de $800\text{ }^\circ\text{C}$, o sal não está mais presente nas amostras investigadas e que surge a estrutura perovskita nessas amostras;
4. O difratograma das amostras como sintetizadas não se refere a estrutura perovskita e, sim a estrutura CsCl .

Fica claro a enorme complexidade em realizar a distinção entre os difratogramas associados às estruturas CsCl e CaTiO_3 , tanto pela semelhança dos difratogramas como pelo fato de ambas serem cúbicas simples. Além do que, a premissa inicial foi submetida a várias análises externas e em nenhum momento foi questionado a presença do sal nas amostras como sintetizadas investigadas nessa tese. É importante destacar que a descoberta relatada não foi realizada por nenhum examinador externo e sim pelo doutorando que motivado pelas suas indagações realizou uma investigação elaborada e minuciosa.

A partir das descobertas e devido ao curto tempo para finalizar o doutorado foram realizadas mais uma vez alterações no projeto de pesquisa inicial. Ficará claro que as alterações promovidas no projeto inicial são assertivas, tendo em vista, que elas são responsáveis pelos melhores resultados da tese.

Figura A.2.8 – Comparação entre os difratogramas da amostra céria e dos padrões de 75LSC e NH_4Cl .

Referência Bibliográfica

- ALIOTTA, C. *et al.* Direct methane oxidation on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\sigma}$ perovskite-type oxides as potential anode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 180, p. 424 -433, 2015.
- BACANI, Rebeca. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Ni}$ para aplicação em anodos de células a combustível de óxido sólido**. São Paulo: USP, 2014. 165 p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2014.
- BACANI, Rebeca. **Sistema porosos de zircônia céria**. São Paulo: USP, 2009. 165 p. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2009.
- BAEK, S. W., JEONG, J., SCHLEGL, H. AZAD, A. K., PARK, D. S., BAEK, U. B. e KIM, J. H. Metal-supported SOFC with an aerosol deposited in-situ LSM and 8YSZ composite cathode. **Ceramics International**. 2015.
- BECK, J. S. *et al.* A new Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.** V. 114, p.10834-10843.
- BORGES, F.S. **Elementos de Cristalografia**. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1982.
- BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego (USA): ACADEMIC PRESS, INC, 1990. Chapter 1.
- BRUNAUER, S., EMMET, P. H. and TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**. Nº 60, p. 309-319, 1938.
- CARTER, C. B. e NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 2 ed. New York, Springer, 2013.
- CASTRO, M. D. L. de; CAPOTE, F. P. Soxhlet extraction: past and present panacea. **Journal of Chromatography A**. V. 1217, p. 2383 – 2389, 2010.
- CULLITY, B.D e STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ª ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 2001.
- COLLINS, T. J. Imagej for microscopy. **Bio Techniques**. Nº 43, p. S25-S30, 2007.
- CRISTIANI, C. *et al.* Synthesis of nanostructured perovskite powders via simple carbonate co-precipitation. **Chemical Papers**. N. 67, p. 526-531, 2013.
- EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy**. 2º ed. Springer, 2016.
- FRIEBERGER, N. e GLATTER, O. Small-Angle from Hexagonal Liquid Crystals. **J. Phys. Chem. B**. V. 110, p. 14719 – 14727, 2006.

GLATTER, O.; KRATKY, O., (1982). **Small Angle X-ray Scattering**, Academic Press, New York.

GOMES, C. B. (Org.). **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1983.

GORTE, R. J. e VOHS, J. M. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. V. 14, p. 236 – 244, 2009.

HAAG, J. M. *et al.* Application of La Sr₂Fe₂CrO_{9-σ} in Solid Oxide Fuel Cell Anodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**. N° 11, P. B51-53, 2008.

HASHIMOTO, T. *et al.* Analysis of crystal structure and phase transition of LaCrO₃ by various diffraction measurements. **Solid State Ionics**. N. 132, p. 183-190, 2000.

MORI, T. and KAMEGASHIRA, N. The layered structure of La substituted SrMnO₃. **Journal of Alloys and Compounds**. N. 313, p. L1-L4, 2000.

HENCH, L. L. e WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chem. Rev.** V. 90, p. 33-72, 1990.

HUA, Zi-Le *et al.* Preparation of mesoporous silica films on glass slide: surfactant template removal by solvent extraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 292, p. 177-183, 2001.

IRVINE, J. T. S., SINCLAIR, D. C. and WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advance Materials**. N° 2, p. 132-138. 1990.

ISHIHARA, T. *et al.* **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. New York, Springer, 2009.

JENKINS, R.; SNYDER, R.L. (1996). **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, John Wiley & Sons, New York.

JIANG, *et al.* Electrical conductivity and performance of doped LaCrO₃ perovskite oxides for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**. V. 176, p. 82-89, 2008.

JOHANSSON, Emma M. **Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica**. 2010. Licentiate Thesis – Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping (Sweden), 2010.

JORGENSEN, M. J., and MOGENSEN, M. Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite. **Journal of The Electrochemical Society**. N° 148, P. A433-A442, 2001.

KENDALL, K. and KENDALL, M. **High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century. Fundamentals, Design and Applications**. Elsevier, 2016.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**. V. 359, p.710 – 712, 1992.

LEE, B. I., GUPTA, R. K. e WHANG, C. M. Effects of solvent and chelating agent on synthesis of solid oxide fuel cell perovskite, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\sigma}$. **Materials Research Bulletin**. V. 43, p. 207 – 221, 2008.

LIDE, D. R. (Org.). **Handbook of Chemistry and Physics**. 75 ed. CRC Press, 2000 – 2001.

LIFSHIN, E. *et al.* **X-ray Characterization of Materials**. Wiley-VCH, 1999.

LOPES, W. A. L. e FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**. V. 27, p. 670-673, 2004.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction en Solid Surfous**. John Willy & Sons Inc. 1996

MAHAN, B. M. e MYERS, R. J. **Química – um curso universitário**. São Paulo, Edgard Blucher, 1996.

MANDAL, M. e KRUK, M. Versatile approach to synthesis of 2-D hexagonal ultra-large-pore periodic mesoporous organosilicas. **Journal of Materials Chemistry**. V. 20, p. 7506 – 7516, 2010.

MARTÍNEZ, P. *et al.* Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC. **Journal of Power Sources**. V. 159, p. 914 – 921, 2006.

MINH, N. Q. e TAKAHASHI, T. **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**. Elsevier, 1995.

MORALES, J. C. R *et al.* **Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)**. Centro de la cultura popular canaria, 2008.

MORALES, J. C. R., VÁZQUEZ, J. C., PÉREZ, B. B., MARTÍNEZ, J. P., LÓPEZ, D. M., IRVINE, J. T. S. e NÚÑEZ, P. LSCM-(YSZ-CGO) composites as improved symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**. Nº 27, p. 4223-4227, 2007.

MORALES, J. C. R., VÁZQUEZ, J. C., MARTÍNEZ, J. P., LÓPEZ, D. M., e NÚÑEZ, P. On the simultaneous use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**. Nº 52, p. 278-284, 2006.

OLIVEIRA, C. L. P. de. **Estudos de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos por Sistemas Biológicos: Teoria e Aplicações**. Campinas: UNICAMP, 2005. 269 p. Tese (Doutorado), Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

PATARIN, Jöel. Mild Methods for Removing Organic Templates from Inorganic Host Materials. **Angew. Chem. Int**. V. 43, p. 3878 – 3880, 2004.

PELOSATO, R. *et al.* Co-precipitation synthesis of SOFC electrode materials. **International Journal of Hydrogen Energy**. N. 38, p.480-491, 2013.

PIAO, J., SUN, K., ZHANG, N. e XU, S. A study of process parameters of LSM and LSM–YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. **Journal of Power Sources**. Nº 175, p. 288-295, 2008.

PRIMDAHL, S., HANSEN, J. R., GRAHK-MADSEN, L. e LARSEN, P. H. Sr-Doped LaCrO_3 Anode for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**. Nº 148, p. A74-A81, 2001.

RAZA, M. A. *et al.* Synthesis of nanoparticles of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\nu}$ (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application. **Journal of Alloys and Compounds**. N.485, p. 593-597, 2009.

RIDA, K. *et al.* Effect of strontium and cerium doping on the structural characteristics and catalytic activity for C_3H_6 combustion of perovskite LaCrO_3 prepared by sol-gel. **Applied Catalysis B: Environmental**. N. 84, p. 457 – 467, 2008.

SAYAGUÉS, M. J. *et al.* Room temperature mechanosynthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) system and microstructural study. **Journal of Solid State Chemistry**. N. 188, p. 11-16, 2012.

SCHNABLEGGER, H., Singh, Y. **A Practical Guide to SAXS**, Anton Par, Austria.

SIGMA-ALDRICH. Acessado em: 27/10/2014. Disponível em:
< http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html?gclid=CJjPh4_EjMICFSdn7AodVx8Aeg>

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. Florida (USA): CRC Press, 1996.

SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Florida (USA): CRC Press, 1998.

SUNDBLOM, A. Decoupling particle formation from intraparticle ordering in mesostructured silica colloids. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 145, p. 59- 64, 2011.

STORCK, S., BRETINGER, H. e MAIER, W. F..Characterization of micro- and mesoporous solid by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**. Nº 174, p. 137-146, 1998.

TAO, S. e IRVINE, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. **Nature Materials**, V. 2, p.320 – 323, 2003.

TAO, S. e IRVINE, J. T. S. Synthesis and Characterization of $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs. **Journal of The Electrochemical Society**. N. 151, p. A252-A259, 2004.

TOMPSETT, G. A. e SAMMES, N. M. Characterisation of the SOFC material, LaCrO_3 , using vibration spectroscopy. **Journal of Power Sources**. V. 130, p. 1 – 7, 2004.

3DCIÊNCIA.WORDPRESS. Acessado em: 14/04/2017.Disponível em: <
<https://3dciencia.wordpress.com/2013/01/25/perovskite/>>

YU, C., YU, Y. e ZHAO, D. Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer. **Chem. Commun.** V. 7, p. 575 – 576, 2000.

ZHAO, D. *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, V. 279, p. 548-552, 1998.

ZHOU, G. *et al.* From cylindrical-channel mesoporous silica to vesicle-like silica with well-defined multilamella shells and large inter-shell mesopores. **J. Mater. Chem.** V. 17, p. 2839 - 2844, 2007.

ZUPAN, K. *et al.* Phase and microstructure development of LSCM perovskite materials for SOFC anodes prepared by the carbonate-coprecipitation method. **Material and Technology**. N. 50, p. 743 – 748, 2016.

ZENOU, V. Y., FOWLER, D. E., GAUTIER, R., BARNETT, S.A., POEPPELMEIER, K. R. e MARKS, L. D. Redox and phase behavior of Pd-substituted (La,Sr) CrO₃ perovskite solid oxide fuel cell anodes. **Solid State Ionics**. N° 296, p. 90-105, 2016.

WANG, C. C. e YING, J. Y. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. **Chem Mater**. N° 11, p. 3113-3120, 1999.

WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy**. Cambridge University Press. 1997.