

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

PPGE3M

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
NANOESTRUTURADAS ELETROFIADAS DE $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$
COM/SEM CuO PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS**

Rafael Hubert Silva

Porto Alegre - RS

2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

PPGE3M

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
NANOESTRUTURADAS ELETROFIADAS DE $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$
COM/SEM CuO PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS**

Rafael Hubert Silva

Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2020

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

Dezembro de 2020

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela oportunidade, pela paciência, pelos incentivos e por acreditar que esta tese fosse possível até o fim.

Gostaria também de agradecer a todos os colegas de Lacer, pela amizade e companhia durante os momentos difíceis desta tese.

Aos colegas e professores do Departamento de Conversão e Armazenamento de Energia-DTU, em especial ao professor Vincenzo Esposito e à pesquisadora Debora Marani que nunca desistiram deste trabalho, e fizeram mais do que o possível para que ele se realizasse.

À minha família, minha mãe Helena Terezinha Hubert Silva que sempre soube que este trabalho vingaria, até em momentos difíceis, meu pai Luiz Carlos Fernandes da Silva e meu irmão Gabriel Hubert Silva pelo apoio e observações infalíveis e a Adelaide Baptistella Hubert (*in memoriam*).

Aos professores e funcionários do PPGE3M.

Ao Cnpq pela bolsa do Ciências sem Fronteiras no exterior e à CAPES pelo apoio financeiro.

E por fim a todos que de alguma forma contribuíram para que esta tese fosse possível.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
3	REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1	ENERGIAS MAIS LIMPAS E SITUAÇÃO ATUAL	6
3.2	MÉTODOS NÃO ELETROCATALÍTICOS DE CONVERSÃO DE GASES DE EXAUSTÃO	9
3.2.1	REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA COM AMÔNIA (NH ₃ -SCR)	9
3.2.2	ARMAZENAMENTO DE NO _x E CATÁLISE DE REDUÇÃO (NSR).....	10
3.2.3	REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA COM HIDROCARBONETOS (HC-SCR)	10
3.3	DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS	11
3.3.1	CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	11
3.3.2	COMPONENTES DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO – SOFC	13
3.3.2.1	Interconector	13
3.3.2.2	Ânodo.....	14
3.3.2.3	Eletrólito	14
3.3.2.4	Cátodo.....	16
3.3.3	DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS PARA CONVERSÃO DE GASES DE EXAUSTÃO	17
3.3.3.1	Redução eletroquímica de NO _x	17
3.4	ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO	19
3.5	FUNDAMENTOS DA TÉCNICA DE <i>ELECTROSPINNING</i>	20
3.5.3	FORMAÇÃO DO JATO	21
3.5.4	FATORES DE INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS	24
3.5.5	<i>ELECTROSPINNING</i> DE FIBRAS CERÂMICAS.....	25
3.5.6	TECIDOS E NÃO-TECIDOS	26
3.6	NANOFIBRAS DE CGO.....	27
3.7	ESTRUTURAS HETEROGÊNEAS DE CGO CONTENDO COBRE	27
3.8	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	28
3.8.1	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	28
3.8.2	AMOSTRAS TÍPICAS PARA EIS	30

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1	SÍNTESE DAS NANOFIBRAS CERÂMICAS	31
4.1.1	SÍNTESE DAS NANOFIBRAS DE $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	32
4.1.2	SÍNTESE DAS NANOFIBRAS DE CGO+CuO.....	35
4.2	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA	36
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS PRODUZIDAS	37
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	37
4.3.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	37
4.3.3	CRISTALINIDADE E FASES PRESENTES	37
4.3.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAS DAS NANOFIBRAS DE CGO	42
5.2	NANOFIBRAS DE CGO+CuO	50
5.3	CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DAS NANOFIBRAS DE CGO	53
6	CONCLUSÕES	60
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Número de publicações por ano de 2000 até o ano de 2020. Último acesso em 18.11.2020 (http://www.sciencedirect.com).	3
Figura 3.1 MEV das nanofibras, em baixa (a) e alta (b) magnificação, sintetizadas para aplicação no método de SCR ⁶	8
Figura 3.2 Esquema de uma célula a combustível, adaptado de Huang (2006) ⁴⁶	12
Figura 3.3 Esquema da região de tripla fase reacional ⁵⁸	16
Figura 3.4 Representação esquemática de uma célula de purificação eletroquímica de gases de combustão ³⁴	18
Figura 3.5 Estrutura cristalina do material CGO10 ⁶³	20
Figura 3.6 Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> ⁷¹	21
Figura 3.7 Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente ⁷⁴	22
Figura 4.1 Fluxograma dos trabalhos realizados no desenvolvimento desta tese. Primeiramente forma-se a solução precursora, em seguida se faz o <i>electrospinning</i> , as fibras a verde são processadas e tratadas termicamente e então se faz a caracterização das mesmas. O sal precursor para o cobre foi adicionado apenas na síntese das fibras de CGO+CuO.	31
Figura 4.2 Esquema do procedimento experimental de <i>electrospinning</i> usado neste trabalho.	32
Figura 4.3 Equipamento de <i>electrospinning</i> utilizado.	34
Figura 4.4 Esquema da amostra para caracterização por EIS.	36
Figura 4.5 Equipamento utilizado para as medições eletroquímicas, foto a esquerda apresenta o forno e o dispositivo que coleta os sinais elétricos e em destaque a direita o porta amostras com capacidade para 4 amostras simultâneas que são posicionadas entre telas de ouro para realização das análise.	38
Figura 4.6 Relação entre média reduzida do comprimento de interceptação (com relação ao raio da fibra r) e porosidade total para arranjos de nanofibras unimodais, como obtidas a partir de simulações de Monte Carlo ¹⁰⁴	40
Figura 4.7 Imagens representando a origem e como os dados geométricos e morfológico foram coletados para o cálculo da porosidade e da condutividade dos dispositivos analisados neste trabalho.	41
Figura 5.1 Perfil da análise termogravimétrica das membranas eletrofiadas de CGO.	42
Figura 5.2 Análise de EDS das fibras de CGO600.	43

Figura 5.3 (a) Padrão de DRX das nanofibras de CGO verde e tratadas em diferentes temperaturas; (b) Imagem de MEV das nanofibras tratadas termicamente a 600 °C.	44
Figura 5.4 Ampliação do plano cristalográfico (111).	45
Figura 5.5 Imagens de MEV para as diferentes amostras (a) CGO500, (b) CGO600, (c) CGO700, (d) CGO800, (e) CGO900, (f) evolução dos tamanhos de grão e cristalito com as temperaturas de tratamento térmico.	47
Figura 5.6 Imagens de MET, SAED e HR-TEM das amostras (a-c) CGO600, (d-f) CGO700, e (g-i) CGO900, respectivamente.	49
Figura 5.7 Nanofibras de CGO+CuO tratadas termicamente a 600 °C.(a) Padrão de DRX; (b) imagem por MEV.	51
Figura 5.8 Imagens contendo, (A) EDS apenas da partícula de CuO, (B) EDS da intercessão entre nanofibra e partícula, (C) EDS apenas da nanofibra, (D) Imagem por MET da nanofibra de CGO+CuO.	52
Figura 5.9 (a) Fotografia de uma célula simétrica nanofibrosa de CGO600; (b) micrografia de MEV da mesma célula; indicação da espessura (ca. 100 μm) e dos eletrodos de ouro; (c) esquema de uma célula simétrica de CGO exemplificando um possível caminho da condução iônica ao longo de nanofibras individuais (componente <i>bulk</i>) e através diferentes nanofibras (componente interfacial). .	53
Figura 5.10 Circuito equivalente e gráfico de Nyquist para CGO600 e CGO700 em diferentes temperaturas.	55
Figura 5.11 Espectros de impedância apresentados na forma de gráficos de Nyquist, para células compostas por nanofibras de CGO600 e CGO700.	56
Figura 5.12 Gráfico de Arrhenius comparando o comportamento do CGO policristalino denso ¹⁰⁸ com a resposta <i>bulk</i> (região de alta frequência, condução ao longo das nanofibras) e com a resposta eletroquímica total (ao longo das nanofibras e através das nanofibras).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Elementos em circuitos equivalentes	29
Tabela 4.1 Reagentes utilizados e suas funções.....	33
Tabela 5.1 Propriedades morfológicas principais, determinadas por DRX e MEV das amostras de CGO após tratamento térmico em diferentes temperaturas.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1D – Uma dimensão

3D – Três dimensões

ASR – *Area specific resistance*

CA – Corrente alternada

Ca - *Circa*

CPE – *Constant phase element*

DRX – Difração de Raios X

DTA - *Diferencial thermal analysis*

DTU – Universidade técnica da Dinamarca

E_a – Energia de ativação

EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

EIS – *Electrochemical impedance spectroscopy*

HC-SCR – *Hydrocarbon selective catalytic reduction*

IT-SOFC – *Intermediate temperature solid oxide fuel cell*

LNC - *Lean NO_x catalysts*

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NO_x – Óxidos de nitrogênio

NSR - *NO_x storage-reduction*

OCV – *Open circuit voltage*

PVP – Polivinilpirrolidona

SAED – *Selected area electron diffraction*

SCR – *Selective catalytic reduction*

SOFC – *Solid oxide fuel cell*

TGA - *Thermogravimetric analysis*

TPB – *Triple phase boundary*

t - Tempo

ω - Frequência

I_o - Corrente de polarização
 E_o - Amplitudes de polarização
 R - Resistência
 E - Polarização
 I - Corrente
 Z - Impedância
 Φ - Vetor de impedância
 Y_0 - Módulo da impedância
 α - Constante empírica
 j - Unidade imaginária
 σ_{NF} - Condutividade das nanofibras
 R_{NF} - Resistência das nanofibras
 V_{NF} - Volume das nanofibras
 $V_{porosidade}$ - Volume da porosidade
 V_{tot} - volume total
 D = Tamanho médio de cristalito
 K = Constante dependente da forma
 λ = Comprimento de onda dos raios X
 β = Alargamento da linha de difração
 θ = Ângulo de Bragg

RESUMO

Esta tese tem por objetivo investigar a síntese por *electrospinning* de nanofibras de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (CGO) para formar membranas livres de suporte, sem e com adição de óxido de cobre ao CGO, e sua caracterização para aplicações em dispositivos eletroquímicos. Para a síntese das nanofibras de CGO, foram utilizados nitratos hexahidratados de cério e de gadolínio. Como agente estruturante das fibras no processo de *electrospinning*, foi utilizada a polivinilpirrolidona. Após a síntese, as nanofibras de CGO foram tratadas termicamente ao ar a 500, 600, 700, 800 e 900 °C, a fim de remover o agente polimérico e formar a fase cerâmica desejada. Como resultado, constatou-se um crescimento gradual do grão de estruturas policristalinas densamente compactadas para estruturas semelhantes a um colar de pérolas em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. Essa evolução é acompanhada de fragilidade para amostras tratadas em temperaturas acima de 800 °C. A caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) das membranas espessas (100µm) e porosas, formadas pelas nanofibras de CGO sugere tanto uma condutividade percolativa iônica pela rede cristalina ao longo das nanofibras individuais, quanto à condução através de intersecções entre nanofibras individuais. As membranas otimizadas tratadas a 600 e 700 °C exibem uma resposta eletroquímica *bulk* semelhante, mas um comportamento eletroquímico interfacial diferente (baixa frequência), associado a um efeito de tamanho de grão. Nanofibras com 10% do elemento cobre em relação ao elemento cério, resultaram em nanofibras policristalinas de CGO decoradas com partículas de CuO, caracterizando-se como heteroestruturas fixadas às nanofibras. Tais sistemas são relatados na literatura com potencial de aplicação como eletrodos na conversão de gases NO_x de combustão.

Palavras-chaves: cério; gadolínio; cobre; nanofibras; espectroscopia de impedância; condutividade iônica; *electrospinning*

ABSTRACT

This thesis aims to investigate the electrospinning synthesis of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) nanofibers to form support free membranes, without and with copper oxide addition to CGO, and their characterization for applications in electrochemical devices. For the synthesis of CGO nanofibers, cerium and gadolinium hexahydrate nitrates were used. As a structuring agent for the fibers in the electrospinning process, polyvinylpyrrolidone was used. After synthesis, the CGO nanofibers were heat treated in air at 500, 600, 700, 800 and 900 °C, in order to remove the polymeric agent and form the desired ceramic phase. As a result, there was a gradual growth of the grain from densely compacted polycrystalline structures to pearl necklace-like structures due to the increase in heat treatment temperatures. This evolution is accompanied of brittleness for samples treated at temperatures above 800 °C. The electrochemical characterization by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the thick (100 μm) and porous membranes, formed by CGO nanofibers suggests an ionic percolative conductivity through the crystalline network along the individual nanofibers, and a conduction through intersections between individual nanofibers. Optimized membranes treated at 600 and 700 °C exhibit a similar electrochemical bulk response, but different interfacial electrochemical behavior (low frequency), associated with a grain size effect. Nanofibers with 10% of the copper element in relation to the cerium element, resulted in CGO polycrystalline nanofibers decorated with CuO particles, characterized as heterostructures attached to the nanofibers. Such systems are reported in the literature with potential for application as electrodes in the conversion of NO_x flue gases.

Keywords: ceria; gadolinium; copper; nanofibers; impedance spectroscopy; ionic conductivity; electrospinning

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos à base de cério são materiais de interesse em uma grande variedade de aplicações devido ao seu excelente armazenamento de oxigênio, condutividade iônica e propriedades redutoras (Ce^{4+} / Ce^{3+}), associadas a uma estabilidade química notavelmente alta em condições ambientais extremas (por exemplo, corrosivas) ¹. Uma lista de exemplos notáveis de seus usos inclui sistemas químicos, eletroquímicos e eletromecânicos ², unidades de catálise e fotocatalise ^{2,3}, *scaffolds* biomédicos ², microeletrônica e dispositivos ópticos ².

A maioria das aplicações mencionadas requer o processamento de materiais na forma de estruturas porosas, como por exemplo, tecnologias de pressão dirigida (por exemplo, filtros catalíticos)⁴ ou componentes funcionais em dispositivos eletroquímicos (por exemplo, cátodo ou fronteira de tripla fase, TPB, do inglês *three-phase-boundary*)⁵. Em tais aplicações, a estrutura porosa exerce sua função, proporcionando uma área de superfície estendida que facilita a exposição dos locais de reação/ativos ⁴⁻⁶, ou uma rede porosa interconectada que promove o transporte e difusão dos reagentes ⁶.

Membranas porosas cerâmicas são tipicamente preparadas por meio de processamento coloidal por meio da formulação de uma pasta, que é posteriormente moldada por meio de técnicas tradicionais (por exemplo, *tape-casting*) ^{4,7}. No entanto, essa abordagem sofre de limitações como a formação de poros fechados que podem atuar como defeitos enfraquecendo a estrutura ⁸, e uma porosidade relativamente baixa (em torno de 50% em volume) ⁸. Ainda assim, o método coloidal apresenta a questão adicional de ter uma abordagem de várias etapas e ser demorado.

Uma possível alternativa viável mais rápida para aumentar a porosidade enquanto mantém a estabilidade estrutural necessária é oferecida pela técnica de *electrospinning*. Esta é uma técnica simples e barata que permite a modelagem de materiais na forma de nanofibras unidimensionais contínuas (1D) organizadas em uma rede tridimensional (3D), bem interconectada, aberta e altamente porosa (ca. 80–90%) ^{9,10}. Essas características, juntamente com uma alta relação superfície-volume associada à estrutura 1D, demonstraram facilitar o transporte e a difusão do gás,

permitindo uma exposição eficiente dos locais de reação/ativos, e fornecer caminhos contínuos para os coletores de corrente ^{5,9,10}. Além disso, o *electrospinning* oferece as vantagens de uma abordagem versátil e um fácil controle sobre as composições químicas ^{5,9,10}. No entanto, as nanofibras cerâmicas sofrem de uma fragilidade inerente que limita suas aplicações ¹¹ e muitas vezes impede seu uso na forma de uma rede de nanofibras 3D ^{11,12}, isso é exemplificado com a dificuldade de fornecer uma vedação durante a sua aplicação a sem que haja danos ao dispositivo. Nos últimos anos, uma série de estudos explorou a opção de usar as nanofibras de cerâmica como componentes eletrofiados 3D para dispositivos eletroquímicos, reatores químicos ¹³ e como membranas nanofibrosas espessas e livres de suporte ¹⁰. A estabilidade estrutural da rede de nanofibras cerâmicas 3D tem sido associada à estabilidade da nanofibra única, comprovadamente dependente das dimensões dos diâmetros e dos cristalitos ¹⁴. Especificamente, quanto maiores os diâmetros e quanto menores os cristalitos, mais estáveis são as nanofibras resultantes ^{14,15}. Isso é atribuído a contorno de grão maior que permite uma dispersão eficiente do estresse mecânico dentro da nanoestrutura 1D. Como resultado, a resistência da nanofibra única aumenta, tornando a rede 3D nanofibrosa estruturalmente estável ¹⁴. Membranas flexíveis de titânia foram obtidas com grãos em dimensões inferiores a 15 nm ¹⁴. A resposta eletroquímica das nanofibras individuais também foi demonstrado ser dependente da dimensão dos cristalitos ^{16,17}. Especificamente, Zhang *et al.* relataram, para nanofibras de óxido de cério dopadas com gadolínio (denominado CGO), uma condutividade cinco vezes maior do que a condutividade do material a granel quando os tamanhos dos cristalitos são menores que 10 nm ¹⁶.

Este estudo indica a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) como um método sensível capaz de detectar variações mínimas na morfologia das nanofibras.

Em acesso ao portal de buscas *Science Direct* (<http://www.sciencedirect.com>), no dia 09 de novembro de 2020, foram encontrados 1020 artigos com o termo “*gadolinia doped ceria*”. Destes, 48 estão também relacionados com o termo “*nanofibers*”, 11 são restritos a “EIS” (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) e por fim apenas 3 envolvem os termos anteriores e o termo “copper”. Uma observação importante é que o número de estudos publicados referentes à *gadolinia doped ceria* aumentou gradualmente ao longo dos anos, conforme apresentado na Figura 1.1.

Mostrando o interesse neste tipo de material e a busca em conjunto com os outros termos demonstra a originalidade do trabalho.

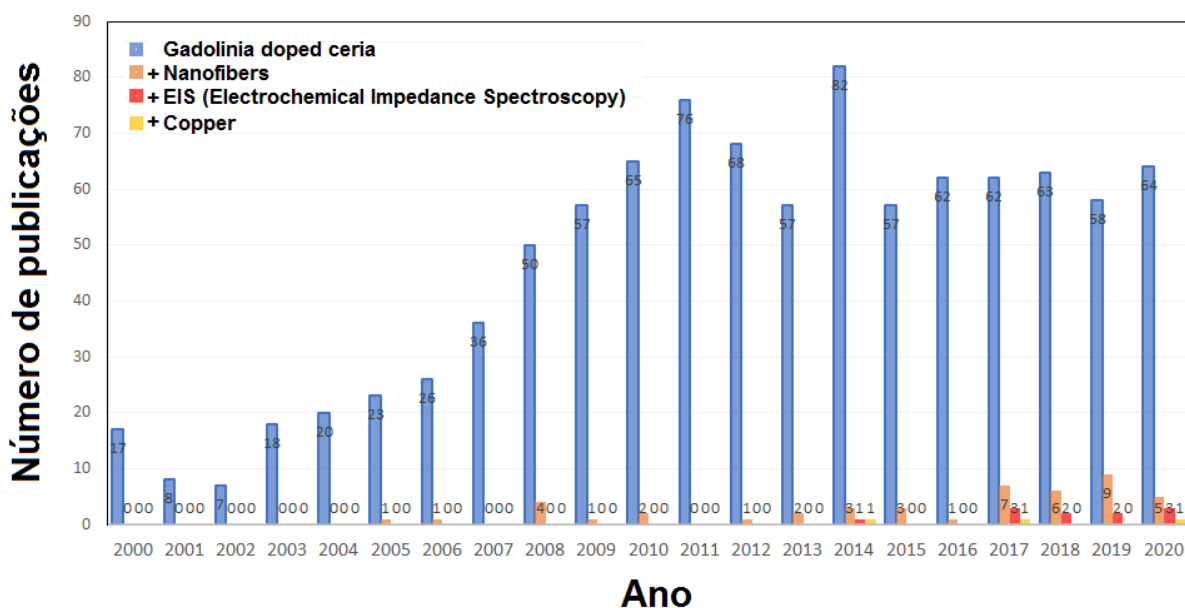


Figura 1.1 Número de publicações por ano de 2000 até o ano de 2020. Último acesso em 18.11.2020 (<http://www.sciencedirect.com>).

Neste trabalho, desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e com a cooperação do departamento de conversão e armazenamento de energia da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU), objetivou-se obter um material com microestrutura otimizada para aplicações eletroquímicas. Vários pesquisadores vêm estudando a adição de outros materiais a uma estrutura formada pelo material CGO, tentando assim se utilizar das vantagens apresentadas pelo CGO e mitigando suas desvantagens¹⁸. Uma das várias possibilidades nesse sentido é a introdução do cobre, por ter características semelhantes ao níquel, que é largamente utilizado na fabricação de células a combustível, mas apresenta algumas desvantagens como a deposição de carbono na sua superfície, e assim, diminuindo sua atividade eletrocatalítica quando o hidrogênio é substituído por combustíveis à base de metano.

Para obter uma otimização da microestrutura de um material como o CGO em função de uma desejada *performance* é necessário dominar a relação entre as condições de síntese (aqui, por *electrospinning*), e as daí resultantes características microestruturais das fibras e a relação destas com as propriedades associadas que

as potencializam para a aplicação em dispositivos eletroquímicos. É nesse contexto que se insere este trabalho.

O trabalho investigativo desenvolvido envolveu a preparação de membranas espessas de óxido de cério dopado com gadolínio, livres de suporte e altamente porosas preparadas por *electrospinning*. Até onde se sabe, este é o primeiro relato sobre membranas CGO compostas de nanofibras altamente porosas, espessas e autossustentáveis em 3D e sua caracterização eletroquímica na forma pretendida de uso. Além disso, ainda foi avaliada a viabilidade da adição de cobre como CuO a estrutura das nanofibras de CGO na forma de heteroestrutura, síntese essa, que também dentro de nosso conhecimento, é a primeira vez que é relatada.

2 OBJETIVOS

Esta tese tem por objetivo investigar a síntese por *electrospinnig* e caracterização de nanofibras de cério dopado com gadolínio, membranas livres de suporte formadas a partir destas nanofibras e adição de heteroestruturas a estas fibras, que são voltadas para aplicações em dispositivos eletroquímicos.

A fim de cumprir estes objetivos, primeiramente, é necessário obter as nanofibras objetivadas de maneira controlada e com boa reprodutibilidade. Com a síntese das nanofibras controlada e suas características determinadas é essencial a confecção de um dispositivo eletroquímico capaz de analisar as nanofibras em seu estado de uso proposto para uma melhor caracterização de suas propriedades eletroquímicas, fundamentais para sua aplicação. Por fim, será realizada a síntese destas nanofibras com a adição de hetero estruturas de interesse, a fim de avaliar a capacidade de imobilização das mesmas em sua estrutura, o que propicia a possibilidade de melhoria destas fibras.

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- síntese de membranas contendo nanofibras de cério dopadas com gadolínio através da técnica de *electrospinning*;
- caracterização da composição química, de cristalinidade e morfologia das nanofibras produzidas por *electrospinning*;
- construção de um dispositivo eletroquímico capaz de avaliar as características eletroquímicas das membranas obtidas em sua forma de uso proposto (como membranas livres de suporte);
- caracterização espectroscópica de impedância eletroquímica das membranas de CGO obtidas;
- síntese e caracterização da composição química, de cristalinidade e morfologia das nanofibras com adição de óxido de cobre como hetero estruturas de interesse.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ENERGIAS MAIS LIMPAS E SITUAÇÃO ATUAL

Segundo N. Chouhan *et al.*¹⁹, no mundo atual, tecnologias de energia limpas, que incluem o armazenamento e a conversão de energia, têm um papel importante no desenvolvimento sustentável da sociedade humana, e vêm se tornando um dos mais críticos elementos na superação da exaustão de combustíveis fósseis e da poluição global.

Dentre as tecnologias de energia limpa, as tecnologias eletroquímicas são consideradas as mais viáveis, ecologicamente corretas e sustentáveis. Tecnologias de energia eletroquímica, como baterias secundárias (ou recarregáveis) e células de combustível, foram inventadas e usadas, ou serão usadas em várias áreas de aplicação importantes, como transporte, microfones de energia estacionárias e portáteis. Com o aumento da demanda nas densidades de energia e potência desses dispositivos eletroquímicos em várias novas áreas de aplicação, novas pesquisas e desenvolvimento são essenciais para superar desafios como custo e durabilidade, que são considerados os principais obstáculos que dificultam suas aplicações e comercialização¹⁹.

Uma das grandes preocupações recentes é como são tratados os gases provindos da combustão de combustíveis sólidos, mais especificamente os gases como CO₂, óxidos nitrosos (NO_x) e fuligem decorrentes da combustão do diesel. Um dos gases mais preocupantes é NO₂, por ser nocivo à saúde humana. Apesar do uso de diesel ser extremamente presente no setor de carros de passeio, este é o de troca mais fácil por ter outras opções amplamente disponíveis. No entanto, o diesel é usado também em outros setores onde sua substituição é mais difícil, seja pelo fator econômico ou por outros fatores técnicos ou de grande alteração dos sistemas já utilizados. O uso do diesel pode ser encontrado no transporte público, no transporte rodoviário de mercadorias, no transporte hidroviário, e no setor industrial (quando utilizado em geradores elétricos ou para manter o aquecimento em caldeiras)¹⁹.

Devido a estas preocupações, o fato de a utilização dos dispositivos mais comuns para o tratamento dos gases da combustão do diesel estarem sendo

suprimidos nos carros de passeio é algo de extrema apreensão. Em 2015, foi amplamente noticiado ²⁰⁻²³ que empresas do ramo automotivo estavam enganando testes de *performance* de carros de passeio a diesel, onde o dispositivo que normalmente usava um catalisador para converter os gases NOx nocivos à saúde humana em gases menos nocivos, era ligado apenas durante os testes mas desligado durante o uso diário levando a impressão errada de que os carros, ou gastavam menos combustível, ou de que o sistema de conversão realmente estava em uso, mesmo que tivessem tal dispositivo instalado e desligado²⁰⁻²².

Estes fatos ²⁰⁻²² levaram a busca de meios mais eficientes de tratamento dos gases de combustão do diesel. Uma proposta interessante era a de modificar a estrutura ou a composição dos catalisadores utilizados, para que fossem mais eficientes, e não necessitassem do uso de combustível para conversão ou que a necessidade fosse reduzida consideravelmente.

Com estes fatos em mente, é possível considerar a utilização de nanofibras e dispositivos eletroquímicos para suprir a necessidade advinda dos fatos mencionados anteriormente. Isto envolveria sintetizar um suporte ou os próprios catalisadores no formato de nanofibras. Com as nanofibras seria possível ainda aprimorar a composição dos catalisadores ou utilizar composições que em outros formatos não apresentavam a eficiência necessária ou ainda a sua aplicabilidade neste campo da catálise não era conhecida ^{6,10,11,24,25}.

Propostas para o uso de nanofibras na conversão de gases de exaustão são bem relatadas na literatura recente ^{6,10,11,24,25}. Um exemplo deste uso das nanofibras é representado no trabalho que apresenta a Figura 3.1.

Em sua pesquisa, Marani *et al.* relatam a síntese de nanofibras de V-W-TiO₂ para remoção do NOx em gases de exaustão pelo método NH₃-SCR (do inglês para redução por seleção catalítica com auxílio de amônia), onde, pela combinação de *electrospinning* e química em temperatura ambiente, materiais são processados em nanofibras com os componentes catalíticos incorporados como dopantes no material suporte. Em seu estudo os pesquisadores relatam como as fibras e o controle de suas propriedades através do controle dos parâmetros de síntese auxiliam no aumento da eficiência de conversão dos gases de NOx ⁶.

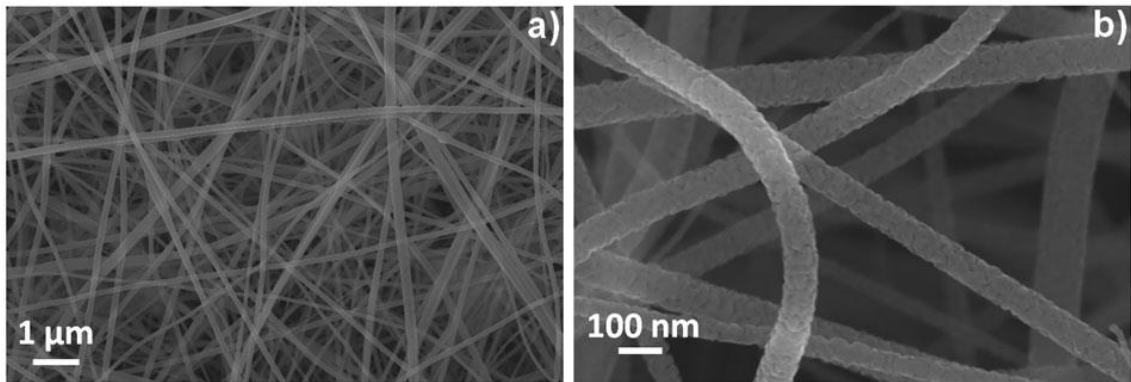


Figura 3.1 MEV das nanofibras, em baixa (a) e alta (b) magnificação, sintetizadas para aplicação no método de SCR ⁶.

Em outro estudo, Marani *et al.* relatam que as nanofibras de V-W-TiO₂ sintetizadas para a conversão pelo método SCR indicam em estudos preliminares uma eficiência de conversão de NO_x superior aos materiais no estado da arte na época e ainda aponta a definição de um novo conceito de reatores-SCR nanofibrosos, leves, ultracompactos e autossustentados. Em seu estudo, os pesquisadores demonstraram que a morfologia nanofibrosa e a dopagem são fatores determinantes na eficiência da conversão de gases NO_x ²⁶.

Dankeaw e seus colegas apresentam um outro tipo de nanofibra composta por Ce-W-TiO₂. Em seus estudos, relatam a fabricação de membranas altamente porosas não suportadas também sintetizadas por *electrospinning* para uso no método de conversão de NO_x SCR. Os pesquisadores relatam uma eficiência ainda melhor com uma *performance* consistente ¹⁰.

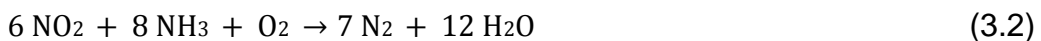
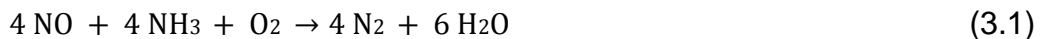
Outros estudos apresentam que com certa modificação os dispositivos eletroquímicos usados como células de combustível também podem ser empregados na conversão e purificação de materiais, como gases de combustão. Apesar da aplicação ser recente, apresenta um enorme potencial nas tecnologias de energia mais limpa ²⁷⁻³².

Todas essas pesquisas demonstram um ótimo caminho a ser percorrido para o aumento da eficiência na limpeza dos gases de combustão provindos da queima do diesel, mais especificamente os gases NO_x, usando materiais em novos formatos, composições e adaptando-se técnicas não usuais para área.

3.2 MÉTODOS NÃO ELETROCATALÍTICOS DE CONVERSÃO DE GASES DE EXAUSTÃO

3.2.1 REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA COM AMÔNIA (NH₃-SCR)

O método NH₃-SCR é baseado na redução de óxido nitroso (NO) e dióxido nitroso (NO₂) com amônia (NH₃), que é adicionado à corrente de exaustão, de acordo com as Equações 3.1 e 3.2 ^{33,34} :



O processo NH₃-SCR foi originalmente desenvolvido para aplicações estacionárias, como usinas de energia e geradores, e posteriormente utilizado em fontes móveis, começando em caminhões pesados em 2003 e se difundindo para a maioria dos carros de passageiros a diesel hoje ^{35,36}. Os catalisadores usados para NH₃-SCR consistem principalmente em um monolito de TiO₂ no qual o catalisador ativo V₂O₅ é depositado junto com diferentes promotores (WO₃ ou MoO₃) ^{33,34}. Esses catalisadores podem operar na faixa de temperatura de 200 a 500 °C, mas são desativados rapidamente se expostos a temperaturas acima de 600 °C ^{34,37}.

A fonte de amônia está geralmente na forma de uma solução aquosa de ureia (AdBlue®), que se decompõe no fluxo de exaustão em amônia. Para as aplicações móveis, uma solução de 32,5% em peso de ureia é usada por razões de toxicidade e segurança. No entanto, recentemente foi apresentado um sistema de armazenamento e distribuição de amônia sólida (AdAmmine™), que pode armazenar grandes quantidades e usa SrCl₂ ligado a amônia, tendo uma densidade volumétrica semelhante à da amônia líquida, e libera amônia gradualmente quando aquecido ³⁴. Embora a conversão de NO_x superior a 95% possa ser alcançada com NH₃-SCR ³⁸, a maior eficiência de remoção de NO_x entre as tecnologias de controle de NO_x atuais, tem uma desvantagem significativa, pois é necessário ter um sistema de alimentação separado para a amônia, bem como um módulo de controle eletrônico para evitar o vazamento de amônia no escapamento, uma vez que a amônia é tóxica e qualquer amônia extra nos gases de escapamento se tornará um poluente secundário ³⁹.

Com a finalidade de evitar um sistema de alimentação separado para a adição de um redutor de NO_x, foi sugerido o uso de hidrocarbonetos do combustível em excesso como redutores de NO_x na tecnologia denominada HC-SCR ⁴⁰.

3.2.2 ARMAZENAMENTO DE NO_x E CATÁLISE DE REDUÇÃO (NSR)

O catalisador NSR (*NO_x storage-reduction*) para remoção de NO_x do escapamento de motores a diesel foi desenvolvido pela Toyota em 1990's e é operado por meio de comutação cíclica do estado do motor entre os modos pobre e rico. Os catalisadores NSR adsorvem e armazenam NO_x quando em operação normal do motor até que os locais de armazenamento estejam saturados; então o motor é operado com excesso de combustível em relação ao ar para reduzir o NO_x armazenado para forma N₂ usando o excesso de combustível ou produtos de combustão incompleta (hidrocarboneto ou CO) no escapamento. Os catalisadores NSR consistem tipicamente em 1-3% em peso de Pt com 10-20% em peso de K ou Ba disperso sobre um suporte de Al₂O₃ ³⁴.

A eficiência de remoção de NO_x dos catalisadores NSR é geralmente de 70-80% em condições realistas ⁴¹. Embora o catalisador NSR tenha sido introduzido no mercado japonês e seja atualmente a tecnologia líder para carros menores de passageiros de queima-pobre na Europa e, além disso, seja de interesse em aplicações com espaço limitado ou em que o uso de ureia seja difícil, a tecnologia tem algumas desvantagens com relação ao consumo de combustível, sensibilidade aos níveis de enxofre do combustível e controle sob operação transiente do motor ³⁴.

3.2.3 REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA COM HIDROCARBONETOS (HC-SCR)

Os catalisadores enxutos de NO_x ou do inglês *Lean NO_x catalysts* (LNC), também são conhecidos como a técnica de redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos (HC-SCR), utilizam combustível como redutor e catalisadores potencialmente baratos, como Ag/Al₂O₃ e Cu-zeólitas ³⁴. Mas o redutor deve ser dosado continuamente, ao contrário do NSR, onde o redutor é necessário apenas durante a fase de queima rica em combustível. Assim, as penalidades de combustível são relativamente altas (6%). Outra desvantagem é que há uma janela de temperatura

restrita, normalmente entre 350 - 450 °C, apenas dentro dessa janela pode ser alcançada uma redução significativa de NO_x. Em condições operacionais reais, a eficiência de remoção de NO_x do HC-SCR é geralmente inferior a 40% ^{34,42}.

3.3 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS

3.3.1 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica a partir de uma reação entre um combustível e um oxidante. No ano de 1839, William Grove iniciou os primeiros estudos do que ele chamou de baterias gasosas, nas quais observou que a combinação de hidrogênio e oxigênio resultava em água e corrente elétrica ⁴³⁻⁴⁵.

Já as pilhas a combustível cerâmicas tiveram seu desenvolvimento a partir da descoberta dos eletrólitos sólidos por Walther Hermann Nernst em 1899. Francis Thomas Bacon iniciou seus estudos com o desenvolvimento de células a combustível de alta pressão e em 1958 criou a primeira pilha alcalina funcional ^{43,45}.

Posteriormente o aumento da demanda de energia em nível mundial, levou a indústria energética a se esforçar no desenvolvimento das células a combustível como fonte alternativa de energia. Essa alternativa surgiu como uma forma sustentável de geração de energia e vem se destacando como tecnologia limpa, silenciosa e eficiente até hoje ⁴⁴.

A Figura 3.2 apresenta um modelo esquemático de célula a combustível que consiste basicamente de dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo ⁴⁶.

Neste esquema básico, o ânodo é utilizado como polo negativo e é alimentado por um combustível gasoso como o hidrogênio, enquanto o cátodo é utilizado como polo positivo e é alimentado por um oxidante como o oxigênio do ar. O hidrogênio se oxida no ânodo, fornecendo prótons e elétrons. O eletrólito permite o fluxo dos íons desde o ânodo até o cátodo e atua como isolante à passagem de elétrons. O oxigênio se alimenta no cátodo e os elétrons se movem por um circuito externo até o cátodo onde se recombina com os prótons e o oxigênio para formar a água. Os componentes de uma célula a combustível podem ser fabricados com diversos

materiais, tais como cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. A escolha dos materiais adequados é muito importante e depende do tipo e da temperatura na qual a célula vai operar. As células a combustível são geralmente classificadas de acordo com o tipo de eletrólito, o qual determina a temperatura de operação ⁴⁴.

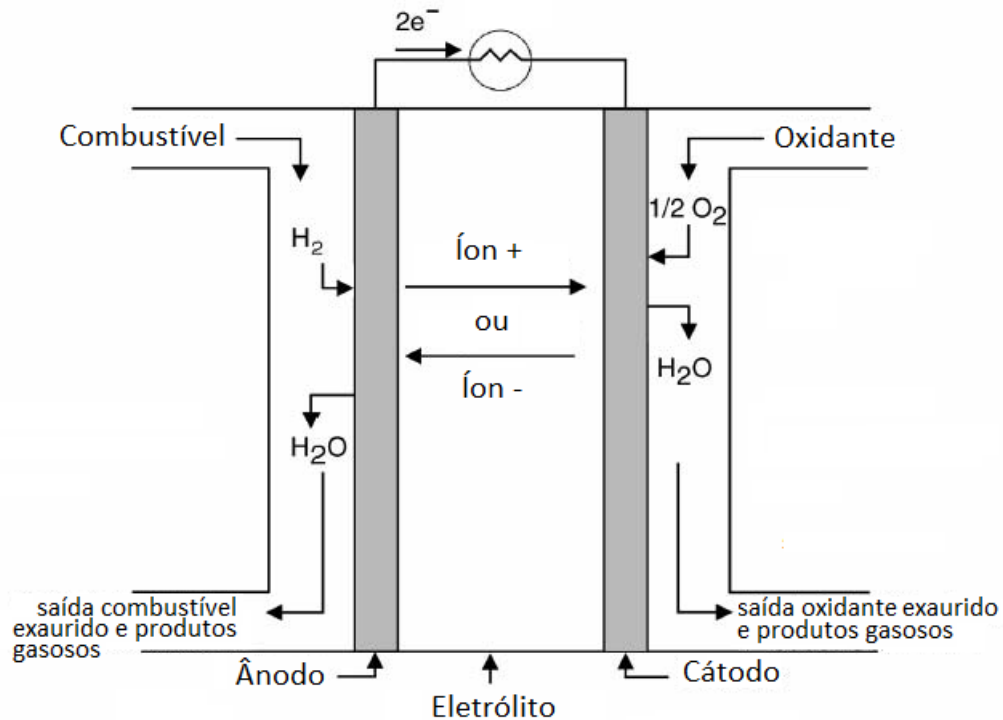


Figura 3.2 Esquema de uma célula a combustível, adaptado de Huang (2006) ⁴⁶.

Em uma célula a combustível, é fundamental a formação da interface entre as três fases: reagentes, eletrólito e eletrodo. Esta região é denominada como fronteira de tripla fase (do inglês *triple phase boundary*, TPB). Nessas regiões, ocorrem as reações eletroquímicas que dão origem à produção de energia elétrica nas células a combustível ^{47,48}.

Nas células a combustível os eletrodos devem ser porosos para que os gases permeiem até a interface com o eletrólito, devem ser bons condutores eletrônicos e serem dotados de boas propriedades eletrocatalíticas. O eletrólito, além de transportar o reagente dissolvido para o eletrodo, é responsável por conduzir as cargas iônicas entre eletrodos que irão completar o circuito elétrico. O eletrólito também proporciona

uma barreira física para impedir que o gás combustível e o oxidante sejam misturados diretamente ⁴⁹.

Em células SOFC (do inglês *solid oxide fuel cell*), existe a necessidade de se criar vários sítios catalíticos na interface que sejam eletricamente e ionicamente conectados ao eletrodo e ao eletrólito, respectivamente. Além disso, deve estar exposta aos gases reagentes. Uma interface de alto desempenho requer o uso de um eletrodo, na zona próxima ao catalisador, que apresente condutividade mista eletrônica e iônica ⁴⁹.

Nas últimas décadas a eficiência das células a combustível vêm sendo melhorada. Este avanço nesta tecnologia se deve ao aperfeiçoamento das tecnologias de formação da TPB, redução da espessura do eletrólito e o desenvolvimento de melhores materiais para eletrodo e eletrólito, levando a parâmetros de operação das células a combustível mais eficientes ⁴⁹.

3.3.2 COMPONENTES DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO – SOFC

Os principais componentes que formam uma SOFC são: ânodo, cátodo, eletrólito, interconectores e selantes. Os materiais que constituem esses componentes são cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos, sendo necessário que os mesmos possuam um comportamento de expansão térmica bem ajustado, compatibilidade química e estabilidade em atmosfera redutora e oxidante. Os eletrodos apresentam estrutura porosa e o eletrólito apresenta estrutura densa, não permitindo a permeação de gases. Em uma SOFC, células individuais são conectadas em série elétrica através de um componente chamado interconector ^{50,51}.

3.3.2.1 Interconector

Os interconectores têm a função de transferir os elétrons entre as células unitárias, fazer a separação entre comburente e combustível, além de dar estabilidade mecânica a célula ⁴⁴.

3.3.2.2 Ânodo

O ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido é a interface entre o combustível e o eletrólito. A função do ânodo é prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito. Os eletrodos anódicos devem: i) ser estáveis em ambientes redutores, ii) possuir alta atividade electrocatalítica, iii) ser condutores eletrônicos e iv) ser finos o bastante para evitar perdas por transferência de massa. Ao mesmo tempo devem ter porosidade suficiente para permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletrodo (entre 20 e 40%) e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo. O material do ânodo também deve ter um coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da SOFC e ser capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado ⁵¹⁻⁵³.

O níquel é o material do ânodo mais utilizado porque é mais barato entre as opções e cumpre a maioria dos requisitos para um bom material de ânodo. Entretanto, o níquel pode sinterizar na temperatura de operação da célula, diminuindo a porosidade do eletrodo. Esses problemas são evitados através da formação de um esqueleto poroso de YSZ que envolve as partículas de níquel (cermet Ni/YSZ) e impede a sinterização das partículas de níquel além de diminuir o coeficiente de expansão térmica do eletrodo e permitir melhor adesão entre eletrodo e eletrólito. Apesar do ânodo contendo níquel ser muito utilizado, ele apresenta alguns problemas, como a incompatibilidade com eletrólitos que contem lantânio na sua composição ^{48,50-53}.

3.3.2.3 Eletrólito

O eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico. É responsável pela condução do íon oxigênio (O^{2-}) que migra do cátodo para o ânodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica. As propriedades que os materiais de eletrólito sólido devem apresentar são: alta condutividade de íons O^{2-} e não permitir a migração dos elétrons do ânodo para o cátodo; expansão térmica compatível com os demais componentes da célula; impermeabilidade a gases; estabilidade química e resistência mecânica ⁵¹.

A condutividade iônica e a espessura do eletrólito determinam o intervalo da temperatura de operação da SOFC. Em todos os casos, a condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio. Os materiais mais utilizados na fabricação do eletrólito são: zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), CGO e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). Por apresentarem alta condutividade, uma promessa para substituição do YSZ na temperatura intermediária da SOFC são os compostos de óxido de cério (CeO_2) e galato de lantânio (LaGaO_3), ambos dopados ⁵⁴.

Os esforços mais recentes para o desenvolvimento de eletrólitos condutores de O^{2-} em temperaturas mais baixas que a YSZ, visam à obtenção de materiais que possuam alta condutividade iônica em temperaturas relativamente baixas. Neste contexto, os eletrólitos baseados em CeO_2 têm se mostrado promissores, pois além de reduzir a temperatura de operação da célula de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, facilitam a escolha dos materiais para eletrodos e interconectores e possibilitam a diminuição no custo da célula ⁵³.

Óxidos de cério dopado apresentam condutividade iônica aproximadamente uma ordem de magnitude maior à da zircônia estabilizada em condições comparáveis de dopantes. Isso é devido ao maior raio iônico de Ce^{4+} ($0,87\text{ \AA}$) em comparação com Zr^{4+} ($0,72\text{ \AA}$) produzindo uma estrutura mais aberta através da qual os íons de óxido podem facilmente conduzir. Para aumentar a condutividade iônica do dióxido de cério são realizadas dopagens e os materiais mais empregados são Gd^{3+} no CGO e Sm^{3+} (SDC), visando obter um material com maior condutividade iônica em temperaturas mais baixas ⁵⁵.

Uma das dificuldades para o emprego do cério dopado em células a combustível está relacionada com a redução do íon cério do seu estado de valência (IV) para o de valência (III), na atmosfera redutora do ânodo, na faixa de temperatura de operação da célula. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo ⁵³.

3.3.2.4 Cátodo

O cátodo é o eletrodo onde o oxigênio puro ou do ar é reduzido a íons O^{2-} . A função do cátodo é catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. O eletrodo catódico deve possuir características tais como: baixo custo e facilidade de fabricação, alta condutividade eletrônica e iônica, coeficiente de expansão térmica compatível com a dos outros componentes da célula, alta atividade catalítica para reação de redução do oxigênio, estabilidade química e microestrutural em atmosferas oxidantes, compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e o interconector e porosidade adequada (30-40%) para permitir a difusão do oxigênio até a TPB ⁵⁶. Na Figura 3.3 é apresentado um desenho esquemático da região TPB de uma célula a combustível. O material do cátodo, um condutor eletrônico, entra em contato com uma fase de eletrólito, um condutor de íons de oxigênio, ao longo de uma interface que é exposta ao gás onde o oxigênio (O_2) está disponível ⁵⁷.

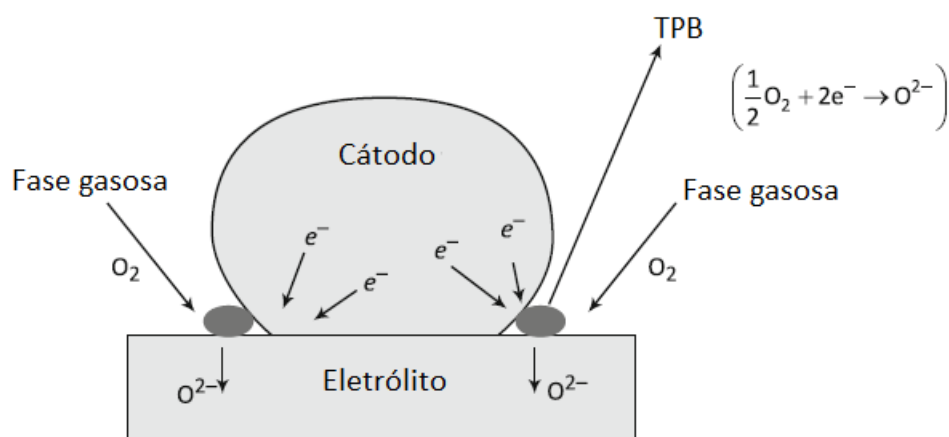


Figura 3.3 Esquema da região de tripla fase reacional ⁵⁸.

A escolha do material do cátodo depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da célula. O desempenho deste material é muito dependente da temperatura, do tamanho de grão, microestrutura e processo de formação e deposição. Os materiais mais utilizados são as manganitas, ferritas e cobaltitas de lantânio dopadas, as quais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio ⁵²⁻⁵⁴.

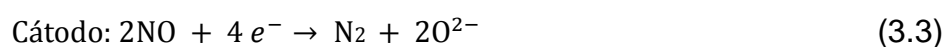
A importância de avaliar a compatibilidade química, a estabilidade térmica e a porosidade entre o cátodo e eletrólito é fundamental para que a célula a combustível SOFC tenha um bom desempenho. A porosidade, o coeficiente de expansão térmica e a composição do cátodo são os parâmetros mais relevantes para gerar vários sítios de TPB ⁵⁷.

3.3.3 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS PARA CONVERSÃO DE GASES DE EXAUSTÃO

Os dispositivos de gases de exaustão através de eletrocatalise são baseados primariamente nas células a combustível de óxido sólido. Seu funcionamento é similar, mas algumas características necessárias são diferentes.

3.3.3.1 Redução eletroquímica de NO_x

A técnica de redução eletroquímica do NO_x é uma nova alternativa para o controle do NO_x nos gases de exaustão da queima do diesel e tem se tornado altamente atrativa. A novidade nesta abordagem é que ela não requer a instalação de um compartimento de armazenagem secundário e de um sistema de alimentação para redutores ou um complicado sistema de controle para modificar o estado do motor, uma vez que esta tecnologia utiliza elétrons em vez da adição de redutores. Outra grande vantagem de tais dispositivos eletroquímicos é a possibilidade de redução simultânea de NO_x, oxidação de hidrocarbonetos e material particulado. O princípio da redução eletroquímica de NO_x é esquematicamente representado na Figura 3.4. No cátodo, o NO_x é reduzido a nitrogênio gasoso e íons de oxigênio por meio dos elétrons fornecidos à célula, enquanto a fuligem é oxidada a CO₂ no eletrodo oposto (ânodo). Os íons de oxigênio são então transportados através do eletrólito - que é um condutor de íons de oxigênio - até o ânodo, onde ou eles são oxidados em oxigênio ou reagem com a fuligem ⁵⁹. As reações desejadas no cátodo e ânodo são as das Equações 3.3 e 3.4:



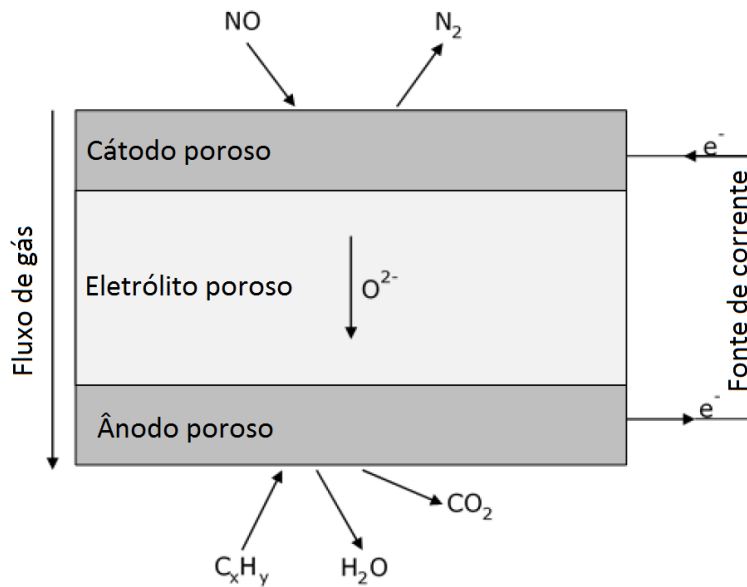


Figura 3.4 Representação esquemática de uma célula de purificação eletroquímica de gases de combustão ³⁴.

Uma reação competitiva de redução de O_2 ocorrerá no cátodo em uma atmosfera rica em oxigênio (Equação 3.5), o que levará a um desperdício de energia durante a remoção eletroquímica de NO_x .



Com base em cálculos teóricos, pode ser possível reduzir seletivamente NO_x em vez de O_2 , ajustando o potencial elétrico e escolhendo materiais catódicos adequados ⁶⁰, mas na prática isso não é possível devido à evolução de oxigênio no cátodo. Na exaustão real de diesel, a concentração de oxigênio pode ser centenas de vezes maior do que a de NO_x , portanto, é essencial ter um cátodo altamente seletivo para redução de NO_x , caso contrário, a reação do lado do oxigênio consumirá a maior parte da energia elétrica fornecida à célula ³⁴.

Em geral os filtros eletroquímicos de NO_x devem ser dispositivos simples, seletivos para a redução de NO_x com baixo custo de fabricação e fáceis de serem implementados em veículos. Para serem adequados para implementação em veículos, os filtros de NO_x a diesel devem pesar cerca de 10 kg para um volume de sistema de cerca de 5 a 10 L. Eles também devem ter uma vida útil de cerca de 9.000 h. A conversão de NO_x depende muito da taxa de fluxo e da distribuição de fluxo

pelos eletrodos. O fluxo de gás em um filtro NOX eletroquímico pode ser calculado com base no tamanho do motor. É importante mencionar que o tamanho do filtro será limitado pela permeabilidade ao gás, que pode ser usada para estimar a área de filtro necessária ^{34,61}.

O método mais comum para confecção deste tipo de dispositivo é através da técnica de *tape-casting*. Ela envolve a preparação de uma suspensão adequada contendo pós defloculados misturados com uma concentração relativamente alta de aglutinante e plastificantes para garantir alta flexibilidade. A suspensão é então vertida, manualmente ou bombeada para um reservatório fixo de *tape-cast*. A fita é formada quando a pasta flui por baixo de uma lâmina, formando um filme no substrato suporte que está em movimento. A fita é então deixada para secar em uma câmara ventilada. Finalmente a fita é removida do suporte e pode ser processada posteriormente, ou seja, ser utilizada na fabricação do dispositivo eletroquímico ⁶².

3.4 ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO

A descoberta da aplicação do óxido de cério dopado no uso de células a combustível foi animadora e ajudou na redução das temperaturas de operação, e foi suficiente para substituir o YSZ em aplicações em faixas de temperaturas intermediárias. Cério dopado com gadolínio (CGO) tem a maior condutividade iônica na faixa de temperatura de 500 - 650 °C, tornando-se assim o candidato mais apropriado para células a combustível de temperaturas intermediárias ^{61,63}.

Os eletrólitos à base de cério apresentam alguma instabilidade e sofrem redução parcial de Ce^{4+} para Ce^{3+} em baixa pressão parcial de O_2 em temperatura acima de 650 °C. A degradação do ânodo também afeta este tipo de material eletrolítico e causa expansão da rede cristalina, criando microfissuras no eletrólito, o que por sua vez reduz a tensão de circuito aberto (*open circuit voltage*, OCV).

A condutividade iônica de soluções sólidas à base de Óxido de Cério Dopado com Gadolínio [$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO10)] é a mais alta em sua classe de eletrólitos. Por esta razão, o CGO10 se adapta melhor a aplicações de células a combustível de temperatura intermediária (500 °C - 700 °C) ⁶³. Existem várias técnicas disponíveis para a preparação de CGO10, como mistura de pó, processo de nitrato de glicina, *electrospinning*, etc. ⁶³⁻⁶⁷.

A Figura 3.5 apresenta a estrutura cristalina do CGO10. Ele possui uma estrutura cristalina tipo fluorita. Os átomos de Gd e Ce são mostrados na cor roxa e o átomo de oxigênio é mostrado na cor vermelha. Isso se enquadra no grupo espacial $Fm3m$ ⁶³.



Figura 3.5 Estrutura cristalina do material CGO10 ⁶³.

3.5 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA DE *ELECTROSPINNING*

A ideia de usar um campo elétrico para produção de fibras têxteis a partir de um polímero fundido ou solução polimérica foi concebida no início dos anos 1930 ⁶⁸. O *electrospinning* é um método altamente versátil de processar soluções ou materiais fundidos, principalmente polímeros, em fibras contínuas com diâmetro variando entre alguns micrometros até alguns nanômetros. Esta técnica é aplicável a virtualmente todos os polímeros solúveis ou fundíveis. O *electrospinning* parece ser uma técnica direta, mas é na verdade um processo intrincado que depende de uma infinidade de parâmetros moleculares, de processo e técnicos. A técnica não é apenas foco de intensa investigação acadêmica, mas já é aplicada em diversas áreas tecnológicas ⁶⁹.

Em um processo de *electrospinning* típico, usa-se alta tensão, entre 5 a 50kV, para se criar um campo elétrico entre uma gota de polímero em solução na ponta de um tubo capilar e uma placa coletora, como exemplifica a Figura 3.6.

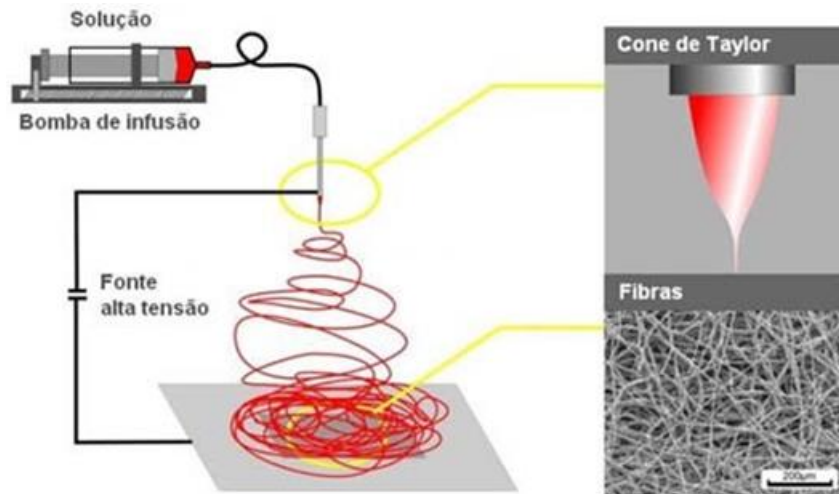


Figura 3.6 Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning* ⁷¹.

Um eletrodo é conectado a um tubo capilar e outro a um coletor, geralmente o terra do sistema, criando assim uma diferença de potencial entre a ponta do capilar e o coletor. Com o aumento da tensão elétrica, o campo elétrico se intensifica causando a formação de uma gota que pende da ponta do capilar. Esta força age em direção oposta à tensão superficial da gota, levando ao seu alongamento. Ao se atingir um equilíbrio entre a tensão superficial e a força eletrostática, forma-se um perfil cônico conhecido como cone de Taylor ^{70,71}.

3.5.3 FORMAÇÃO DO JATO

Para ocorrer o fenômeno de *electrospinning* precisa-se de um sistema relativamente simples. Os componentes incluem uma fonte de tensão capaz de formar altas diferenças de potencial ($>0,5 \text{ kV/cm}$), um contra-eletrodo, uma solução viscosa polimérica e meios de bombear a solução ⁷¹.

Enquanto a solução é forçada para fora de um capilar, por gravidade ou força externa, há forças atuando imediatamente no líquido, tais como gravidade, tensão superficial e tensões elétricas ⁷². Estas forças competem e equilibram umas às outras para formar o cone de Taylor e, dependendo da situação de equilíbrio do cone, poderão ser ejetados gotas ou jatos.

A formação de um jato é fundamental na formação de nanofibras, todavia depende de alguns fatores. A formação do jato pode ser dividida em quatro regiões ⁷³:

- o cone de Taylor;
- o jato;
- a região de instabilidade;
- coletor.

O jato inicia na base do cone de Taylor e viaja como um único jato, decrescendo em diâmetro, em direção ao contra-eletrodo (o terra do sistema). Em algum momento, o jato experimenta instabilidades originárias pelo efeito de cargas superficiais e praticamente desaparece a olho nu. Neste ponto, o jato experimenta o que é comumente denominado instabilidade de chicoteamento (whipping), onde o jato é acelerado, esticado e seco. A região final, como descrita por Reneker ⁷³ é a região coletora. É nesta região que o jato e todas as instabilidades cessam e as fibras são coletadas.

Diferentes modos de jatos podem surgir quando uma diferença de potencial é aplicada à ponta de um capilar contendo um líquido. Estes modos dependem de fatores geométricos (da distância agulha/coletor), do fluxo do material, de propriedades do líquido (tensão superficial e condutividade elétrica) e do potencial aplicado. Estes são exemplificados na Figura 3.7 ⁷⁴.

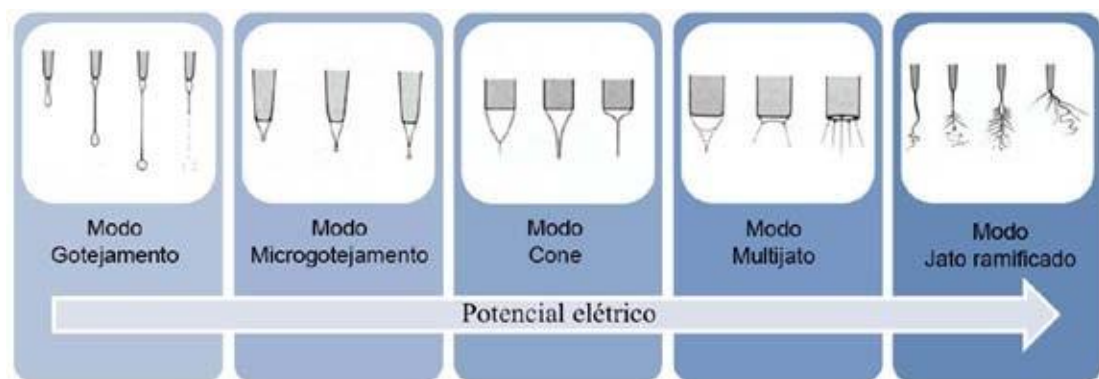


Figura 3.7 Mudanças na forma dos jatos emitidos pela ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente ⁷⁴.

- No modo gotejamento há ausência de um campo elétrico e o líquido flui gota a gota ^{74,75};
- No micro gotejamento, há um aumento na velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota ^{74,75};
- No modo cone de Taylor, ou apenas modo cone, a gota é deformada pelo campo elétrico e assume a forma de um cone. Variações do modo cone aparecem em potenciais menores ou maiores que o potencial em que se observa um cone estável. Se o potencial for levemente menor que o potencial necessário para formar um jato permanente, um modo cone intermitente é observado ^{74,75};
- No modo multijato, o modo cone se torna instável em potenciais maiores e mais jatos emergem da superfície do líquido. O número de jatos aumenta com o aumento do potencial, podendo ocorrer ramificações devido à elevada quantidade de cargas elétricas instáveis no fluido ^{74,75};
- O modo jato ramificado ocorre em potenciais elétricos bastante elevados ou com fluxos intensos. O jato não possui uma espessura uniforme e um ou mais jatos emergem da superfície do fluido, sendo emitidos em várias direções ^{74,75};

Para que a formação das fibras por *electrospinning* ocorra procura-se a condição do modo cone ⁷¹.

O *electrospinning* possui tipicamente dois estágios: no primeiro, um jato de material fluido é ejetado da ponta de uma agulha vazada, com um fluxo laminar e estável. No segundo, o jato torna-se gradualmente mais fino, alongado e instável, girando em longas espirais circulares ⁷⁶.

Na grande maioria dos casos, o jato exibe uma instabilidade durante o seu percurso, de maneira a formar espirais que aumentam de diâmetro com o aumento da intensidade da instabilidade ocasionada pela aproximação do coletor, causando uma redução acentuada no diâmetro do jato ⁷⁷.

Ainda durante seu trajeto, o fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, em um processo chamado de espalhamento (*splaying*) dando origem, pela evaporação do solvente, a fibras de diâmetro reduzido ⁷⁸.

As fibras obtidas por *electrospinning* são produzidas, em sua maioria, a partir de soluções, e o diâmetro das fibras pode variar de acordo com a concentração da solução, devido à remoção do solvente. O diâmetro final do jato é resultado do balanço entre a tensão superficial e as cargas de repulsão eletrostáticas. Contudo, o controle do diâmetro das fibras está limitado a uma janela de concentrações na qual a solução apresenta características próprias para o processo de *electrospinning* ⁷⁹.

Observações empíricas indicam que menores diâmetros de fibras são obtidos utilizando-se baixos fluxos de material. O diâmetro das fibras aumenta com o aumento da viscosidade, de maneira proporcional ao aumento do comprimento do jato ^{79,80}.

Muitos autores tentaram investigar a relação entre a tensão aplicada e o diâmetro do jato, contudo não há uma teoria analítica conclusiva na literatura ^{72,73}. Entretanto, é verificado que quando a tensão aplicada é pequena demais, as forças elétricas não conseguem superar a tensão superficial e o jato não é emitido. Logo, existe uma tensão limite de emissão, abaixo da qual o jato de fluido não é emitido ⁷¹.

A tensão necessária para se emitir um jato de fluido carregado a partir de uma gota na ponta de um capilar depende principalmente da viscosidade do fluido. Logo, há a possibilidade de se reduzir a tensão de emissão a valores bastante baixos, de maneira a se obter fibras cada vez mais finas e com maior resistência ⁸⁰.

3.5.4 FATORES DE INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS

Em geral, o processo de *electrospinning* pode ser afetado por vários parâmetros. Entre eles, os principais são: características do polímero, viscosidade e condutividade da solução polimérica, tensão superficial, campo elétrico, distância entre o capilar e o objeto coletor, objeto coletor e parâmetros ambientais ⁷¹.

Na prática, uma mistura dos fatores acima mencionados pode influenciar as propriedades das fibras. As principais conquistas na fabricação de fibras por *electrospinning* são: controle no diâmetro das fibras, fibras livres de defeitos, controle da superfície das fibras, fibras alinhadas e fibras únicas contínuas ⁷¹.

Em resumo, está bem estabelecido que o diâmetro das fibras pode ser influenciado pela divisão do jato da solução enquanto este viaja do capilar ao coletor ⁸¹⁻⁸³; que a viscosidade da solução polimérica tem um papel importante no diâmetro

da fibras ⁸⁴; que a concentração da solução, que é proporcional à viscosidade, pode afetar o diâmetro das fibras ^{76,85} e que a tensão elétrica utilizada durante o *electrospinning* também pode afetar o seu diâmetro ^{86,87}.

O diâmetro não-uniforme das fibras e os defeitos, tais como contas, estão entre os problemas mais frequentes. Demir *et al.* (2002) ⁸⁸ demonstraram o efeito da temperatura na uniformidade das fibras. Temperaturas mais altas para as soluções do polímero com a mesma concentração resultam em fibras com diâmetros mais uniformes. A concentração mais elevada das soluções poliméricas leva à diminuição no número de contas. Observou-se que a adição de um sal à solução de polímero pode diminuir a formação de contas ⁸⁹. A razão para isto foi descrita como a existência da densidade mais elevada da carga na superfície do jato da solução.

De uma maneira geral, ao se utilizar o processo de *electrospinning*, busca-se alcançar fibras cada vez mais finas, através do controle de parâmetros da solução tais como viscosidade e concentração. A concentração é um parâmetro crítico, pois concentrações muito baixas, levam a viscosidades muito baixas. Isso ocasiona deficiência na secagem do material durante o curto trajeto das fibras no ar, devido ao excesso de solvente e falta de carga sólida, acarretando na perda da forma da fibra ao atingir o anteparo ⁸⁹. A solução deve ter também uma tensão superficial baixa, uma densidade de cargas alta e uma viscosidade adequada para prevenir o colapso do jato em gotas antes do solvente evaporar ⁷¹.

3.5.5 ELECTROSPINNING DE FIBRAS CERÂMICAS

A combinação do *electrospinning* com o método sol-gel para obtenção de nanofibras feitas a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos) foi primeiramente apresentada por Larsen *et al.* ⁹⁰.

Várias fibras de óxidos cerâmicos, com diâmetro entre 200 e 400nm, foram obtidas através de tratamento térmico a altas temperaturas de um composto híbrido (material inorgânico e polimérico) obtido por *electrospinning* ⁹⁰. Nestes trabalhos, foi observado que a temperatura de tratamento térmico possui grande influência na cristalinidade das fases e na morfologia das fibras obtidas.

Fan *et al.* (2012) ⁹¹ investigaram a formação de nanofibras híbridas polímero/cerâmica através do *electrospinning* de uma solução alcoólica, contendo ambos polivinilpirrolidona (PVP), isopropóxido de titânio, propóxido de zircônio e acetato de chumbo trihidratado. Foram formadas nanofibras compostas de PVP e dos íons de interesse. Após o tratamento térmico destas fibras em ar atmosférico a 650°C, os autores obtiveram nanofibras de titanato de zirconato de chumbo (PZT) com diâmetro em torno de 100nm.

3.5.6 TECIDOS E NÃO-TECIDOS

Ao final do processo de *electrospinning*, o produto resultante é chamado de não-tecido. Para melhor entendimento do que é um não-tecido, é importante saber o que é tecnicamente um tecido. Conforme a ABNT/TB-293 ⁹², tecido é uma estrutura produzida pelo entrelaçamento de um conjunto de fios de urdume e outro conjunto de fios de trama, formando um ângulo de (ou próximo a) 90°.

De acordo com a norma NBR-13370 ⁹³, não-tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de um véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes.

Em 1930, iniciaram-se nos EUA as primeiras experiências para a fabricação do não-tecido de celulose consolidado com látex ⁹³. Por volta de 1957, observou-se uma estrutura semelhante ao não-tecido, fabricada em equipamentos da indústria de papel, usando-se polpa de celulose, bambu, asbestos, algodão, viscose, poliamida, vidro, poliéster e outras fibras químicas. Do lado têxtil, a invenção para a obtenção de não-tecidos pode ser conferida à Carta Britânica nº 114, concedida em 1853 à Belford ⁹³.

A década de 1960 marca o lançamento do não-tecido no mercado como matéria-prima industrial e como produto de consumo ⁹³. Em 1960, apareceram as primeiras patentes para a fabricação do não-tecido de fiamento contínuo através da fiação por fusão. No início de 1960, surge também a primeira patente ⁶⁸ sobre *electrospinning*.

3.6 NANOFIBRAS DE CGO

Poucos trabalhos na literatura relatam a síntese de nanofibras de CGO ^{16,95,96} e normalmente estas estão misturadas a algum outro tipo de fibra ^{97,98} ou o material CGO não é o único material formador da fibra ^{97,98}. Zhang *et al.* ⁹⁶ relataram a síntese de nanofibras de óxido de cério dopadas com gadolínio com uma condutividade cinco vezes maior do que a condutividade do material *bulk* quando os tamanhos dos cristalitos são menores que 10 nm. Thiabdokmai *et al.* ⁹⁵ reportaram a síntese de nanofibras ocas de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ fabricadas diretamente por *electrospinning* com uma condutividade acima de 0,01 S/cm a 600 °C. Já Lee *et al.* ⁹⁷ produziram nanofibras de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ para utilização em cátodos de células a combustível e reportaram que a aplicação do catodo de LSCF-GDC no tipo de célula fabricada no estudo pode obter alta densidade de potência e ser um método promissor para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC). Outro estudo reporta ainda a síntese de nanofibras feitas de um compósito de NiO-CGO também preparadas através de *electrospinning* ⁹⁸.

3.7 ESTRUTURAS HETEROGÊNEAS DE CGO CONTENDO COBRE

Com desvantagens como a baixa condutividade do CGO em baixas temperaturas e a necessidade de eletrodos reativos compatíveis com o eletrólito, pesquisadores vem estudando a adição de outros materiais a uma estrutura formada pelo material CGO ^{99-101,101,102}, tentando assim se utilizar das vantagens apresentadas pelo CGO e mitigando suas desvantagens. Um dos vários materiais usados nesse sentido é o cobre, por ter características semelhantes ao níquel, que é largamente utilizado na fabricação de células a combustível mas apresentam algumas desvantagens como a deposição de carbono na superfície do níquel e assim diminuindo sua atividade eletrocatalítica, quando o hidrogênio é substituído por combustíveis a base de metano ¹⁰¹.

O óxido de cobre pode ainda ser utilizado na conversão do NO, sendo assim um útil eletrodo seletivo de NO para o uso na redução eletroquímica de gases de combustão ⁹⁹.

Sousa *et al.* ¹⁰¹ relataram que em alguns estudos, com o objetivo de reduzir o envenenamento do níquel por carbono, o Ni foi substituído por ligas de Cu ou Ni-Cu com menor potencial de catalisar a formação de carbono. Além do cobre, o cério (CeO₂) também é um excelente catalisador para a oxidação de hidrocarbonetos sem a formação de depósitos de carbono. Desta forma, cermets Cu-CGO têm demonstrado comportamento efetivo com uma variedade de combustíveis hidrocarbonetos, mesmo considerando sua conversão direta sem reforma prévia em CO e H₂ ^{100,101}. Também relatam que o desempenho eletroquímico dos ânodos de cermet pode ser melhorado aumentando o número de TPBs, locais de reação onde a reação eletroquímica ocorre.

Em seus estudos Sousa *et al.* ¹⁰¹ reportaram que os ânodos de cermets de Cu-CGO produzidos demonstraram valores de resistência específica por área (ASR, do inglês *area specific resistance*) relativamente competitivos com respeito aos ânodos do estado da arte.

3.8 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.8.1 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) pode ser usada para caracterização de materiais envolvidos em reações eletroquímicas. A separação dos arcos que compõem os espectros de impedância pode dar informações valiosas sobre como a adsorção ocorre, estrutura do material, corrente transferência, etc.

A corrente alternada (CA) pode ser descrita como na Equação (3.6) e a Equação (3.7) é a equação correspondente para a tensão. O tempo é dado como t , ω é a frequência, I_0 e E_0 são as amplitudes para a corrente e para polarização.

A corrente e a polarização não estão necessariamente em fase, a diferença de fase é chamada de Φ .

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \Phi) \quad (3.6)$$

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3.7)$$

Pela lei de Ohm, a resistência (R) pode ser encontrada como a polarização (E) dividida pela corrente (I). Da mesma forma, a impedância é definida como a polarização de (Equação 3.7) dividida pela corrente de (Equação 3.6) conforme visto na Equação 3.8.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t + \Phi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \Phi)} \quad (3.8)$$

A impedância é uma quantidade complexa com uma parte real e uma parte imaginária, como visto na equação (9).

$$Z(\omega) = Z_o(\cos \Phi + j \sin \Phi) \quad (3.9)$$

A impedância pode ser representada como um vetor com o comprimento Z_o , e se R_e estiver no eixo-x e I_m no eixo-y, então o ângulo entre o eixo-x e o vetor de impedância será Φ .

Os dados de impedância podem ser modelados com um circuito equivalente e, em seguida, os elementos do circuito equivalente podem ser ligados a processos físicos, químicos ou eletroquímicos. Os arcos refletem processos químicos e físicos e, ao variar os parâmetros experimentais, como atmosfera e temperatura, a natureza dos processos conectados aos arcos de impedância pode ser descoberta. Elementos diferentes para circuitos equivalentes podem ser vistos claramente, junto com sua impedância correspondente na tabela 3.1 ¹⁰³.

Tabela 3.1 Elementos em circuitos equivalentes.

Elemento	Impedância
Capacitor	$Z = \frac{1}{j\omega C}$
Resistor	$Z = R$
Indutor	$Z = j\omega L$

Os elementos podem ser combinados em série e em paralelo para obter o melhor ajuste para os dados. Na maioria das vezes, os semicírculos na impedância se parecem com arcos. Isso é conhecido como um elemento de fase constante, do

inglês *constant phase element* (CPE), a impedância de um CPE pode ser encontrada na Equação 3.10, onde Y_0 é $|Z|$ e α tem um valor entre 0 e 1, onde 1 corresponde a um capacitor ideal. Os elementos de fase constante são causados pela não idealidade do sistema medido ¹⁰³.

$$Z = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \quad (3.10)$$

Os dados de impedância são frequentemente representados em um gráfico de Nyquist com a parte real da impedância no eixo-x e a parte imaginária vezes -1 no eixo-y.

3.8.2 AMOSTRAS TÍPICAS PARA EIS

Membranas porosas de cerâmica são tipicamente preparadas através de processamento coloidal por meio da formulação de uma pasta, que é posteriormente moldada por meio de técnicas tradicionais (por exemplo, *tape casting*) ⁴. No entanto, essa abordagem sofre de limitações como a formação de poros fechados que podem atuar como defeitos enfraquecendo a estrutura, e uma porosidade relativamente baixa (em torno de 50% em volume). Mais ainda, o método coloidal apresenta a questão adicional de ser uma abordagem de várias e demoradas etapas ⁴.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma explicativo da metodologia aplicada aos trabalhos realizados durante o desenvolvimento desta tese é sumariamente apresentado na Figura 4.1.

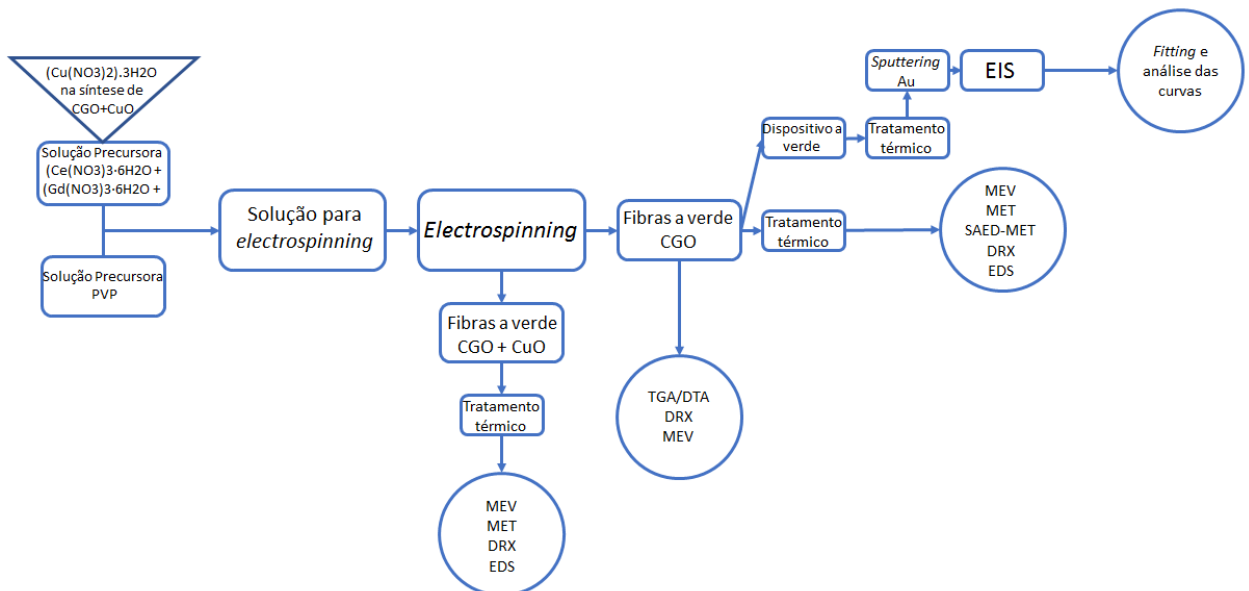


Figura 4.1 Fluxograma dos trabalhos realizados no desenvolvimento desta tese. Primeiramente forma-se a solução precursora, em seguida se faz o *electrospinning*, as fibras a verde são processadas e tratadas termicamente e então se faz a caracterização das mesmas. O sal precursor para o cobre foi adicionado apenas na síntese das fibras de $\text{CGO} + \text{CuO}$.

4.1 SÍNTESE DAS NANOFIBRAS CERÂMICAS

A síntese das nanofibras cerâmicas foi dividida em duas etapas. Primeiramente foram sintetizadas fibras cerâmicas compostas apenas por $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO), após a análise das mesmas foram sintetizadas novas nanofibras, agora contendo óxido de cobre em sua composição, tornando-as fibras heterogêneas e sendo denominadas como $\text{CGO} + \text{CuO}$.

4.1.1 SÍNTESE DAS NANOFIBRAS DE $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$

As nanofibras de CGO propostas neste trabalho foram sintetizadas a partir de uma solução para *electrospinning* à base de água/etanol (diferente do habitual uso de solventes orgânicos), contendo os cátions de interesse (dissolvidos a partir de sais de nitrato) e um polímero apropriado (PVP) que sustenta a formação de nanofibras durante etapa do processo de eletrofiação onde ocorre a evaporação do solvente^{26,105,106}. Um tratamento térmico foi conduzido no substrato nanofibroso orgânico-inorgânico obtido após a fiação (este material é denominado verde, ou seja, não tratado termicamente) para remover o componente orgânico (polímero PVP usado na solução de *electrospinning*) e para promover a formação da fase cristalográfica desejada. Um esquema deste procedimento experimental pode ser encontrado na

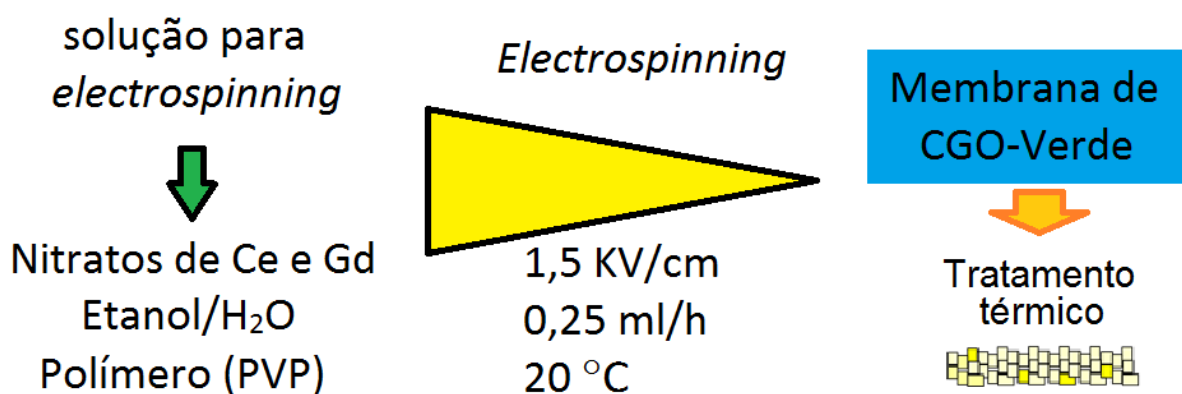


Figura 4.2.

Figura 4.2 Esquema do procedimento experimental de *electrospinning* usado neste trabalho.

Os reagentes utilizados para confecção das fibras produzidas neste trabalho estão listados na Tabela 4.1. Todos os agentes precursores eram de grau reagente e foram utilizados como recebidos. Precursores, sensíveis a umidade, foram armazenados em um dessecador. Para as fibras de CGO foram utilizados os sais precursores fornecedores de íons, nitrato de cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich Dinamarca) e nitrato de gadolínio hexahidratado ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich Dinamarca), e como agente estruturante das fibras no processo de *electrospinning* foi utilizado a polivinilpirrolidona (PVP, MM $\approx 1.300.000$ g/mol, Sigma-Aldrich Dinamarca), antes do processo de tratamento térmico.

Tabela 4.1 Reagentes utilizados e suas funções.

Reagentes	Fornecedor	Função
Nitrato de cério hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Nitrato de gadolínio hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Água deionizada	-	Diluição
Etanol anidro	Sigma-Aldrich	Diluição
PVP	Sigma-Aldrich	Formador da fibra

A síntese das fibras de CGO foi feita via processo de *electrospinning* utilizando um equipamento RT *Advanced* (*Linari Engineering*, Itália) apresentado na Figura 4.3.

A solução de fiação foi preparada misturando a solução contendo os cátions de interesse e a solução do polímero suporte. A solução dos cátions foi preparada dissolvendo $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ na quantidade estequiométrica desejada em 25 mL em uma solução mista de 50% em peso de álcool etílico e água destilada. A concentração total de cátions foi mantida em 0,53 molar. A solução do polímero de suporte foi preparada com a dissolução de polivinilpirrolidona em uma solução contendo 50% em peso de álcool etílico anidro e água destilada, para se obter uma solução de 15% em peso/peso. A solução de polímero foi adicionada à solução de cátions sob agitação magnética moderada a uma temperatura de aproximadamente 20 °C, por 15 minutos, em uma proporção de volume de 1:1. A solução transparente obtida foi então carregada em uma seringa de vidro equipada com agulha de aço inoxidável de calibre 21.

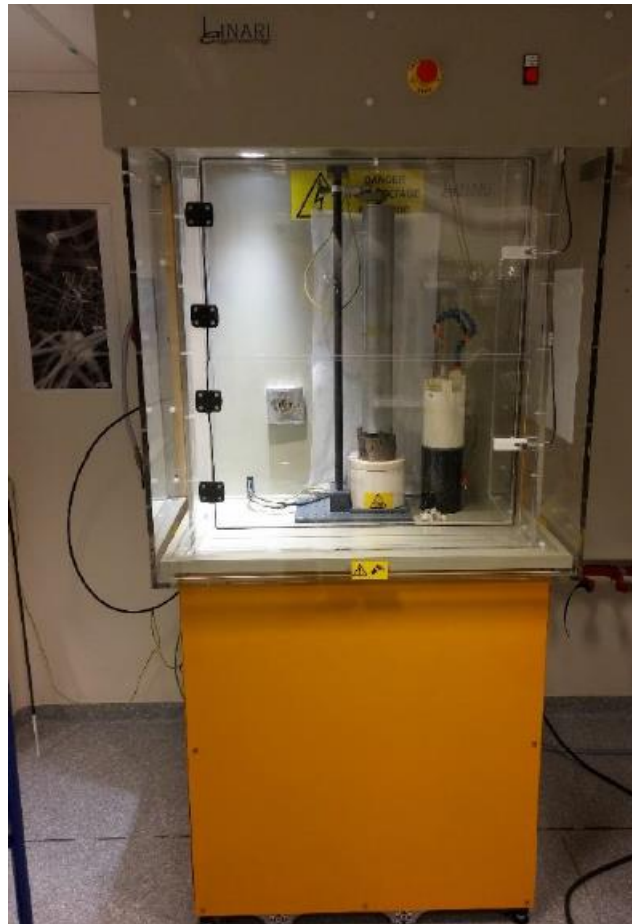


Figura 4.3 Equipamento de *electrospinning* utilizado.

As nanofibras poliméricas foram coletadas em uma folha de alumínio cobrindo um coletor cilíndrico girando a 100 rpm. A folha de Al foi revestida com um óleo orgânico para facilitar a coleta das nanofibras na forma de um tecido não tecido. Os parâmetros de operação foram identificados através de pré-testes onde se procurava obter um fluxo de fibras uniforme entre agulha e coletor, sem gotejamento e com formação de um tecido-não tecido no coletor. Assim, os parâmetros foram fixados em, distância de trabalho ponta-coletor de 15 cm, taxa de alimentação da solução de 0,25 mL/h e 22,5 kV de tensão aplicada. Este processo foi conduzido em ar atmosférico a temperatura aproximada de 20 °C.

As nanofibras de CGO foram tratadas termicamente ao ar a 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 3 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, a fim de remover o agente polimérico e formar a fase cerâmica desejada. As amostras produzidas foram designadas como CGO verde (não tratada termicamente), CGO500, CGO600,

CGO700, CGO800 e CGO900, onde os números se referem à temperatura de tratamento térmico.

4.1.2 SÍNTESE DAS NANOFIBRAS DE CGO+CuO

O conhecimento das propriedades usuais dos materiais utilizados não impede que se busque o seu aperfeiçoamento. Como objetivo proposto, a busca da adição de outro tipo de material que pudesse contribuir positivamente para as propriedades desejadas dos materiais aplicados foi executada neste trabalho.

Com o objetivo de melhorar a camada de eletrólito, foram buscados materiais que permitissem essa melhoria. Dentro destas condições foi escolhido o cobre, pois este apresenta uma ótima condutividade, assim como outras propriedades de interesse.

Os materiais e métodos utilizados na confecção das fibras com óxido de cobre foram os mesmos apresentados na seção 4.1.1 onde se relata a confecção das fibras de CGO. No entanto, foi adicionado o sal de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich Dinamarca), como precursor adicional na solução de sais precursora, para formação de fibras compostas de CGO+CuO. Se tentou obedecer à razão, de cobre elementar, na proporção de 10% em relação ao CGO de forma que o cobre não fosse apenas um elemento dopante, mas sim heterogêneo em relação ao CGO.

Os procedimentos e parâmetros aplicados durante a produção das fibras de CGO+CuO através da técnica de *electrospinning* foram os mesmos utilizados nas fibras compostas apenas por CGO para motivos de comparação.

As nanofibras de CGO+CuO foram tratadas termicamente ao ar a 600 °C por 3 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sendo estes parâmetros escolhidos através de resultados parciais obtidos com as fibras contendo apenas CGO e ainda com a finalidade de remover o agente polimérico, formar a fase cerâmica desejada e evitar que o cobre adicionado fosse retirado da estrutura das fibras de CGO.

4.2 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA

As amostras de CGO a verde, produzidas para caracterização através de EIS, seguiram a metodologia descrita a seguir. Primeiramente, as amostras de nanofibras retiradas do substrato de alumínio após 24 horas de descanso, foram conformadas antes do tratamento térmico. A folha de nanofibras foi dobrada sobre si mesma formando dez camadas com o intuito de atingir a espessura desejada de 100 μm , em seguida o conjunto de folhas de nanofibras em camadas foi colocado entre duas superfícies não aderentes as nanofibras e sofreu um primeiro processo de compressão manual por cerca de 5 segundos para fixar as camadas em sua posição. Após a primeira compressão, as amostras foram cortadas do conjunto de nanofibras em camadas para formar peças circulares com 28 mm de diâmetro e então sofreram novamente um processo de compressão a frio manual por mais 5 segundos, para garantir o contato entre as camadas de nanofibras sem que se perdesse a sua estrutura e morfologia.

Após 24 horas de descanso, as peças foram tratadas termicamente nas temperaturas de 600, 700 e 900 $^{\circ}\text{C}$ por 3 horas. Estas temperaturas foram escolhidas após a obtenção de resultados parciais sobre a morfologia das nanofibras. Por fim, foi depositado (por *sputtering*) através de uma máscara, uma camada de ouro (Au) de aproximadamente 100 nm de espessura, dos dois lados da peça, com o propósito de servirem como eletrodos e uma tela de Au foi usada como coletor, melhorando o contato elétrico das fibras com o aparelho de testes, permitindo assim avaliar o efeito da morfologia observada em diferentes temperaturas de tratamento térmico com relação as propriedades elétricas apresentadas, através da técnica de caracterização EIS. Um esquema da estrutura da amostra pretendida pode por ser vista na Figura 4.4.

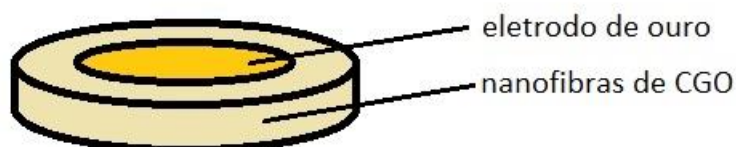


Figura 4.4 Esquema da amostra para caracterização por EIS.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS PRODUZIDAS

As nanofibras de CGO produzidas foram caracterizadas através de diversas técnicas, com destaque para uma extensa investigação por microscopia eletrônica para caracterização morfológica, cristalinidade e testes de impedância para avaliação das propriedades eletroquímicas das nanofibras produzidas. As nanofibras de CGO+CuO por sua vez, tiveram suas características químicas, morfológicas e de cristalinidade investigadas também a fim de comprovar a sua possibilidade de fabricação e a formação de nanofibras heterogêneas com o material desejado.

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A análise térmica foi conduzida (TGA, NETZSCH, STA 409C, CD) em fluxo de ar de 20 a 1000 °C na taxa de 1 °C/min para entender como as fibras se comportam durante o processo de tratamento térmico e para escolher um conjunto de temperaturas significativas para o tratamento térmico. A composição química das amostras foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A morfologia, microestrutura e formação de poros nas nanofibras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Merlin, Carl Zeiss, Alemanha) para todas as temperaturas e por microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEOL 3000F, *Oxford Instruments*, Reino Unido) para nanofibras tratadas a 600, 700, 900 °C. Investigações de difração de elétrons de área selecionada - MET (SAED-MET) foram executadas para amostras tratadas a 600, 700, 900 °C.

4.3.3 CRISTALINIDADE E FASES PRESENTES

A estrutura cristalina e cristalinidade das nanofibras tratadas termicamente foram analisadas usando técnicas de difração de raios X (DRX, Brucker D8, Alemanha) (CuK α operado) a 40 kV, 40 mA e $2\theta = 20$ a 80° , com taxa de 0,05 °/min e passo de 1s. O tamanho médio do grão foi determinado usando a equação (4.1) de

Scherrer. Onde D é o tamanho médio de cristalito, K é uma constante dependente da forma, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima e θ é o ângulo de Bragg do pico analisado.

$$D = K\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (4.1)$$

4.3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As medições por EIS foram realizadas em amostras com estrutura estável e tratadas termicamente a 600 e 700 °C. As medições eletroquímicas para as duas amostras foram realizadas simultaneamente, na mesma atmosfera e em um porta amostras com capacidade de analisar até 4 amostras ao mesmo tempo. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 4.5.

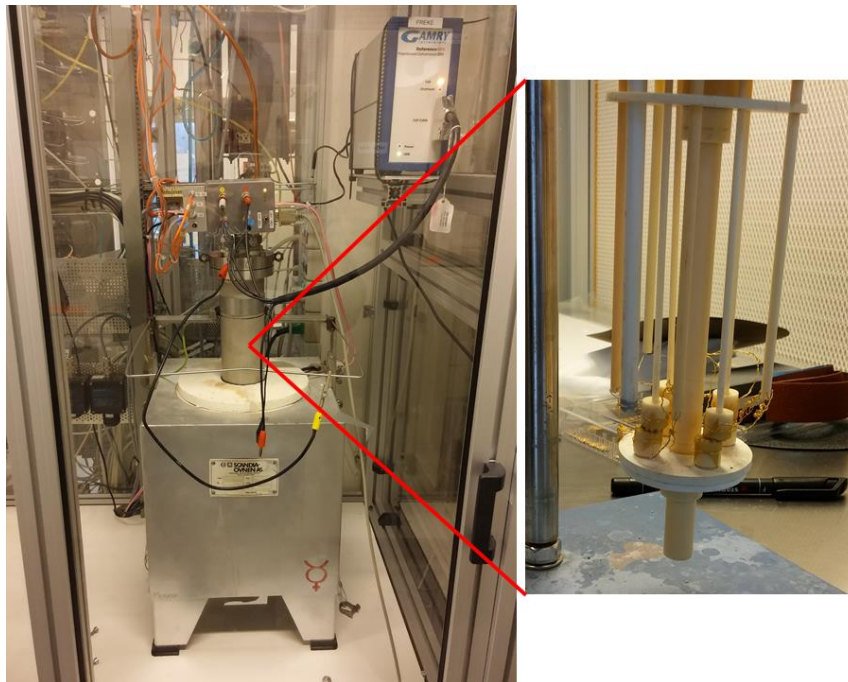


Figura 4.5 Equipamento utilizado para as medições eletroquímicas, foto a esquerda apresenta o forno e o dispositivo que coleta os sinais elétricos e em destaque a direita o porta amostras com capacidade para 4 amostras simultâneas que são posicionadas entre telas de ouro para realização das análises.

As células foram prensadas entre duas telas de ouro. Para a avaliação eletroquímica, um equipamento Gamry REF600 mostrado na Figura 4.5 foi utilizado, no modo autônomo. O equipamento Gamry foi controlado pelo *software* Gamry rodando em modo potenciostático. As faixas de frequências avaliadas variaram de 1 MHz a 1 mHz com 10 pontos medidos por década (em uma escala logarítmica), começando por frequências de maior valor. Foi utilizada uma amplitude de 36 mV RMS (*Root Mean Square*). As medições de EIS foram realizadas em quatro temperaturas: 380, 480, 580, 680 °C. As temperaturas foram escolhidas de forma a minimizar qualquer transformação do material durante a análise, no entanto é necessário ressaltar a existência de limitações quanto a temperatura máxima de análise onde foi necessário escolher a temperatura de 680 °C, sabendo-se que para amostra CGO600 poderiam ainda haver alterações na amostra relacionadas a um tratamento térmico durante a análise. Isso foi minimizado limitando-se o tempo de análise durante todos patamares a poucos segundos. Todas as medições foram realizadas na mesma atmosfera contendo 20% de oxigênio em argônio para garantir que o grau de oxidação da amostra se mantivesse estável e eliminar uma variável do processo. A taxa de fluxo foi de 100 mL/min. A composição do gás foi monitorada por controladores de fluxo de massa Brook.

A condutividade das membranas nanofibras de CGO foi estimada aplicando as Equações 4.1 e 4.2.

$$\sigma_{NF} = \left(\frac{l}{A} * \frac{1}{R_{NF}} \right) * \frac{l}{l} = \frac{l^2}{V_{NF}} * \frac{1}{R_{NF}} \quad (4.1)$$

$$V_{NF} = (1 - V_{porosity}) * V_{tot} \quad (4.2)$$

Onde σ_{NF} , R_{NF} e V_{NF} se referem à condutividade, resistência e volume das nanofibras, respectivamente; $V_{porosidade}$ refere-se ao volume da porosidade obtida via estimativa do comprimento médio de interceptação nas micrografias SEM, enquanto V_{tot} é o volume total (nanofibras + porosidade) obtido a partir das dimensões geométricas (diâmetros dos eletrodos de ouro e espessura das membranas) e para a obtenção da porosidade foi utilizado o gráfico apresentado na Figura 4.6.

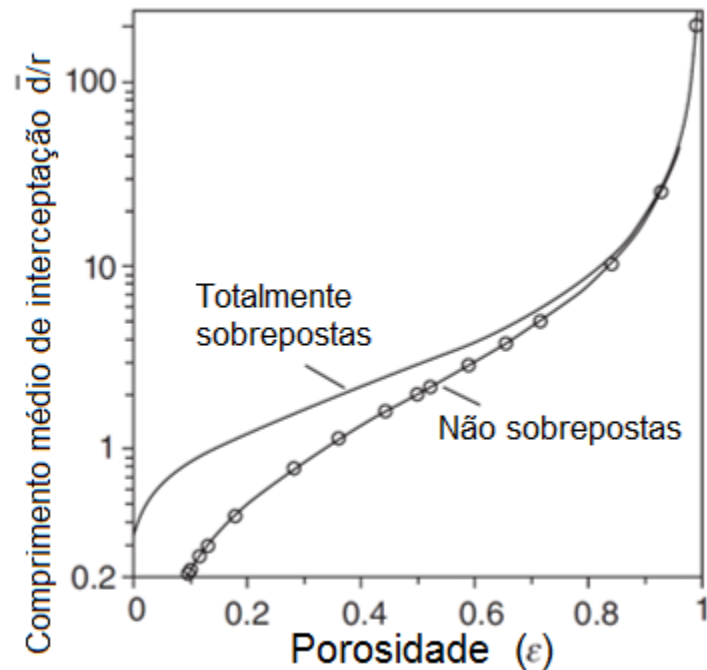


Figura 4.6 Relação entre média reduzida do comprimento de interceptação (com relação ao raio da fibra r) e porosidade total para arranjos de nanofibras unimodais, como obtidas a partir de simulações de Monte Carlo ¹⁰⁴.

A coleta de dados para o cálculo da porosidade do dispositivo desenvolvido neste trabalho e o método utilizado foi baseado na literatura referenciada¹⁰⁴ e se deu da seguinte forma: primeiramente, a partir das imagens de MEV das membranas fibrosas para cada tipo de dispositivo foram medidas uma série de medidas de larguras igualmente distribuídas dos poros ocasionados pelas intercessões das fibras, como pode ser visto na Figura 4.7. As medidas foram feitas a partir das laterais das fibras e em seguida uma segunda medida perpendicular foi realizada, procurou-se medir apenas poros ocasionados pela intercessão de fibras mais próximas do observador. Uma média da largura de interceptação foi então calculada a partir da divisão da média das medidas de largura de poro e do diâmetro médio das fibras e com o auxílio do gráfico da Figura 4.6 foi obtida a porosidade do dispositivo analisado. Com estes resultados e com as resistências obtidas a partir da análise de EIS, foram então utilizadas as equações 4.1 e 4.2 para o cálculo da condutividade e conseguinte plotagem do gráfico de Arrhenius. Imagens representativas dos procedimentos realizados para a avaliação da porosidade dos dispositivos produzidos neste trabalho podem ser encontrados na Figura 4.7 deste trabalho.

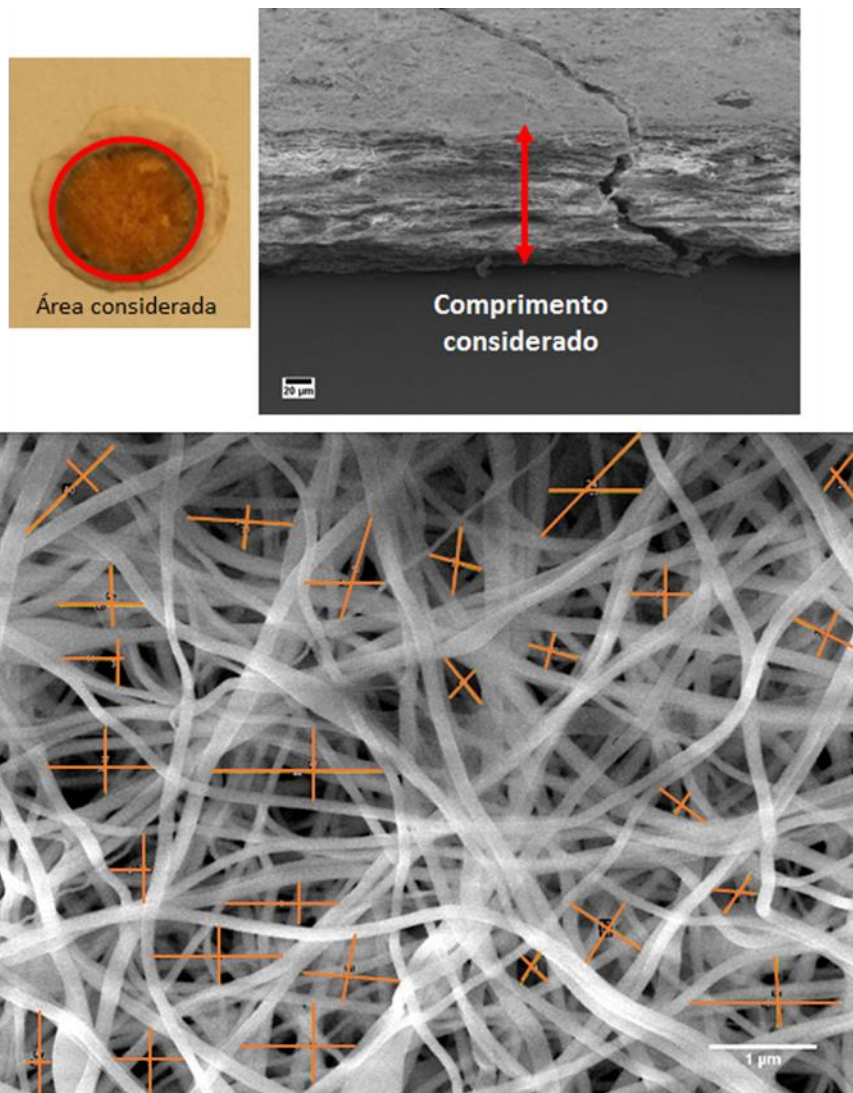


Figura 4.7 Imagens representando a origem e como os dados geométricos e morfológico foram coletados para o cálculo da porosidade e da condutividade dos dispositivos analisados neste trabalho.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAS DAS NANOFIBRAS DE CGO

As propriedades térmicas das membranas eletrofiadas foram investigadas por meio de análise térmica. O perfil da análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) (Figura 5.1) sugere uma decomposição completa do constituinte polimérico a uma temperatura em torno de 330 °C.

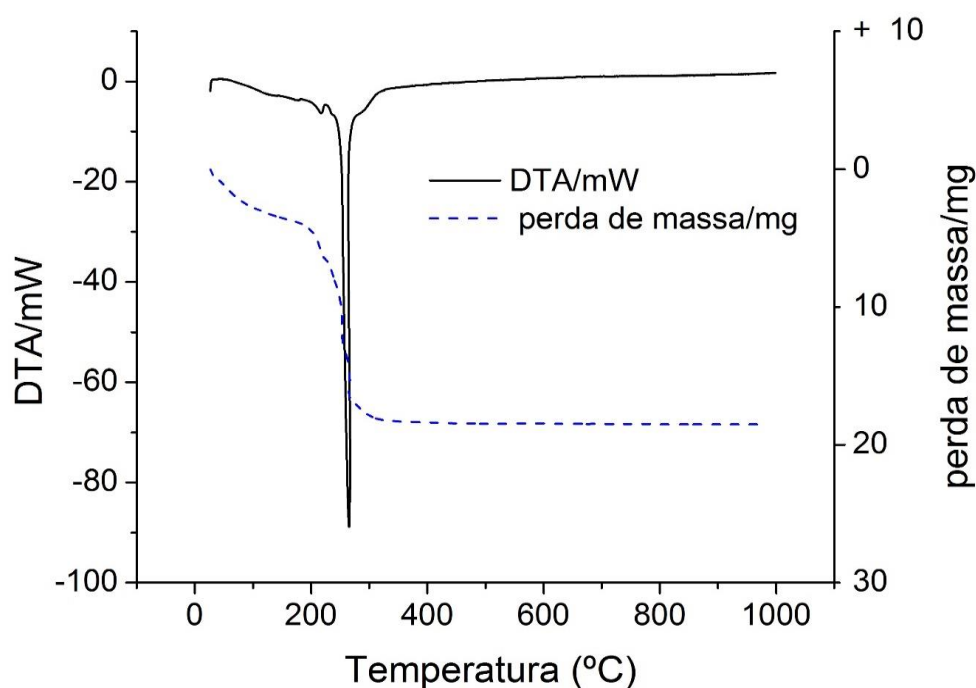


Figura 5.1 Perfil da análise termogravimétrica das membranas eletrofiadas de CGO.

Tipicamente, observa-se que, a fase de fluorita cúbica do CGO ocorre a uma temperatura de tratamento térmico em torno de 400 °C¹⁰⁷. Baseados nessas indicações, as membranas nanofibrosas verdes foram tratadas termicamente em cinco temperaturas diferentes e crescentes na faixa de 500 – 900 °C. Após o tratamento térmico, apenas duas amostras nanofibrosas (CGO600 e CGO700) das cinco preparadas possuíam estruturas estáveis e sem o auxílio de um suporte. As outras (por exemplo, CGO500, CGO800 e CGO900) eram extremamente frágeis e

definitivamente não conseguiram se autossuportar. A composição das membranas nanofibrosas (tratadas a 600 °C) é confirmada através da análise EDS (Figura 5.2).

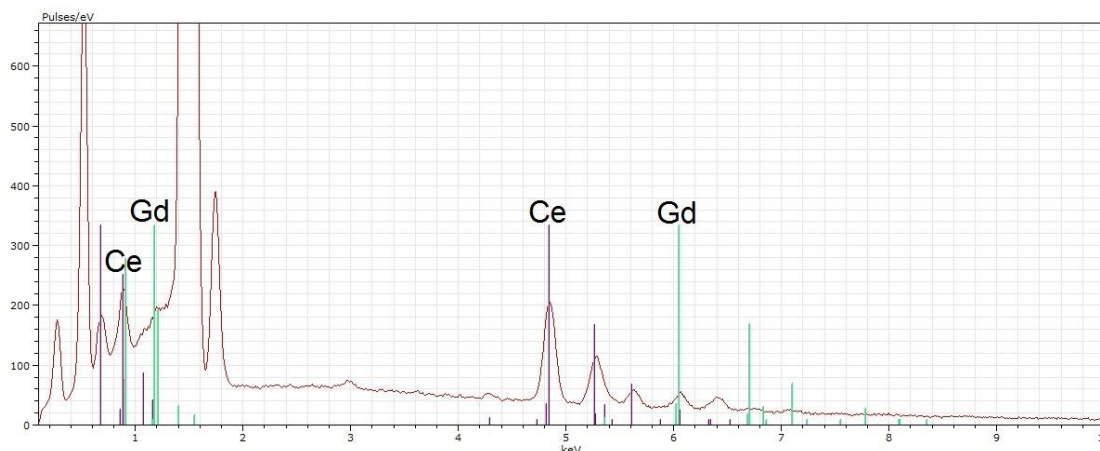


Figura 5.2 Análise de EDS das fibras de CGO600.

A influência da temperatura na cristalinidade das membranas é então explorada analisando os padrões de difração de raios X (DRX) correspondentes, mostrados na Figura 5.3a. Para todas as amostras, as principais reflexões da fluorita cúbica são identificadas e indexadas, não sendo observadas fases secundárias. Os picos tornam-se mais agudos com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando um crescimento gradual do tamanho dos cristalitos. Um zoom do plano (111) para os materiais desenvolvidos é mostrado na Figura 5.4. Os tamanhos dos cristalitos são estimados aplicando a equação de Scherrer e resumidos na Tabela 5.1. Observa-se que os tamanhos dos cristalitos aumentam gradualmente com a temperatura, provavelmente como resultado do efeito de difusão de massa.

Tabela 5.1 Propriedades morfológicas principais, determinadas por DRX e MEV das amostras de CGO após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm) (DRX)	Tamanho de Grão (nm) (MEV)	Diâmetro da Nanofibra (nm) (MEV)	Porosidade da Membrana (%) (MEV)
CGO500	7.57 ± 0.82	-	42.71 ± 11.49	86.6 ± 1.38
CGO600	14.96 ± 1.26	18.56 ± 4.90	76.50 ± 14.61	88.10 ± 1.38
CGO700	24.49 ± 1.92	32.53 ± 10.48	97.25 ± 31.06	87.30 ± 1.38
CGO800	31.08 ± 2.71	47.21 ± 14.46	65.84 ± 19.16	84.4 ± 1.38

CGO900

40.40 ± 2.98

67.57 ± 22.32

60.45 ± 15.56

86.6 ± 1.38

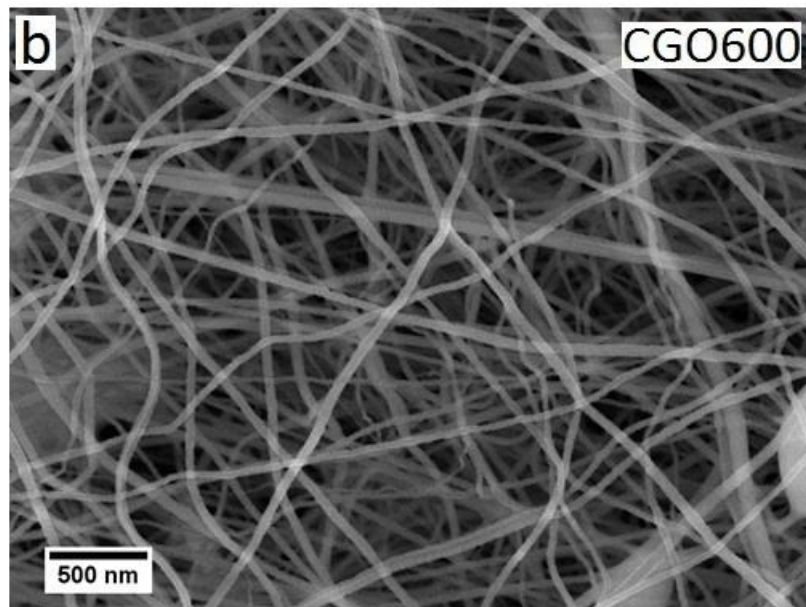
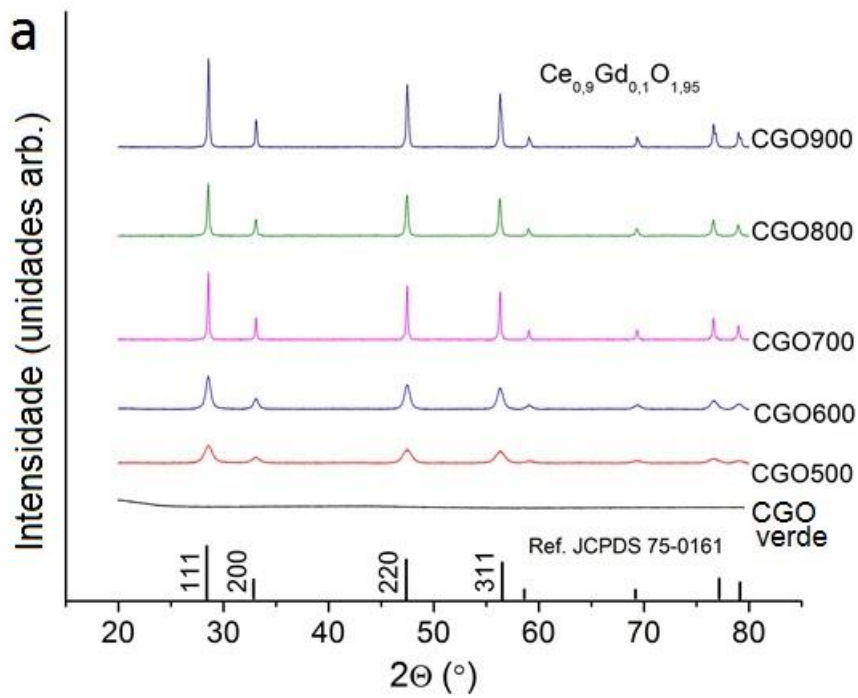


Figura 5.3 (a) Padrão de DRX das nanofibras de CGO verde e tratadas em diferentes temperaturas; (b) Imagem de MEV das nanofibras tratadas termicamente a 600 °C.

A influência da temperatura de tratamento térmico na estrutura 3D das membranas de nanofibras é crucial tanto para o tamanho final do grão das fibras quanto para o efeito de sinterização nas interseções entre as fibras. Como as características microscópicas das membranas exibem morfologia semelhante, por uma questão de brevidade, apenas os resultados do substrato tratado a 600 °C são aqui discutidos em detalhes. A micrografia da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixa ampliação para a membrana selecionada (Figura 5.3b) mostra uma estrutura nanofibrosa 3D estendida, composta de nanofibras com razões de aspecto elevadas e uma distribuição estreita e homogênea de diâmetros (<100 nm).

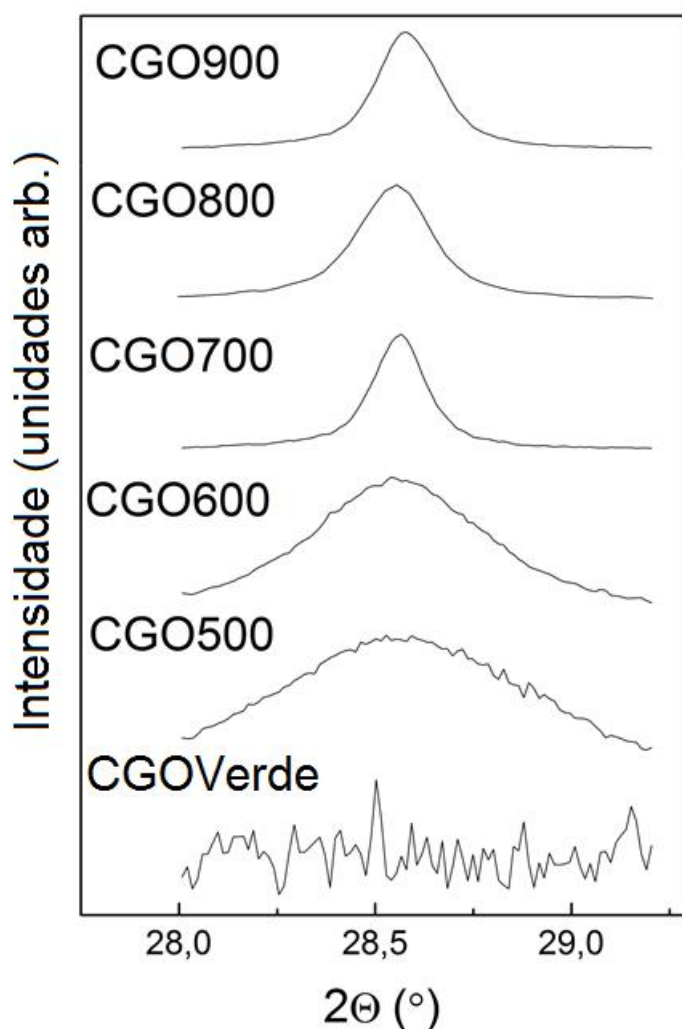


Figura 5.4 Ampliação do plano cristalográfico (111).

Os diâmetros médios das nanofibras são estimados para todas as amostras e são relatados na Tabela 5.1. A formação de quaisquer poros sem saída (porosidade

fechada) não é observada, enquanto uma porosidade ampla, aberta e interconectada é obtida e associada a uma porosidade excepcionalmente alta. O volume dos poros é avaliado através da estimativa do comprimento médio de interceptação nas micrografias MEV ^{6,104}. Os valores obtidos estão na faixa de 84–88% e estão de acordo com os valores obtidos em pesquisas anteriores ^{6,10}. Apesar da semelhança na morfologia microscópica, as diferentes temperaturas de tratamento das nanofibras individuais (mesoescala e em nanoescala) levam a diferenças significativas, como também é sugerido pela análise dos padrões de DRX. Na Figura 5.5a-e, imagens MEV de alta magnificação para as cinco amostras são apresentadas.

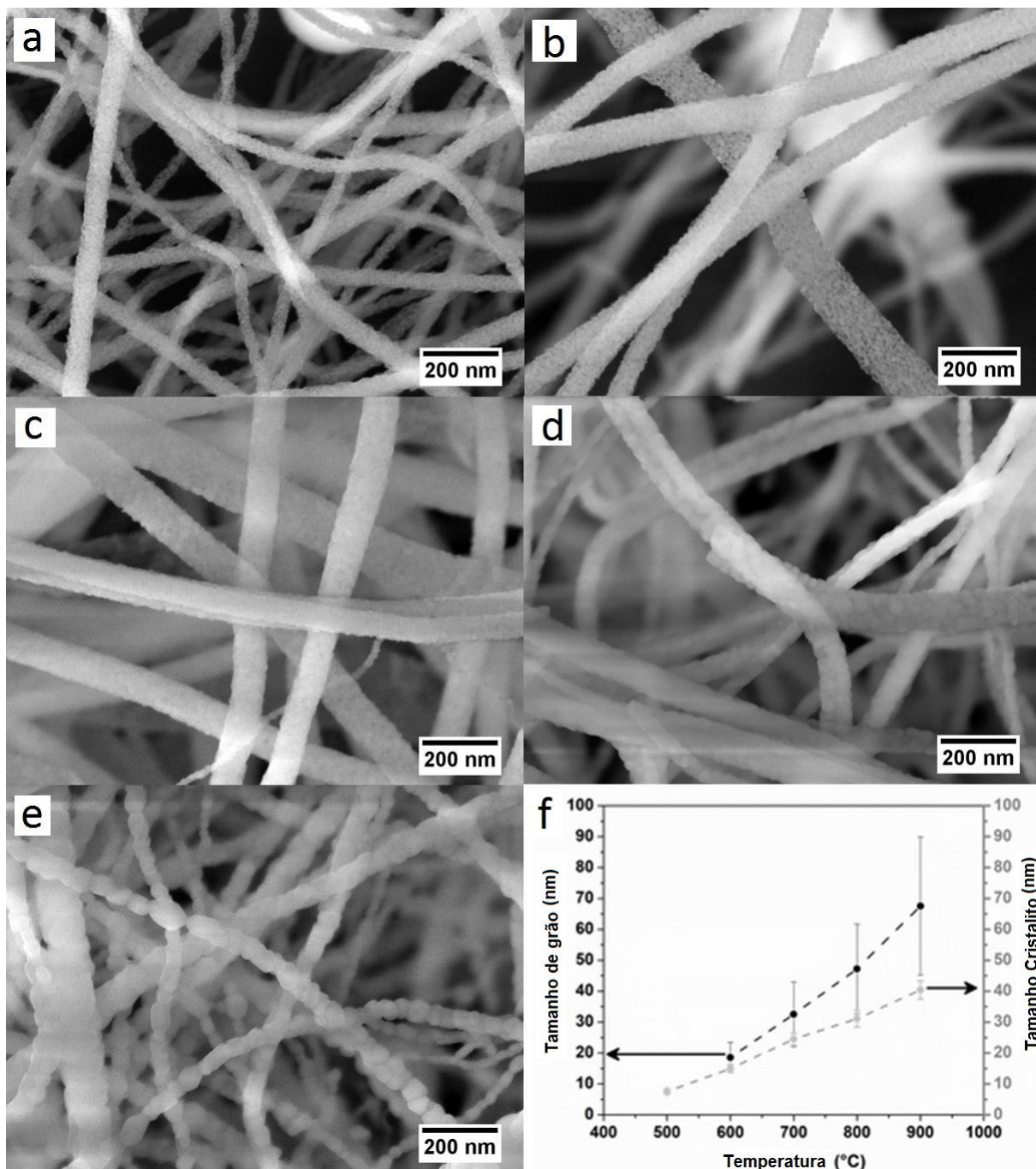


Figura 5.5 Imagens de MEV para as diferentes amostras (a) CGO500, (b) CGO600, (c) CGO700, (d) CGO800, (e) CGO900, (f) evolução dos tamanhos de grão e cristalito com as temperaturas de tratamento térmico.

Para todas as membranas CGO, as nanofibras individuais exibem uma estrutura policristalina que evolui com a temperatura a partir de uma morfologia, com grãos incrementalmente maiores e densamente compactados até as nanoestruturas 1D de CGO900, que consistem em grãos únicos conectados em série como pérolas

em um colar. As dimensões dos grãos são então estimadas a partir de imagens de MEV em alta ampliação (ver Tabela 5.1) resultando, dentro dos erros experimentais, semelhantes aos tamanhos dos cristalitos (Figura 5.5f). Para a amostra CGO500, não é possível estimar os tamanhos dos grãos por MEV, pois eles são extremamente pequenos. No entanto, é válido mencionar que para as nanofibras CGO900, as dimensões dos grãos são comparáveis com a dimensão do diâmetro da nanofibra.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 5.6a, d, g) de três amostras selecionadas (CGO600, CGO700 e CGO800) confirmam a evolução da morfologia policristalina com os grãos que crescem gradualmente para formar as estruturas semelhantes a colar de pérolas (CGO900). A difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *selected-area electron diffraction*) (Figura 5.6b, e, h) indica para as três amostras, um arranjo de fase de fluorita em baixa escala (nano escala), de acordo com os padrões de DRX. A observação é ainda apoiada pelas imagens de MET em alta resolução (HR-TEM, do inglês *high resolution TEM*) (Figura 5.6c, f, i) que mostra uma organização bem definida dos átomos com um espaçamento de franja indexado ao plano (111) da fase de fluorita.

A diferente estabilidade estrutural das nanofibras de CGO é explicada pelas diferentes características microestruturais e morfológicas das nanofibras individuais desenvolvidas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Um efeito de tamanhos de cristalitos/grão na resistência estrutural das nanofibras já foi relatado na literatura ^{14,15}. Especificamente, grãos menores correspondem a nanofibras individuais mais robustas e membranas estruturalmente mais estáveis. Essas observações empíricas demonstram que a estabilidade estrutural das membranas nanofibrosas altamente porosas depende, em última análise, da estabilidade estrutural das nanofibras individuais. Diante disso, as membranas com nanofibras das amostras CGO800 e CGO900 tem uma maior fragilidade devido às dimensões maiores de seus cristalitos/grãos que dificultam uma dispersão eficiente do estresse estrutural. No entanto, apesar de seus pequenos tamanhos de cristalito, a fragilidade das membranas formadas pelas nanofibras de CGO500 pode ser atribuída à baixa temperatura de tratamento que dificulta a formação de uma estrutura compactada suficientemente densa. Em contraste, nas membranas de CGO600 e de CGO700, o efeito do tamanho do cristalito permite uma dispersão eficiente do estresse estrutural

dentro das nanofibras individuais, conferindo estabilidade estrutural a toda a membrana altamente porosa.

As amostras de CGO600 e CGO700 são as únicas que possuem a estabilidade estrutural necessária para serem preparadas na forma de membranas espessas livres de suporte e dotadas de porosidade excepcionalmente alta (> 88%), isso no entanto não garante a melhor performance mecânica da estrutura, mas representa a viabilidade da aplicação das nanofibras onde antes não era possível. Curiosamente, as duas amostras preservam sua integridade estrutural apesar de uma contração de volume significativa no processo de tratamento térmico, avaliada em torno de 88%.

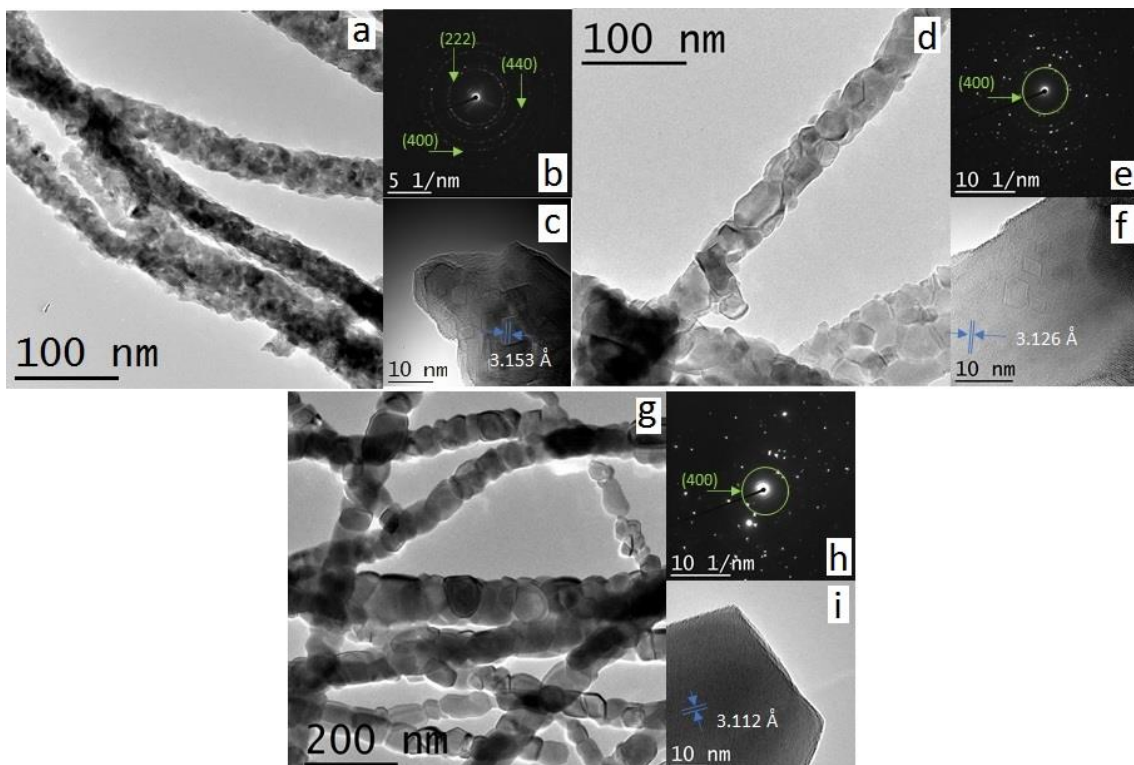


Figura 5.6 Imagens de MET, SAED e HR-TEM das amostras (a-c) CGO600, (d-f) CGO700, e (g-i) CGO900, respectivamente.

5.2 NANOFIBRAS DE CGO+CuO

A Figura 5.7 apresenta a caracterização por DRX e MEV de produtos da síntese de nanofibras com componentes heterogêneos de CGO+CuO. É possível observar que o objetivo de incorporar o material cobre a estrutura das nanofibras de CGO sintetizadas foi bem sucedido para temperatura ambiente através do gráfico de difração onde foram identificados os padrões cristalinos do CGO e de CuO. Possivelmente, essa é a primeira vez que nanofibras especificamente compostas de CGO são produzidas com a adição de óxido de cobre formando uma estrutura heterogênea composta por CGO e óxido de cobre após tratamento térmico. Essa experimentação acrescenta um novo ângulo as fibras propostas neste trabalho possibilitando que elas se aproveitem dos benefícios já relatados em literatura atual sobre este tipo de adição ao CGO ⁹⁹⁻¹⁰².

A difração de raios X apresentada na Figura 5.7 permite confirmar que as nanofibras produzidas são formadas pelas fases cristalinas identificadas com $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (JCPDS 075-0161) e CuO (JCPDS 02-1040).

Através das imagens de MEV, é possível confirmar que o tamanho das fibras produzidas, mesmo contendo óxido de cobre, ainda se situam na faixa de tamanho das nanofibras de constituídas apenas de CGO. Além disso, há a formação de nanopartículas com tamanho aproximado do diâmetro das nanofibras o que pode aumentar ainda mais a reatividade das mesmas.

Com o objetivo de se confirmar se o óxido de cobre estava presente no interior das fibras foram feitas análise de MET e em conjunto foram realizadas análises de EDS localizado. Os resultados desta análise podem ser visualizados na Figura 5.8. Através da análise de MET com EDS representada na Figura 5.8 é possível observar que as nanofibras produzidas tem como suporte principal fibras contendo os elementos Ce, Gd, Cu e oxigênio e através da análise de difração de raios X é possível inferir que de fato as fibras são formadas CGO e óxidos de cobre. Assim, verifica-se que o objetivo de formar fibras com heteroestruturas de cobre foi alcançado e que além de ter-se partículas de óxido de cobre fixadas as nanofibras de CGO, constata-se também que o CuO está presente na estrutura interna das nanofibras.

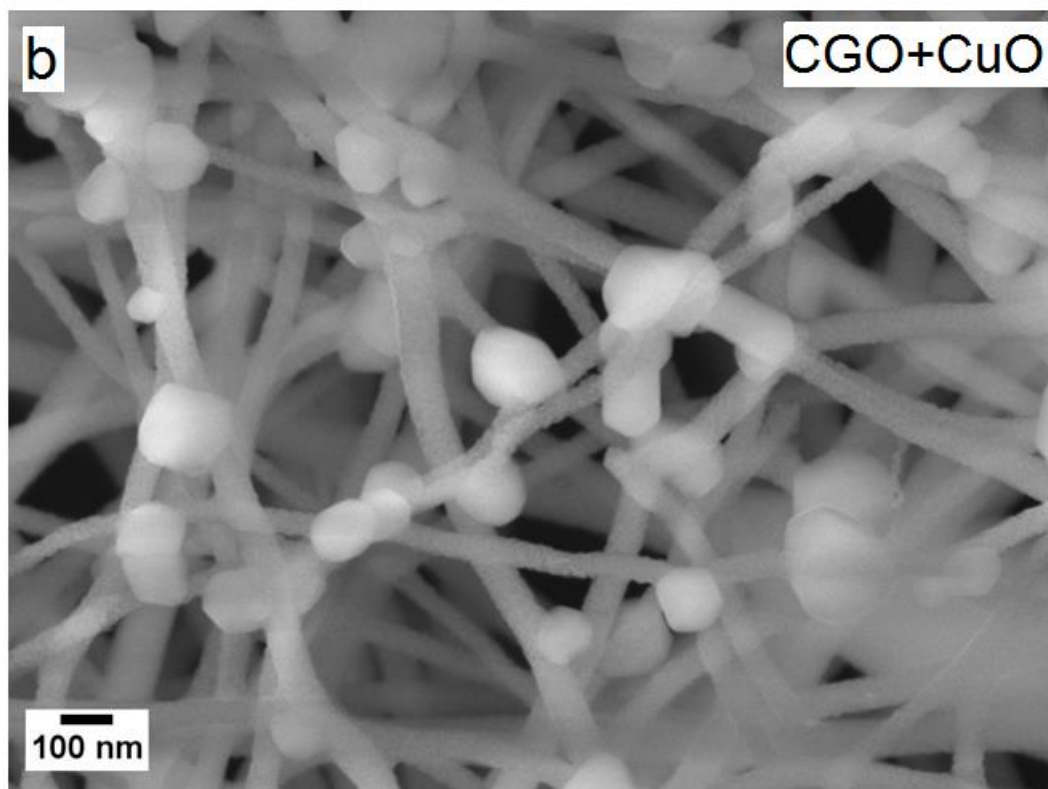
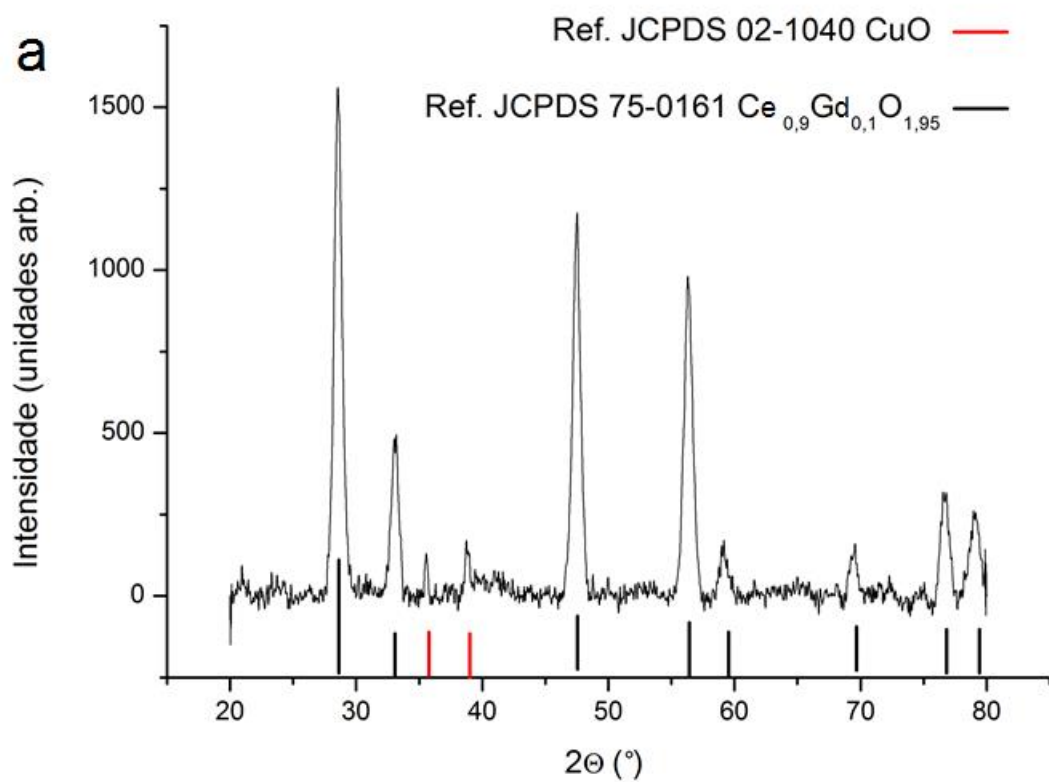


Figura 5.7 Nanofibras de CGO+CuO tratadas termicamente a 600 °C.(a) Padrão de DRX; (b) imagem por MEV.

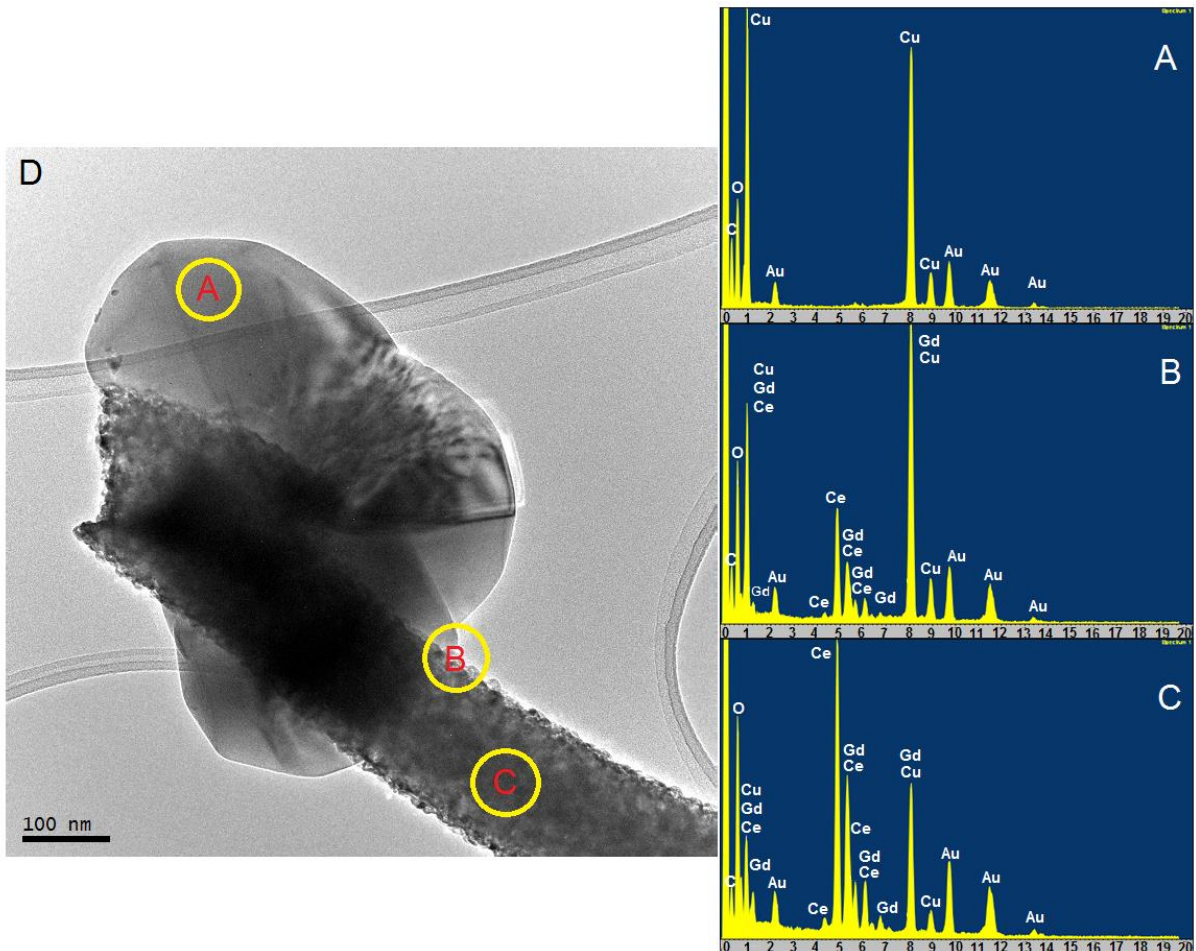


Figura 5.8 Imagens contendo, (A) EDS apenas da partícula de CuO, (B) EDS da intercessão entre nanofibra e partícula, (C) EDS apenas da nanofibra, (D) Imagem por MET da nanofibra de CGO+CuO.

As nanofibras de CGO+CuO são policristalinas como pode-se ver na imagem de MET e a composição elementar obtida pela análise de EDS localizada permite concluir que a composição pretendida foi alcançada. A composição analisada mostra que houve uma adição de cobre em quantidades superiores ao que a estrutura das nanofibras podiam comportar e este cobre adicional se formou como nanopartículas de óxido de cobre fixadas a superfície das nanofibras. Esse tipo de estrutura vem ao encontro da estrutura similar citada na literatura ⁹⁹, que pode ser usada como eletrodo na conversão do NOx de gases de combustão.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DAS NANOFIBRAS DE CGO

As propriedades eletroquímicas dessas amostras foram então investigadas. Conforme indicado na Figura 5.9a, as membranas nanofibrosas CGO são preparadas como células simétricas de disco com um diâmetro de cerca de 10 mm (após tratamento térmico). Malhas douradas com um diâmetro de cerca de 8 mm são usadas como eletrodo revestindo ambos os lados das membranas. A espessura das membranas é estimada em cerca de 100 μm , analisando a imagem MEV de seção transversal (ver Figura 5.9b).

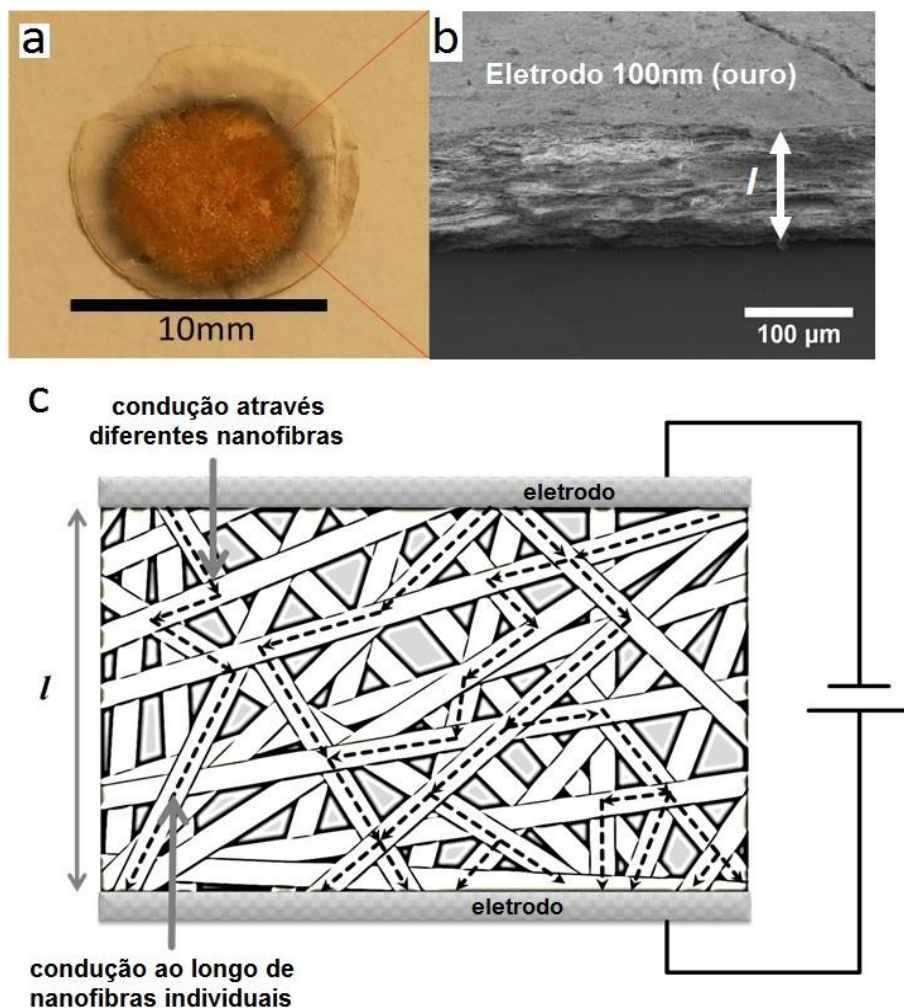


Figura 5.9 (a) Fotografia de uma célula simétrica nanofibrosa de CGO600; (b) micrografia de MEV da mesma célula; indicação da espessura (ca. 100 μm) e dos eletrodos de ouro; (c) esquema de uma célula simétrica de CGO exemplificando um possível caminho da condução iônica ao longo de nanofibras individuais (componente *bulk*) e através diferentes nanofibras (componente interfacial).

A Figura 5.10a-d mostra os gráficos de Nyquist para as células CGO600 e CGO700 em temperaturas crescentes. Curiosamente, distingue-se dois semiarcos principais no gráfico: um primeiro nas frequências altas e um segundo nas frequências baixas. O melhor circuito equivalente total foi uma série de um R quase desprezível com três elementos Voight em série, $R_i//Q_i$ com $i = 1, 2, 3$. O arco de alta frequência se encaixa bem em um único elemento Voight, ou seja, um resistor e um elemento de fase constante, $R1//Q1$. Tal ajuste normalmente representa a resposta iônica de CGO em temperaturas intermediárias, que geralmente é atribuída à condução iônica da rede, correspondendo razoavelmente à condução ao longo das nanofibras (*bulk* cristalino). Por outro lado, o arco de baixa frequência resulta em ser composto pelos dois elementos Voight restantes ($R2//Q2$ e $R3//Q3$). No entanto, devido à sobreposição significativa entre as contribuições, outros elementos também poderiam se encaixar. Tal dispersão da resposta eletroquímica nas baixas frequências no material fibroso geralmente resulta do agrupamento de interfaces heterogêneas. Contribuições de baixa frequência são tipicamente atribuídas a efeitos de interface, como contornos de grãos e desordem, bem como à interface eletrodo/eletrólito e efeitos que ocorrem durante a polarização da célula eletroquímica¹⁰⁸. Notavelmente, como mostrado pela microscopia, vários possíveis contatos grão-a-grão e fibra-a-fibra podem ser alcançados nestas amostras. Devido à baixa temperatura das medições (380 °C) e à natureza bloqueadora dos eletrodos (Au), nenhuma contribuição de polarização do eletrodo foi medida nas amostras. Os tipos de condução iônica podem ser vistos no esquema apresentado na Figura 5.9c.

O aspecto mais relevante presente nas Figura 5.10a-d diz respeito às diferentes respostas eletroquímicas, com as frequências das fibras CGO600 e CGO700. Especificamente, enquanto as duas amostras exibem respostas *bulk* semelhantes, elas diferem para a condução interfacial, com CGO600 apresentando menor resistência em todas as temperaturas investigadas. Esta observação experimental pode ser interpretada considerando características estruturais e microestruturais, bem como contabilizando os efeitos que impactam na condução iônica. Para a nanoestrutura 1D, a condução iônica se beneficia de uma alta relação superfície-volume e efeito de tamanho de grão em nanoescala^{14,104,107}. Para as nanofibras desenvolvidas à base de cério, nenhuma variação significativa dos diâmetros é observada (todos os diâmetros menores que 100 μm). Portanto, nenhuma variação

da relação superfície-volume é esperada para amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

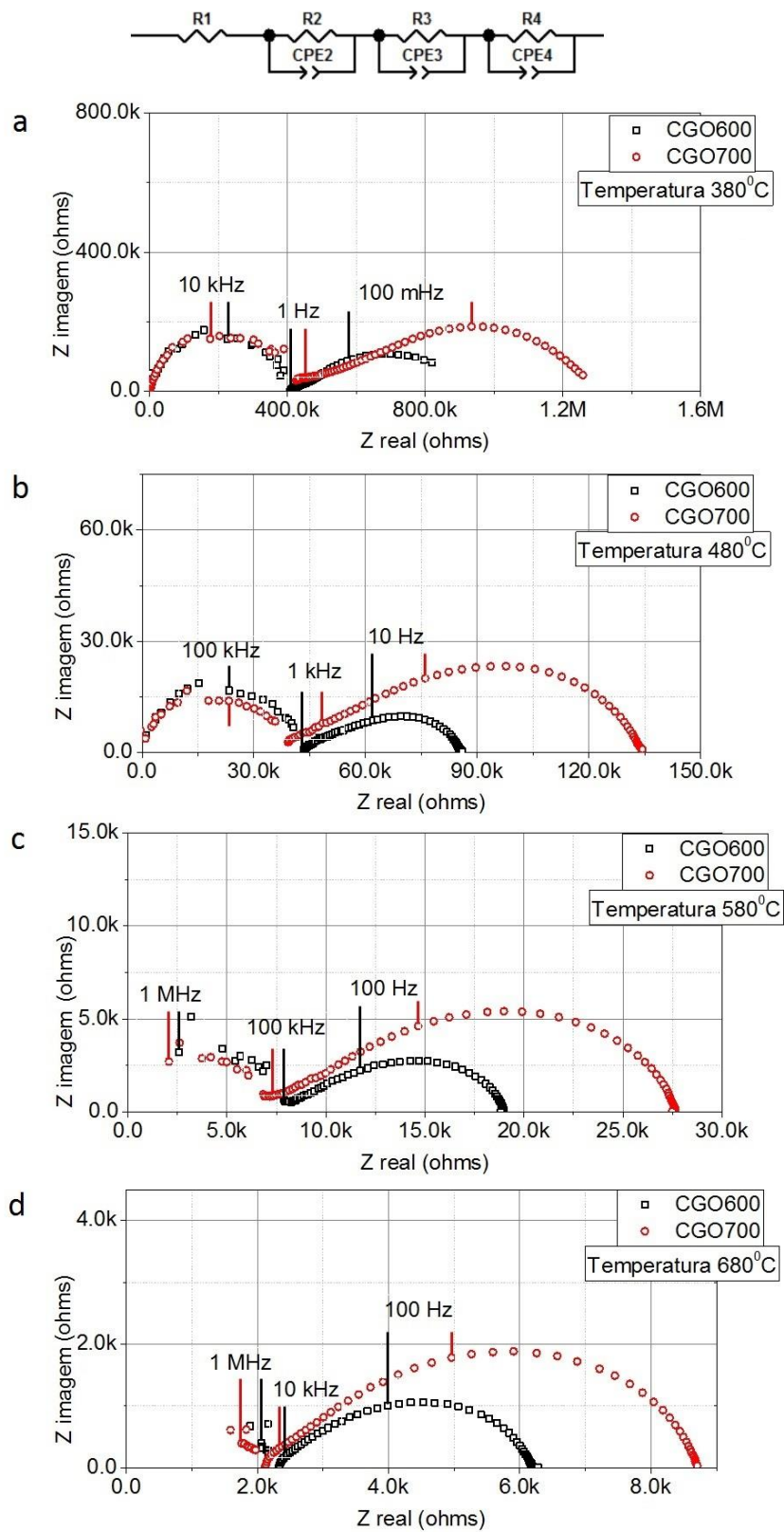


Figura 5.10 Circuito equivalente e gráfico de Nyquist para CGO600 e CGO700 em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.11, é possível ver como o aumento da temperatura de análise influencia nas impedâncias medidas, reduzindo-as de maneiras significativas em temperaturas mais altas.

O único efeito esperado que pode influenciar a condutividade iônica são as dimensões dos grãos. Como já mencionado, as duas amostras apresentam a mesma resposta *bulk*, sugerindo não haver efeito das dimensões dos grãos na condução iônica ao longo das nanofibras. Em contraste, foi possível observar um impacto evidente nas conduções das interfaces (região de baixas frequências). Em geral, um aumento no tamanho dos grãos leva a uma diminuição na densidade do contorno do grão, com uma redução consequente na condutividade iônica ^{16,17,108}.

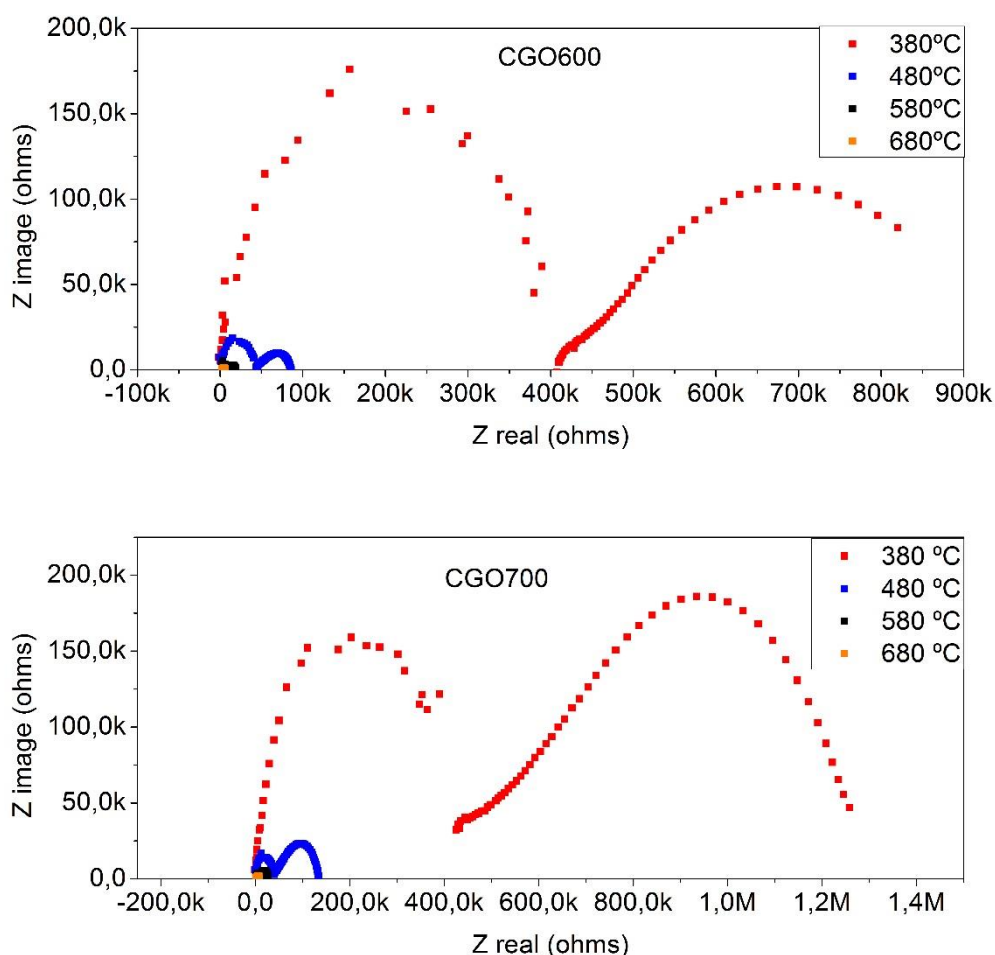


Figura 5.11 Espectros de impedância apresentados na forma de gráficos de Nyquist, para células compostas por nanofibras de CGO600 e CGO700.

No caso específico das nanofibras, o incremento mínimo dos tamanhos de grão de CGO600 a CGO700 pode não afetar a condução iônica *bulk* (ao longo das nanofibras) por causa de dimensões mais substanciais da via condutora (microescala) para o tamanho de grão (nano escala). No entanto, quando as dimensões dos grãos e da área através da qual ocorre a condução são comparáveis, qualquer variação mínima pode ter um impacto significativo na condução. É o caso da condução interfacial na intersecção das nanofibras, onde as duas entidades morfológicas responsáveis pela condução (interface e grãos) têm dimensões da mesma ordem de magnitude (nanoescala). Portanto, mesmo um leve incremento no tamanho de grão do CGO600 para o CGO700 tem um impacto evidente na condutividade iônica ^{16,17,108}. Especificamente, quanto menores os grãos, menor a resistência, como consequência de um aumento na densidade do contorno do grão.

Aqui é possível discutir que em baixas temperaturas a condutividade das nanofibras produzidas é extremamente baixa, no entanto com o aumento da temperatura há um aumento de condutividade expressivo.

É importante ressaltar que a análise de EIS por si só não revela o potencial do material para o uso em dispositivos eletroquímicos, mas é um meio de se comparar e escolher entre materiais semelhantes em condições semelhantes. Para uma comparação de eficiência é necessário determinar a composição inteira do dispositivo e suas condições de trabalho. Mais especificamente em dispositivos eletroquímicos de redução de gases de combustão é interessante se fazer uma análise de redução de NOx em atmosfera controlada com o dispositivo completo.

Mesmo assim, a partir na da análise de EIS anterior ainda é possível identificar a condutividade do material proposto que é menor em temperaturas menores, mas é comparável em temperaturas maiores a outros trabalhos da literatura⁹⁵. Ainda é possível verificar que sua energia de ativação é semelhante a que pode ser encontrada na literatura para materiais com composição semelhante, como pode ser visto na Figura 5.12.

Foi utilizado o formalismo de Arrhenius para analisar a ativação térmica do processo. As energias de ativação (E_a) foram então estimadas e comparadas com o valor correspondente a CGO policristalino denso ¹⁰⁸, conforme indicado na Figura 5.12. Para a contribuição de altas frequências, poder-se-ia definir uma tendência linear

típica. Reciprocamente, para as frequências baixas, a sobreposição substancial entre os elementos não nos permitiu uma interpretação clara dos efeitos. Para simplificar, relatamos apenas a resistência geral na Figura 5.12. Apesar da simplificação, os valores calculados para as diferentes contribuições (entre 0,73 e 0,8 eV) indicam que mecanismos ativados termicamente semelhantes estão presentes, também comparados com a amostra relatada anteriormente onde há densos mecanismos *bulk* (alta frequência) e barreiras de bloqueio em contornos de grão (baixas frequências)^{108,109}. Esse resultado confirma a validade do modelo.

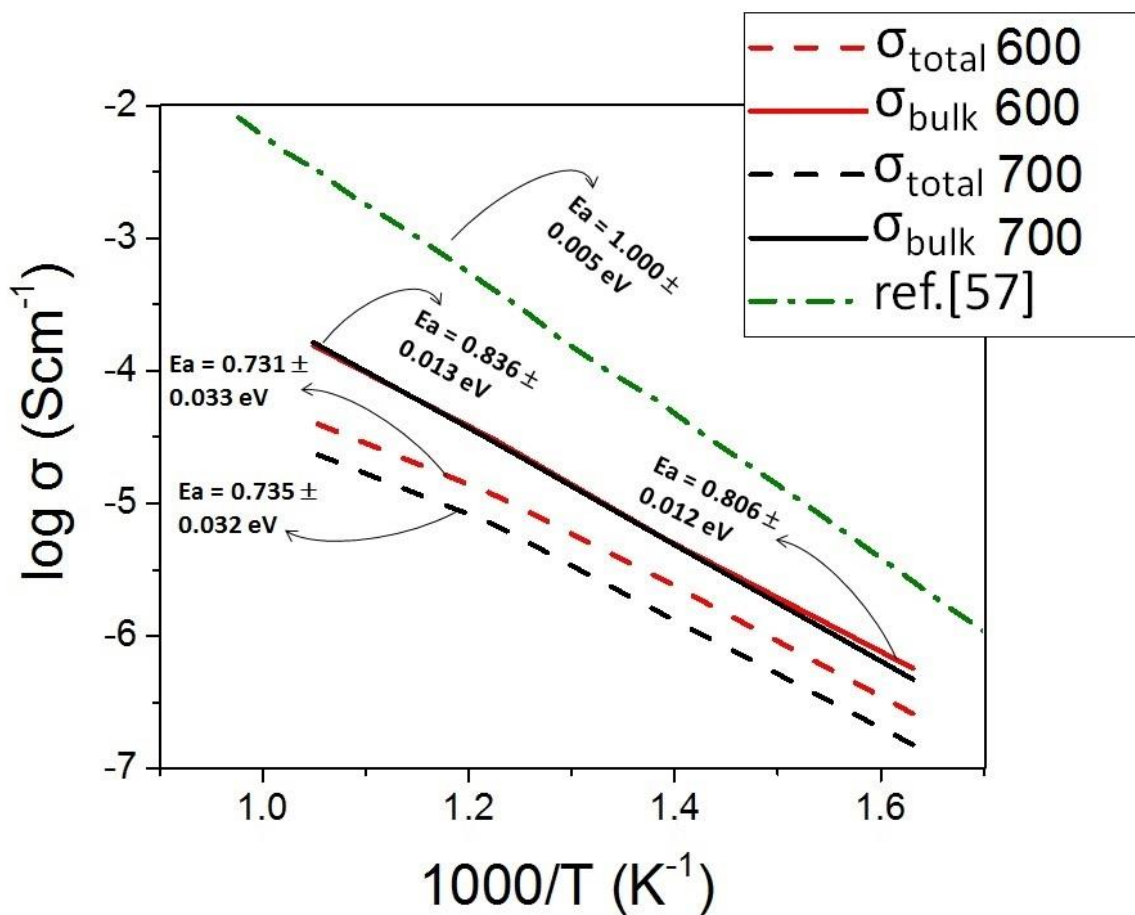


Figura 5.12 Gráfico de Arrhenius comparando o comportamento do CGO policristalino denso¹⁰⁸ com a resposta *bulk* (região de alta frequência, condução ao longo das nanofibras) e com a resposta eletroquímica total (ao longo das nanofibras e através das nanofibras).

Com estes resultados e com a determinação de que a síntese de CGO+CuO é de fato viável, compreendendo nanofibras com óxido de cobre entremeadado na estrutura das mesmas e nanopartículas de CuO fixadas a superfície das nanofibras é

possível vislumbrar a possibilidade da realização de análises de EIS nas nanofibras de CGO+CuO em trabalhos futuros. Na literatura ^{99,102} há exemplos de análises de EIS e teste de redução de NO_x, realizados em materiais com composição ou morfologia semelhante onde as respostas de impedância apresentam materiais capazes de serem empregados como eletrólito em SOFCs¹⁰² ou eletrodo em dispositivos dedicados a redução de gases NO_x⁹⁹.

6 CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Com a síntese das nanofibras de CGO através da técnica de *electrospinning*, foi demonstrado que o efeito do tamanho do grão em nano escala é crítico na otimização das propriedades estruturais e eletroquímicas das membranas nanofibrosas de CGO livre de suporte. Especificamente, a estabilidade estrutural é ajustada identificando a faixa de tamanho de grão que permite uma dissipação eficiente das tensões mecânicas e confere a estabilidade necessária para a estrutura 1D. A otimização da estrutura é obtida pelo controle da temperatura de tratamento térmico.

- Nanofibras policristalinas de CGO com diâmetros inferiores a 100 nm e tamanhos de grãos na faixa de 32-18 nm (tratadas termicamente a 600 e 700 °C) conferem estabilidade estrutural suficiente as membranas CGO altamente porosas (ca. 88%) e espessas (ca. 100 µm) permitindo a sua aplicação.

- Construção de um dispositivo permitiu a caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância mostrar que mecanismos eficientes de condução iônica por percolação, são ativados através da rede de nanofibras 3D altamente porosas. Curiosamente, os resultados apontam apenas um efeito evidente do tamanho do grão no componente de condutividade interfacial, que junto com outras contribuições interfaciais também incluem a condução através das nanofibras (em sua intersecção).

- Em contraste, na faixa de tamanho de grão identificada como ótima para conferir estabilidade estrutural às membranas CGO espessas e nanofibrosas, o componente *lattice-bulk* resulta quase inalterado. O comportamento diferente foi atribuído a uma correspondência de “escala” diferente das entidades morfológicas envolvidas na condução-tamanho do grão e caminho condutivo.

- Para o componente *lattice-bulk* (condução ao longo das nanofibras), o tamanho do grão e a via condutiva estão nas faixas de nano e microescala, respectivamente. Em contraposição, para a condução interfacial, ambas as entidades estão na faixa da nano escala. Qualquer variação mínima produz um efeito significativo.

- A metodologia utilizada na síntese de nanofibras de CGO+CuO foi bem sucedida, formando nanofibras estáveis, caracterizando-se como heteroestruturas;

- Além disso, pode-se confirmar que as nanofibras produzidas são policristalinas formadas por $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ e CuO e partículas de CuO fixadas na superfície das fibras. O que vem ao encontro de resultados obtidos por sistemas similares encontrados na literatura e que podem ser utilizados como eletrodos na conversão de gases NOx de combustão.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões de trabalhos futuros são propostas a partir da realização deste trabalho:

- Montagem e avaliação da eficiência de um dispositivo eletroquímico de conversão de gases de combustão utilizando as fibras de CGO e CGO+CuO;

- Avaliação através da técnica de EIS das fibras de CGO+CuO;

- Avaliação das fibras de CGO+CuO, livres de sustentação, na eficiência de conversão de gases NOx.

- Avaliação da concentração ideal de cobre para uma conversão de gases de combustão NOx mais eficiente.

- Aplicar testes de pressão parcial nos dispositivos utilizados na análise por EIS.

- Avaliação mecânica dos dispositivos propostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Campbell, C. T. & Peden, C. H. F. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science* (80-.). **309**, 713 LP – 714 (2005).
2. Schmitt, R. Schmitt, R., Nanning, A., Kraynis, O., Korobko, R., Frenkel, A. I., Lubomirsky, I., Hailef, S. M. and Rupp, J. L. M. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 554–592 (2020).
3. Seal, S., Jeyaranjan, A., Neal, C. J., Kumar, U., Sakthivel, T. S. and Sayle, D. C. Engineered defects in cerium oxides: tuning chemical reactivity for biomedical, environmental, & energy applications. *Nanoscale* **12**, 6879–6899 (2020).
4. Schmidt, C. G., Andersen, K. B., Stamate, E., Kaiser, A. & Hansen, K. K. The Role of Pore-Formers on Grain Interior and Grain Boundary Conductivity in Tape-Cast Porous Sheets for Electrochemical Flue Gas Purification. *J. Ceram. Sci. Technol* (2017). doi:10.4416/JCST2017-00024
5. Ahn, M., Cho, J. & Lee, W. One-step fabrication of composite nanofibers for solid oxide fuel cell electrodes. *J. Power Sources* **434**, 226749 (2019).
6. Marani, D., Silva, R. H., Dankeaw, A., Norrman, K., Werchmeister, R. M. L., Ippolito, D., Gudik-Sørensen, M., Hansen, K. K. and Esposito, V. NO_x selective catalytic reduction (SCR) on self-supported V–W-doped TiO₂ nanofibers. *New J. Chem.* **41**, 3466–3472 (2017).
7. Marani, D., Hjelm, J. & Wandel, M. Rheological analysis of stabilized cerium-gadolinium oxide (CGO) dispersions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 695–702 (2014).
8. Teocoli, F., Marani, D., Kiebach, R. & Esposito, V. Effect of spherical porosity on co-fired dense/porous zirconia bi-layers cambering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 173–179 (2018).
9. Dankeaw, A., Gualandris, F., Silva, R. H., Norrman, K., Gudik-Sørensen, M., Hansen, K. K., Ksapabutr, B., Esposito, V. and Marani, D. Amorphous saturated cerium–tungsten–titanium oxide nanofiber catalysts for NO_x selective catalytic reaction. *New J. Chem.* **42**, 9501–9509 (2018).
10. Dankeaw, A., Gualandris, F., Silva, R. H., Scipioni, R., Hansen, K. K., Ksapabutr, B., Esposito, V. and Marani, D. Highly porous Ce–W–TiO₂ free-standing

- electrospun catalytic membranes for efficient de-NO_x via ammonia selective catalytic reduction. *Environ. Sci. Nano* **6**, 94–104 (2019).
11. Ahn, M., Han, S., Lee, J. & Lee, W. Electrospun composite nanofibers for intermediate-temperature solid oxide fuel cell electrodes. *Ceram. Int.* **46**, 6006–6011 (2020).
 12. Lee, J. G., Park, J. H. & Shul, Y. G. Tailoring gadolinium-doped ceria-based solid oxide fuel cells to achieve 2 W cm⁻² at 550 °C. *Nat. Commun.* **5**, 4045 (2014).
 13. Kong, Y., Sun, C., Wu, X., Sun, K., Yin, X., and Zhang, N. One-Dimensional CuCo₂O₄-Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ Composite Fiber as Cathode of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 3950–3958 (2020).
 14. Park, S.-J., Chase, G. G., Jeong, K.-U. & Kim, H. Y. Mechanical properties of titania nanofiber mats fabricated by electrospinning of sol-gel precursor. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54**, 188–194 (2010).
 15. Kumar, A., Jose, R., Fujihara, K., Wang, J. & Ramakrishna, S. Structural and Optical Properties of Electrospun TiO₂ Nanofibers. *Chem. Mater.* **19**, 6536–6542 (2007).
 16. Zhang, M. F., Li, T. J., Zhao, X. H., Zhou, H. J. & Pan, W. Enhanced Ionic Conductivity in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Nanofiber: Effect of the Crystallite Size. *Solid State Phenom.* **281**, 761–766 (2018).
 17. Yao, L., Liu, W., Ou, G., Nishijima, H. & Pan, W. Phase stability and high conductivity of ScSZ nanofibers: effect of the crystallite size. *J. Mater. Chem. A* **3**, 10795–10800 (2015).
 18. Badwal, S. P. S., Fini, D., Ciacchi, F. T., Munnings, C., Kimpton, J. A. and Drennan, J. Structural and microstructural stability of ceria – gadolinia electrolyte exposed to reducing environments of high temperature fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **1**, 10768–10782 (2013).
 19. Chouhan, N. & Liu, R.-S. Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion* 1–43 (2012). doi:<https://doi.org/10.1002/9783527639496.ch1>
 20. VW emissions scandal hits 11m vehicles - BBC News. Available at:

- <https://www.bbc.com/news/business-34325005>. (Accessed: 16th November 2020)
21. Volkswagen: The scandal explained - BBC News. Available at: <https://www.bbc.com/news/business-34324772>. (Accessed: 16th November 2020)
 22. Diesel cars: What's all the fuss about? - BBC News. Available at: <https://www.bbc.com/news/business-34257424>. (Accessed: 16th November 2020)
 23. Technology for reducing NOx emissions: The Volkswagen case – Technology & Entrepreneurship. Available at: <http://www.perecon.com/2017/10/06/technology-for-reducing-nox-emissions-the-volkswagen-case/>. (Accessed: 16th November 2020)
 24. Blueship. Available at: <http://www.blueship-fp7.eu/>. (Accessed: 16th November 2020)
 25. Aruna, S. T., Balaji, L. S., Kumar, S. S. & Prakash, B. S. Electrospinning in solid oxide fuel cells – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **67**, 673–682 (2017).
 26. Marani, D., Silva, R. H., Dankeaw, A., Gudik-Sørensen, M., Norrman, K., Hansen, K. K. and Esposito, V. Effect of the sol-gel conditions on the morphology and SCR performance of electrospun V-W-TiO₂ catalysts. *J. Phys. Chem. Solids* **118**, 255–261 (2018).
 27. US20050016864A1 - Method and apparatus for electrochemical reduction of nitrogen oxides in a mixture of nitrogen oxides and oxygen - Google Patents. Available at: <https://patents.google.com/patent/US20050016864A1/en>. (Accessed: 16th November 2020)
 28. US20160175768A1 - Method and system for the purification of exhaust gas with an electrochemical cell - Google Patents. Available at: <https://patents.google.com/patent/US20160175768A1/en>. (Accessed: 16th November 2020)
 29. Christensen, H., Dinesen, J., Engell, H. H. & Hansen, K. K. Electrochemical reactor for exhaust gas purification. in *SAE Technical Papers* (SAE International, 1999). doi:10.4271/1999-01-0472

30. Christensen, H., Dinesen, J., Engell, H., Larsen, L., Hansen, K. K. and Skou, E. M. Electrochemical exhaust gas purification. in *SAE Technical Papers* (SAE International, 2000). doi:10.4271/2000-01-0478
31. Hansen, K. K. Electrochemical removal of NO_x using oxide-based electrodes - A review. *International Journal of Electrochemical Science* **13**, 9273–9280 (2018).
32. Werchmeister, R. M. L., Hansen, K. K. & Mogensen, M. Electrochemical removal of NO_x with porous cell stacks. *Mater. Res. Bull.* **45**, 1554–1561 (2010).
33. Kašpar, J., Fornasiero, P. & Hickey, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today* **77**, 419–449 (2003).
34. Schmidt, C. G. Experimental Tape Casting of Multilayers for Flue Gas Purification. (Technical University of Denmark, 2015).
35. Johnson, T. Vehicular Emissions in Review. (2013). doi:https://doi.org/10.4271/2013-01-0538
36. Granger, P. & Parvulescu, V. I. Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies. *Chem. Rev.* **111**, 3155–3207 (2011).
37. Epling, W. S., Yezerets, A. & Currier, N. W. The effect of exothermic reactions during regeneration on the NO_x trapping efficiency of a NO_x storage/reduction catalyst. *Catal. Letters* **110**, 143–148 (2006).
38. Zhao, Y., Hu, J., Hua, L., Shuai, S. & Wang, J. Ammonia Storage and Slip in a Urea Selective Catalytic Reduction Catalyst under Steady and Transient Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 11863–11871 (2011).
39. Twigg, M. V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Appl. Catal. B Environ.* **70**, 2–15 (2007).
40. Zibrowius, B. & Löffler, E. Characterization. *Handbook of Porous Solids* 935–1015 (2002). doi:https://doi.org/10.1002/9783527618286.ch18e
41. Matsumoto, S. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Automotive Exhaust Containing Excess Oxygen by NO_x Storage-Reduction Catalyst. *CATTECH* **4**, 102–109 (2000).

42. Iwamoto, M. Zeolites in Environmental Catalysis. in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994* (eds. Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H. & Hölderich, W. B. T.-S. in S. S. and C.) **84**, 1395–1410 (Elsevier, 1994).
43. Minh, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563–588 (1993).
44. Lubini M. Obtenção de fibras de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pela técnica de *electrospinning* e sua caracterização para aplicação como cátodo em células a combustível. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016).
45. Rayment, C. Introduction to fuel cell tech. *Dep. Aerosp. Mech. Eng. Univ. Notre Dame, IN, 46556* 11–12 (2003).
46. Huang, X., Zhang, Z. & Jiang, J. Fuel Cell Technology for Distributed Generation: An Overview. in *2006 IEEE International Symposium on Industrial Electronics 2*, 1613–1618 (2006).
47. De Florio, D. Z., Varela, J. A., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S. & Muccillo, R. Directions of the industrial development of the solid oxide fuel cells technology. *Quimica Nova* **30**, 1339–1346 (2007).
48. A., H., F. Santos, J. A., Z., R. & Matencio, T. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. in (2020). doi:10.5772/18297
49. Services, E. G. & G., Company, R. M. P. & Corporation, S. A. I. *Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)*. (U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2000).
50. Minh, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* **174**, 271–277 (2004).
51. Nascimento, A. C. & Mohallem, N. D. S. Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells. *Ceramica* **55**, 46–52 (2009).
52. Wincewicz, K. C. & Cooper, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J. Power Sources* **140**, 280–296 (2005).
53. Amado, R. S., Malta, L. F. B., Garrido, F. M. S. & Medeiros, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. *Quim.*

- Nova* **30**, 189–197 (2007).
54. José, J. G. & Da Silva, C. A. Materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido. *Metal. e Mater.* **64**, 569–571 (2008).
 55. Faro, M. Lo, Rosa, D. La, Antonucci, V. & Aricó, A. S. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. *J. Indian Inst. Sci.* **89**, 363–380 (2009).
 56. Richter, J., Holtappels, P., Graule, T., Nakamura, T. & Gauckler, L. J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **140**, 985–999 (2009).
 57. Adler, S. B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chem. Rev.* **104**, 4791–4844 (2004).
 58. Kaur, G. SOFC Technology: Its Working and Components BT - Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. in (ed. Kaur, G.) 79–122 (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-25598-9_3
 59. Pancharatnam, S., Huggins, R. A. & Mason, D. M. Catalytic Decomposition of Nitric Oxide on Zirconia by Electrolytic Removal of Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* **122**, 869–875 (1975).
 60. Kammer, K. Electrochemical DeNO_x in solid electrolyte cells—an overview. *Appl. Catal. B Environ.* **58**, 33–39 (2005).
 61. Ohji, T. & Fukushima, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *Int. Mater. Rev.* **57**, 115–131 (2012).
 62. Mistler, R. E. & R., T. E. *Tape casting: Theory and practice*. (The American Ceramic Society, 2000).
 63. Sivasankaran, V. Manufacturing and characterization of single cell intermediate-temperature solid oxide fuel cells for APU in transportation application Visweshwar Sivasankaran. (2015).
 64. Xia, C. & Liu, M. Low-temperature SOFCs based on Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} fabricated by dry pressing. *Solid State Ionics* **144**, 249–255 (2001).
 65. Xia, C. & Liu, M. A Simple and Cost-Effective Approach to Fabrication of Dense Ceramic Membranes on Porous Substrates. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1903–1905

- (2001).
66. Dikmen, S., Shuk, P., Greenblatt, M. & Gocmez, H. Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ solid solutions. *Solid State Sci.* **4**, 585–590 (2002).
 67. Higashi, K., Sonoda, K., Ono, H., Sameshima, S. & Hirata, Y. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method. *J. Mater. Res.* **14**, 957–967 (1999).
 68. A., F. US1975504A - Process and apparatus for preparing artificial threads. (1934).
 69. Greiner, A. & Wendorff, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 5670–5703 (2007).
 70. Taylor, G. I. & Van Dyke, M. D. Electrically driven jets. *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **313**, 453–475 (1969).
 71. Alves, A. K. Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO_2 por *Electrospinning*: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008).
 72. Cloupeau, M. & Prunet-Foch, B. Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes. *J. Electrostat.* **25**, 165–184 (1990).
 73. Azad, A.-M., Matthews, T. & Swary, J. Processing and characterization of electrospun Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) and Gd_2O_3 -doped CeO_2 (GDC) nanofibers. *Mater. Sci. Eng. B* **123**, 252–258 (2005).
 74. Shao, C., Guan, H., Liu, Y., Gong, J., Yu, N. and Yang, X. A novel method for making ZrO_2 nanofibres via an electrospinning technique. *J. Cryst. Growth* **267**, 380–384 (2004).
 75. Hume-Rothery, W., Smallman, R. E. & Haworth, C. W. *The Structure of Metals and Alloys*. (Metals & Metallurgy Trust, 1969).
 76. Azad, A.-M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. *Mater. Lett.* **60**, 67–72 (2006).
 77. Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J. and Nino, J. C. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 395–407

(2006).

78. Pyda, M., Di Lorenzo, M. L., Pak, J., Kamasa, P., Buzin, A., Grebowicz, J. and Wunderlich, B. Reversible and irreversible heat capacity of poly[carbonyl(ethylene-co-propylene)] by temperature-modulated calorimetry. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **39**, 1565–1577 (2001).
79. Reneker, D. H. & Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf)*. **49**, 2387–2425 (2008).
80. Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Calestani, D., Zanotti, L. and Zha, M. Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties. *Sensors Actuators B Chem.* **111–112**, 2–6 (2005).
81. Shao, C., Yang, X., Guan, H., Liu, Y. & Gong, J. Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite. *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 625–627 (2004).
82. Dharmaraj, N., Park, H. C., Kim, C. K., Kim, H. Y. & Lee, D. R. Nickel titanate nanofibers by electrospinning. *Mater. Chem. Phys.* **87**, 5–9 (2004).
83. Viswanathamurthi, P., Bhattarai, N., Kim, Lee, H.Y., D.R., Kim, S.R. and Morris, M.A. Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning. *Chem. Phys. Lett.* **374**, 79–84 (2003).
84. Viswanathamurthi, P., Bhattarai, N., Kim, H. Y., Cha, D. I. & Lee, D. R. Preparation and morphology of palladium oxide fibers via electrospinning. *Mater. Lett.* **58**, 3368–3372 (2004).
85. Kani, K., Murakami, H., Watari, K., Tsuzuki, A. & Torii, Y. Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified PbTiO₃ thin films. *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 1605–1607 (1992).
86. Yang, X., Shao, C., Guan, H., Li, X. & Gong, J. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 176–178 (2004).
87. Viswanathamurthi, P., Bhattarai, N., Kim, H. Y. & Lee, D. R. Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning. *Scr. Mater.* **49**, 577–581 (2003).
88. Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E. & Erman, B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer (Guildf)*. **43**, 3303–3309 (2002).

89. Fennessey, S. F. & Farris, R. J. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns. *Polymer (Guildf)*. **45**, 4217–4225 (2004).
90. Larsen, G., Spretz, R. & Velarde-Ortiz, R. Use of Coaxial Gas Jackets to Stabilize Taylor Cones of Volatile Solutions and to Induce Particle-to-Fiber Transitions. *Adv. Mater.* **16**, 166–169 (2004).
91. Fan, M., Hul, W., Li, Z., Shen, Z., Li, H., Jiang, A., Chen, Y. and Liu, R. Fabrication and piezoresponse of electrospun ultra-fine Pb(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O₃ nanofibers. *Microelectron. Eng.* **98**, 371–373 (2012).
92. Norma Brasileira ABNT / TB 293.
93. ABNT NBR 13370 NBR13370 Não tecido - Terminologia.
94. Li, J. G. & Sun, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. *Acta Mater.* **48**, 3103–3112 (2000).
95. Thiabdokmai, C., Tangtrakarn, A., Promsuy, S., Ngiewlay, P. & Mongkolkachit, C. Templateless Synthesis and Characterization of Hollow Gadolinium Doped Cerium Oxide Nanofibers by Electrospinning. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 127531 (2014).
96. Zhang, C., Sunarso, J., Zhu, Z., Wang, S. & Liu, S. Enhanced oxygen permeability and electronic conductivity of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2- δ} membrane via the addition of sintering aids. *Solid State Ionics* **310**, 121–128 (2017).
97. Lee, J. G., Lee, C. M., Park, M. G., Jung, S.-J. & Shul, Y. G. Performance evaluation of anode-supported Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} cell with electrospun La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} -Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} cathode. *Electrochim. Acta* **108**, 356–360 (2013).
98. Ghelich, R., Rad, M. K. & Youzbashi, A. A. Study on Morphology and Size Distribution of Electrospun NiO-GDC Composite Nanofibers. *J. Eng. Fiber. Fabr.* **10**, 155892501501000100 (2015).
99. Hansen, K. K., Christensen, H., Skou, E. M. & Skaarup, S. V. Electrochemical reduction of NO and O₂ on Cu/CuO. *J. Appl. Electrochem.* **30**, 193–200 (2000).
100. Carollo, G., Garbujo, A., Bedon, A., Ferri, D., Natile, M.M. and Glisenti, A.

- Cu/CGO cermet based electrodes for Symmetric and Reversible Solid Oxide Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 13652–13658 (2020).
101. Sousa, A. R. O., Araujo, A. J.M., Souza, G. S., Grilo, J. P.F., Loureiro, F. J. A., Fagg, D. P. and Macedo, D. A. Electrochemical assessment of one-step Cu-CGO cermets under hydrogen and biogas fuels. *Mater. Lett.* **191**, 141–144 (2017).
 102. Lima, C. G. M., Santos, T. H., Grilo, J. P. F., Dutra, R. P. S., Nascimento, R. M., Rajesh, S., Fonseca, F. C. and Macedo, D. A. Synthesis and properties of CuO-doped Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} electrolytes for SOFCs. *Ceram. Int.* **41**, 4161–4168 (2015).
 103. Maria Larsen Werchmeister, R. General rights NO Conversion Electrocatalysts. <https://orbit.dtu.dk/en/publications/no-conversion-electrocatalysts> (Technical University of Denmark, 2010).
 104. Tomadakis, M. M. & Robertson, T. J. Viscous Permeability of Random Fiber Structures: Comparison of Electrical and Diffusional Estimates with Experimental and Analytical Results. *J. Compos. Mater.* **39**, 163–188 (2005).
 105. Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, A. L. & Reneker, D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer (Guildf)*. **48**, 6913–6922 (2007).
 106. Gazquez, G. C., Smulders, V., Veldhuis, S., Wieringa, P., Moroni, L., Boukamp, B. A. and Elshof, J. E. T. Influence of Solution Properties and Process Parameters on the Formation and Morphology of YSZ and NiO Ceramic Nanofibers by Electrospinning. doi:10.3390/nano7010016
 107. Artini, C., Pani, M., Lausi, A., Masini, R. & Costa, G. A. High Temperature Structural Study of Gd-Doped Ceria by Synchrotron X-ray Diffraction (673 K ≤ T ≤ 1073 K). *Inorg. Chem.* **53**, 10140–10149 (2014).
 108. Esposito, V. & Traversa, E. Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1037–1051 (2008).
 109. Schmidt, C. G., Hansen, K. K., Andersen, K. B., Fu, Z., Roosen, A. and Kaiser, A. Effect of pore formers on properties of tape cast porous sheets for electrochemical flue gas purification. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 645–653 (2016).