

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

OBTENÇÃO DE FILMES CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA (E ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA) POR *SPRAY* PIRÓLISE E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA EMPREGO COMO ELETRÓLITO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO *ITSOFC*

Cibele Melo Halmenschlager

Tese apresentada como um dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2013

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

OBTENÇÃO DE FILMES CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA (E ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA) POR *SPRAY* PIRÓLISE E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA EMPREGO COMO ELETRÓLITO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO *ITSOFC*

Cibele Melo Halmenschlager

Mestre em Engenharia de Materiais

Proposta apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Essa tese foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr. Célia de Fraga Malfatti

BANCA EXAMINADORA:

1. Prof. Dr. Roberto Hübler
2. Dr. Leonardo Ladeira
3. Prof.^a Dra. Vânia Caldas Souza

Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para que fosse possível a realização desse trabalho. Mesmo que eu não consiga agradecer nominalmente a todos, quero a todos expressar os meus sinceros agradecimentos.

Quero começar agradecendo a Deus, que me deu saúde, força, vontade e determinação diante de todos os obstáculos que surgiram no decorrer desse trabalho.

Aos meus amados pais que sempre estiveram ao meu lado me estendendo a mão sempre que eu precisei. Que entenderam a minha ausência devido aos trabalhos que precisavam ser feitos.

Ao amor da minha vida Bryn Lloyd que mesmo não sendo do meio científico nunca deixou de me apoiar e me ajudar nas correções de inglês. Além do mais, ele sempre foi capaz de entender que a distância física às vezes se fez necessária para a concretização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação, pelo incentivo e pelo apoio técnico-científico dado durante todo esse trabalho.

A minha Co-Orientadora Prof^a Dr^a Célia de Fraga Malfatti por sempre acreditar na minha capacidade, além de toda a orientação, incentivo e dedicação.

Ao meu orientador do *Institute for Fuel Cell Innovation*, Dr. Roberto Neagu por toda a orientação durante os vinte meses que eu estive fazendo a minha pesquisa em Vancouver, Canadá.

A toda a minha família em especial minha irmã, cunhado e afilhado que sempre estiveram torcendo por mim.

A minha nova família canadense que sempre me ajudou e torceu pela minha vitória.

Aos meus colegas do LACER-UFRGS por toda a ajuda e companheirismo. Em especial, ao Ramaugusto da Porciúncula Vieira que me ajudou muito no desenvolvimento desse trabalho sendo meu bolsista e aguentando muitas vezes o meu mau-humor. A Engenheira Química Raquel Reolon pela amizade e por sempre estar presente quando eu precisei. Ao MSc. Antonio Takimi que sempre tem uma ideia brilhante para nos dar. A Dr^a

Anelise Kopp Alves por toda a força dada durante todo esse período. Aos doutorandos e mestrandos Fabiana de Souza, Lauren Carús, Leonardo Ladeira, Rubens Camaratta, Álvaro Niedersberg Correa Lima, Felipe Fernandes, Paula Bezerra, Priscila Chaves Panta, Priscila Schutz, Matheus da Cunha, Luiz Acauã, Felipe Sanchez, Luciana Stein e Gisele Leindecker e Lucas Bonan Gomes por toda a alegria e incentivo.

Da mesma maneira, quero agradecer aos colegas Dra. Andrea Pokorny Chiappin, Dr. Saulo Roca Bragança, Dra. Mônica Jung de Andrade, Dra. Silvana Da Dalt, MSc Alice Osório e MSc Juliana dos Anjos que de uma forma ou de outra me deram a maior força durante essa caminhada.

Por fim, as minhas grandes amigas Manoela Laux, Flávia Moreira, Denizia Padilha e Débora Cristina Schmitt que muitas vezes me ajudaram me dando ânimos nos momentos difíceis e principalmente sendo minhas amigas incondicionalmente.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio e investimento durante esse período.

Ao National Research Council do Canadá pela oportunidade de usar a sua infraestrutura para desenvolver essa pesquisa durante vinte meses.

Ao CNPq pelo apoio financeiro tanto na concessão da bolsa sanduíche como na bolsa de doutorado no país.

*“Nada na vida deve ser temido, mas sim
compreendido. Devemos buscar compreender cada vez mais, para temer cada vez menos.”*
(Marie Curie)

Essa tese é dedicada aos meus pais,

Maria da Graça e Eduardo

e ao meu querido esposo,

Bryn Lloyd.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	23
3	LIMITAÇÕES DA PESQUISA	24
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
4.1	Fundamentos das Células a combustível.....	25
4.1.1	Células a combustível de óxido sólido	28
4.2	Eletrólito.....	34
4.2.1	Óxido de zircônia estabilizado com óxido de ítrio (YSZ).....	35
4.2.2	Óxido de cério dopado com óxido de gadolínio (CGO).....	36
4.3	Estado da arte: Processos empregados na obtenção de eletrólitos para SOFC	38
4.3.1	<i>Spray</i> -pirólise	39
4.3.2	Atomização da solução precursora	42
4.3.3	Transporte das gotas	43
4.3.4	Decomposição do precursor	45
4.3.5	Influência dos parâmetros do <i>spray</i> na morfologia do filme.....	46
4.4	Espalhamento das gotas e interface entre filme e substrato	47
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
5.1	Filmes de céria dopada com gadolína	52
5.1.1	Precursores e solventes	52
5.1.2	Preparação da solução precursora.....	54
5.2	Filme de óxido de zircônio estabilizado por óxido de ítrio.....	55
5.2.1	Precursores e solventes	55
5.2.2	Preparação da solução precursora.....	57
5.3	Caracterização dos filmes.....	57
5.3.1	Análise de difração de Raios X e tamanho de cristalito	57
5.3.2	Microestrutura dos filmes e composição elementar	57
5.3.3	Avaliação da condutividade pela técnica de van der Pauw	58
5.3.4	Análise de permeabilidade a gás	59
5.3.5	Condutividade eletroquímica a alta temperatura	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64

6.1	Eletrólito: Óxido de cério dopado com 20% de gadolína	64
precursora	6.1.1 Influência da composição da mistura do solvente da solução	64
	6.1.2 Influência do fluxo de ar na morfologia dos filmes obtidos.....	65
filme por etapas	6.1.3 Influência da deposição do filme de forma contínua e deposição do	66
	6.1.4 Influência da natureza do substrato em relação a morfologia dos	69
filmes obtidos	6.1.5 Influência do tratamento térmico na morfologia e tamanho de	70
crystalito	6.1.6 Medida de Resistividade/condutividade pela técnica de van der	75
Pauw	6.1.7 Permeabilidade a gás	78
	6.1.8 Condutividade eletroquímica a alta temperatura	80
6.2	Eletrólito: CGO sobre óxido de zircônio depositado por spray-pirólise88	
	6.2.1 Obtenção do filme de óxido de zircônio por <i>spray</i> -pirólise	88
substrato	6.2.2 Influência da temperatura, do tipo de solventes e do tipo de	91
	6.2.3 Influência de tratamento térmico na morfologia e no tamanho de	97
crystalito	6.2.4 Medida de resistividade/condutividade pela técnica de van der	100
Pauw	6.2.5 Condutividade eletroquímica a alta temperatura usando um	
	eletrólito de dupla camada (YSZ + CGO).....	101
7	CONCLUSÃO	104
7.1	Quanto à obtenção de filmes de céria dopada com gadolína	104
7.2	Quanto à obtenção de filmes de zircônia estabilizada com ítria	105
7.3	Eletrólito misto CGO/YSZ.....	105
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Desenho esquemático das fontes de energia renováveis [3].

Figura 1.2: Gráfico correlacionando as publicações mostradas no *Science Direct* referentes a *SOFC* de 1993 até março de 2013.

Figura 1.3: Gráfico correlacionando as publicações mostradas no *Science Direct* referentes a deposições de filmes e pós entre 1993 até março de 2013.

Figura 1.4: Gráfico correlacionando as publicações mostradas no *Science Direct* referentes a publicações dos materiais YSZ, CGO e SDC.

Figura 4.1: Configuração das *SOFC*: (a) tubular; (b) planar [30].

Figura 4.2: Desenho esquemático da redução do oxigênio no catodo quando este é um condutor eletrônico puro e quando o material é um condutor misto (eletrônico e iônico) [49].

Figura 4.3: Desenho esquemático do rearranjo atômico da estrutura da YSZ [66].

Figura 4.4: Desenho esquemático da rede atômica do óxido de cério dopado [69].

Figura 4.5: Métodos químicos de deposição de filmes.

Figura 4.6: Desenho esquemático dos processos ocorridos em uma gota durante o processo de *spray*-pirólise [25].

Figura 4.7: Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em *spray* pirólise por deposição eletrostática [96].

Figura 4.8: *Spray* em formato de cone [87].

Figura 4.9: Desenho esquemático do transporte das gotas até o substrato aquecido [25].

Figura 4.10: Descrição do processo de deposição conforme o aumento de temperatura do substrato [87].

Figura 4.11: Tipos de morfologia obtidos por *spray* pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [97].

Figura 4.12: Molhabilidade de uma gota: (a) Regime homogêneo; (b) regime heterogêneo [110].

Figura 4.13: Possibilidade de espalhamento de gotas [110].

Figura 5.1: Fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

Figura 5.2: Desenho do aspersor usado nesse trabalho.

Figura 5.3: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor nitrato de cério e amônio.

Figura 5.4: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor acetilacetato de gadolínio tetrahidratado.

Figura 5.5: Foto do sistema de *spray*-pirólise, utilizado neste trabalho.

Figura 5.6: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor Oxinitrato de zircônio.

Figura 5.7: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor nitrato de ítrio.

Figura 5.8: Desenho esquemático da condutividade por vacâncias.

Figura 5.9: Estação de teste: (a) visão geral, (b) detalhe da parte do anodo e do catodo.

Figura 6.1: Imagens por MEV (x 5k) dos filmes de CGO depositados sobre um substrato de vidro nas seguintes condições: Temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 10 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹; tempo de deposição 1 hora contínua; (a) T_s 416-330°C e mistura do solvente 50% etanol e 50% butil carbitol; (b) T_s 339-279°C e mistura do solvente 70% etanol e 30% butil carbitol; (c) T_s 356-245°C com a mistura do solvente 30% etanol e 70% butil carbitol.

Figura 6.2: Imagens por MEV (x 5k) dos filmes de CGO depositados com os seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; Temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 8 mL.h⁻¹ tempo de deposição 1h contínua; (a) T_s 490-365°C e fluxo de ar 0.75 L.min⁻¹ (b) T_s 369-290°C e fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹.

Figura 6.3: Imagens por MEV (x 5k) dos filmes de CGO depositados com os seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura no início da deposição 600°C; fluxo de líquido 8mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹; tempo de deposição 90 minutos. (a) T_s 318°C-270°C e deposição contínua; (b) T_s 432°C-340°C deposição em duas etapas.

Figura 6.4: Imagens por MEV (x 10k) dos filmes de CGO depositados nos seguintes parâmetros: 50% etanol 50% butil carbitol; Temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido 20 mL. h⁻¹; fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹; (a) T_s 489-300°C em uma deposição continua durante 2h; (b) T_s 398-250°C depositado em 5 etapas (intervalo de 10 minutos entre cada etapa) durante 2,5h; (c) T_s 413-270°C depositado em 6 etapas (intervalo de 10 minutos entre cada etapa) durante 3h; (d) usando *backscatter detector* (detector de elétrons retroepalhados) da Figura 6.6b.

Figura 6.5: Imagem por MEV dos filmes de CGO sobre substrato poroso (anodo) depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol 50% butil carbitol; Temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido 40 mL. h⁻¹; fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹; (a) T_s 380-280°C em uma deposição continua durante 3h.

Figura 6.6: Imagens por MEV dos filmes de CGO depositados nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como a mistura de solventes; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; (a) e (b) T_s 443-318°C usando lamínula de vidro como substrato; (c) e (d) T_s 352-250°C usando monocristal de silício como substrato; (e) e (f) T_s 447-340°C usando 50%NiO/50%YSZ (típico anodo de SOFC) poroso como substrato [107].

Figura 6.7: Imagens por MEV (x 1k) do filme de CGO nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 min entre cada uma; com T_s 357-250°C (a) após deposição e imagem por *back scattered*; (b) após tratamento térmico a 750°C (c) após tratamento térmico a 800°C (d) após tratamento térmico a 900°C.

Figura 6.8: Imagem por MEV (x 40k) do corte transversal do filme da Figura 6.7d.

Figura 6.9: Difração de raios X do filme de CGO após deposição sem tratamento térmico posterior nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente;

temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 357-250°C.

Figura 6.10: Imagem por MEV e EDS do filme de CGO sobre substrato (NiO/YSZ) poroso após deposição por etapas. O filme foi depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2,5h depositado em 5 etapas de uma hora cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 391-297°C (a) Micrografia de topo com a área onde foi feito EDSX demarcada; (b) EDS.

Figura 6.11: Difração de Raios X do filme de CGO (Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9-γ}) sobre anodo poroso de YSZ/NiO após deposição sem tratamento térmico posterior nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 357-250°C.

Figura 6.12: Difração de raios X do filme de CGO após vários tratamentos térmicos (650°C, 700°C, 750°C, 800°C e 900°C) e com deposição nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 357-250°C.

Figura 6.13: Variação da média do tamanho de cristalito em função da temperatura do filme após deposição e após tratamento térmico.

Figura 6.14: Gráfico da condutividade em função 1000/T (temperatura em Kelvin) dos filmes de CGO depositado sobre substrato de alumina nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 4h depositado em 8 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 414-357°C.

Figura 6.15: Imagens por MEV do filme de CGO sobre substrato de alumina após análise de condutividade por quatro pontos. O filme foi depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 4h depositado em 8 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 418-281°C.

Figura 6.16: Imagem por MEV do filme de CGO sobre substrato (NiO/YSZ) poroso após análise de permeabilidade. O filme foi depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 3h depositado em 6 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 380-280°C (a) Micrografia de topo (x 2k); (b) corte transversal (x 20k).

Figura 6.17: Permeabilidade dos filmes de CGO em função do tempo de deposição a diferentes pressões.

Figura 6.18: Imagem por MEV(x 500 e detalhe x 20k) de topo do eletrólito de CGO depositado em etapas de duas horas cada por um total de 10 horas.

Figura 6.19: Imagem por MEV (x 500 e detalhe x20K) do anodo sem filme depositado.

Figura 6.20: Variação da diferença de potencial na célula em função da densidade de corrente da célula. Eletrólito: filme de CGO obtido por *spray*-pirólise por sucessivas deposições.

Figura 6.21: Variação da densidade de potência em função da densidade de corrente.

Figura 6.22: Filme de CGO depositado por *spray*-pirólise (ciclos sucessivos – total: 10 horas): imagens por MEV da seção transversal (a) do conjunto catodo-eletrólito-anodo após o teste de condutividade eletroquímica. b) determinação da espessura do eletrólito em duas regiões adjacentes.

Figura 6.23: Detalhe do rompimento do anodo após o teste eletroquímico a temperaturas superiores a 650°C.

Figura 6.24: Variação da voltagem da célula em 600, 650 e 700°C em função da densidade de corrente do filme de CGO depositado por 25 horas.

Figura 6.25: Variação da densidade de potência em função da densidade de corrente do filme de CGO depositado por 25 horas.

Figura 6.26: Filme de CGO depositado por *spray*-pirólise (ciclos sucessivos – total: 25 horas): imagens por MEV da seção transversal (a) do conjunto catodo-eletrólito-anodo após o teste de condutividade eletroquímica. b) determinação da espessura do eletrólito em duas regiões adjacentes.

Figura 6.27: Imagens por MEV (x500) dos filmes de YSZ depositados nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,1M; 50% butil carbitol 50% etanol como solvente; fluxo de líquido 10 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 40 minutos. (a) fluxo de ar de 0,75 L.min⁻¹ e *Ts* 460-377°C; (b) fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹ e *Ts* 304-230°C.

Figura 6.28: Imagens por MEV (x 2k) das gotas formadas usando butil carbitol e etanol na proporção 1:1 com os seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores na concentração total dos sais de 0,1M; temperatura inicial 400°C; fluxo de líquido de 10 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 30 segundos; (a) fluxo de ar de 1,7 L.min⁻¹ e (b) fluxo de ar de 0,75 L.min⁻¹.

Figura 6.29: Imagens por MEV das gotas formadas pelo *spray*-pirólise com os seguintes parâmetros: temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido de 40 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 30 segundos; fluxo de ar de 1,7 L.min⁻¹; concentração total da solução de 0,025M (a) usando nitrato de cério e amônio e acelitacetonato de gadolínio como sais precursores; (b) usando oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio como sais precursores.

Figura 6.30: Gráfico com os seguintes parâmetros: temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido de 40 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 30 segundos; fluxo de ar de 1,7 L.min⁻¹; concentração total da solução de 0,025M (a) usando nitrato de cério e amônio e acelitacetonato de gadolínio como sais precursores; (b) usando oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio como sais precursores.

Figura 6.31: Micrografia por MEV (aumento de 1000x) dos filmes depositado com o forno aquecido a 400°C nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,025M; fluxo de líquido 20 mL.h⁻¹ com exceção da solução de glicerina que a bomba de infusão conseguiu colocar no máximo 12 mL.h⁻¹ devido a viscosidade da solução; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 10 minutos e *Ts* 277-225°C: (a) água como solvente e substrato poroso; (b) água e vidro como substrato; (c) água e anodo polido como substrato; (d) butil carbitol e anodo como substrato; (e) butil carbitol e vidro como substrato;

(f) butil carbitol e anodo polido como substrato; (g) glicerina e anodo como substrato; (h) glicerina e vidro como substrato; (i) glicerina e anodo polido como substrato.

Figura 6.32: Micrografia por MEV (aumento de 1000x) dos filmes depositado como o forno aquecido a 500°C nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usado como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,025M; fluxo de líquido 20 mL.h⁻¹ com exceção da solução de glicerina que a bomba de infusão conseguiu colocar no máximo 12 mL.h⁻¹ devido a viscosidade da solução; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 10 minutos e T_s 319-269°C: (a) água como solvente e substrato poroso; (b) água e vidro como substrato; (c) água e anodo polido como substrato; (d) butil carbitol e anodo como substrato; (e) butil carbitol e vidro como substrato; (f) butil carbitol e anodo polido como substrato; (g) glicerina e anodo como substrato; (h) glicerina e vidro como substrato; (i) glicerina e anodo polido como substrato.

Figura 6.33: Imagens por MEV (aumento de 1000x) dos filmes depositado como o forno aquecido a 600°C nos seguintes parâmetros: oxi-cloreto de zircônio e nitrato de ítrio usado como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,025M; fluxo de líquido 20 mL.h⁻¹ com exceção da solução de glicerina que a bomba de infusão conseguiu colocar no máximo 12 mL.h⁻¹ devido a viscosidade da solução; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 10 minutos e T_s 362-324°C: (a) água como solvente e substrato poroso; (b) água e vidro como substrato; (c) água e anodo polido como substrato; (d) butil carbitol e anodo como substrato; (e) butil carbitol e vidro como substrato; (f) butil carbitol e anodo polido como substrato; (g) glicerina e anodo como substrato; (h) glicerina e vidro como substrato; (i) glicerina e anodo polido como substrato.

Figura 6.34: Imagem por MEV do corte transversal: (a) Figura 6.32g e (b) Figura 6.33g.

Figura 6.35: Imagem por MEV do filme depositado sobre lamínula de vidro nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 30 minutos e T_s 411-308°C (a) micrografia de topo (x2000) (b) corte transversal (x20k).

Figura 6.36: Imagem por MEV do filme depositado sobre lamínula de vidro nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos e T_s 274-230°C (a) micrografia de topo (x 1k) (b) corte transversal (x30k).

Figura 6.37: Imagem por MEV (x 2k) do filme depositado nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; 50%NiO/50% YSZ poroso como substrato; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos e T_s 383-303°C.

Figura 6.38: Difração de raios X do filme após a deposição sem tratamento térmico subsequente.

Figura 6.39: Difração de raios X do filme de YSZ após tratamento térmico nas temperaturas de 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C e 900°C.

Figura 6.40: Média do tamanho de cristalito calculado pela fórmula de Scherrer nas temperaturas de 600°C (sem tratamento térmico), 700°C, 750°C, 800°C e 900°C.

Figura 6.41: Gráfico da condutividade em função $1000/T$ (temperatura em Kelvin) do filme de YSZ depositado sobre substrato de alumina nos seguintes parâmetros: 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos.

Figura 6.42: SEM do filme de YSZ após a análise de van der Pauw depositado sobre substrato de alumina nos seguintes parâmetros: 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos: (a) SEM de topo (b) corte transversal.

Figura 6.43: Variação da voltagem da célula em 600, 650 e 700°C em função da densidade de corrente da amostra usando uma camada fina de YSZ como barreira de elétrons e o filme de CGO como eletrólito da *SOFC*.

Figura 6.44: Variação da densidade de potência em função da densidade de corrente da célula feita com eletrólito misto CGO/YSZ.

Figura 6.45: Microscopia por MEV da transversal da célula após a caracterização eletroquímica usando camada mista de YSZ e CGO como eletrólito.

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Principais propriedades físicas dos solventes utilizados nesse trabalho.

Tabela 5.2: Referências de valores teóricos para a medida de viscosidade do gás hélio.

Tabela 6.1: Comparação da condutividade através de van der Pauw obtida através desse trabalho com as condutividades descritas na literatura.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔG - Energia livre de Gibbs

ΔH - Entalpia

β - *FWHM* corrigido

θ - Ângulo difratado

λ - Comprimento de onda

$\Phi_{gás}$ - fluxo de gás

δ - Espessura da amostra

$\mu_{gás}$ - Viscosidade dinâmica do gás a uma dada temperatura

μ_0 - Viscosidade do gás em T_0

A - Permeância

AFC- Célula a combustível com eletrólito alcalino

ALE- Epitaxia de camada atômica

A_s - Área medida

ATD- Análise termodiferencial

ATG- Análise termogravimétrica

CGO- Céria dopada com gadolína

$c\text{-ZrO}_2$ - Zircônia fase cúbica

D- Tamanho de cristalito

DFV- Deposição física por vapor

DMFC- Célula a combustível de metanol direto

d_{app} - Mudança na pressão aplicada

DQV- Deposição química por vapor

DRX- Difração de raios X

E - Banda proibida

E_0 - Tensão de circuito aberto

E_g - Banda de condução

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

F - Constante de Faraday

FWHM- Largura a meia altura

I - Corrente aplicada

K - Constante de equilíbrio

LSM- Maganita de lantânio dopado com estrôncio
MCFC- célula a combustível de carbonato fundido
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
 $m\text{-ZrO}_2$ - Zircônia fase monoclínica
 η - Eficiência de uma célula a combustível
OCV- Tensão de circuito aberto
 PO_2 - Pressão parcial de oxigênio
 $p(\text{O}_2, k/A)$ - Pressão parcial de oxigênio no cátodo e no anodo respectivamente
PAFC- Célula a combustível de ácido fosfórico
PEM- Célula a combustível com eletrólito polimérico
 $Q_{gás}$ - Taxa volumétrica
 R - Constante dos gases ideais.
 R_s - resistência da folha
SDC- céria dopada com samária
SOFC- Célula a combustível de óxido sólido
SSCo- $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$
 T - Temperatura
 t_f - tempo medido de fluxo
 $t\text{-ZrO}_2$ - Zircônia fase monoclínica
 V - Potencial medido
 $V_{gás}$ - Volume do gás passante
YDC- céria dopada com ítria
YSZ- Zircônia estabilizada por ítria
 z - Número de elétrons em movimento

RESUMO

Este trabalho investigou o processo de spray-pirólise para a obtenção de filmes de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio (CGO) e de óxido de zircônio estabilizado com ítria (YSZ) para aplicação como eletrólito de célula a combustível de óxido sólido (SOFC) sem a necessidade do processo de sinterização em altas temperaturas ($>900^{\circ}\text{C}$). Os filmes de YSZ foram depositados com o objetivo de formar uma fina barreira entre o anodo e o eletrólito de CGO, protegendo o cério da sua redução em ambientes redutores. Para uma célula de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC) é de fundamental importância que o filme não necessite de altas temperaturas de sinterização, pois isso permitiria a utilização de interconectores metálicos, diminuindo consideravelmente o custo final da célula. Ar comprimido foi usado como agente atomizador na obtenção dos filmes elaborados nesse trabalho. Para os filmes de CGO, foi usada uma mistura de etanol e butil carbitol como solvente. O nitrato de cério e amônio e o acetilacetato de gadolínio foram usados como agentes precursores. Os filmes foram depositados em diversos substratos como lamínula de vidro, anodo poroso (NiO/YSZ), alumina densa e silício monocristalino. Os sais de oxi-nitrato de zircônio e cloreto de ítrio foram usados como agente precursores do íon de zircônio e ítrio para a obtenção dos filmes de YSZ. Os filmes foram depositados em diversos substratos como lamínula de vidro, anodo poroso (NiO/YSZ), alumina densa e silício monocristalino. Os parâmetros de deposição como temperatura, pressão de ar, concentração dos sais precursores, volume de solução depositado e solvente empregado, foram investigados e associados à qualidade dos filmes. Os filmes depositados em etapas apresentaram melhores propriedades do que aqueles depositados continuamente: sem fissuras, cristalinos e não romperam quando a temperatura foi elevada. Os filmes de CGO ficaram com boa qualidade e reprodutibilidade, independente da natureza do substrato, enquanto os filmes de YSZ variaram a sua morfologia em função do substrato; desde densos em cima de substrato de vidro até a formação de partículas que não contribuíram para a formação do filme em substrato poroso (anodo). Ambos os filmes apresentaram-se cristalinos após a deposição sem a necessidade de um tratamento térmico posterior. A tensão de circuito aberto da célula usando o eletrólito misto alcançou um valor mais elevado do que as usando somente o eletrólito de CGO. Porém, a performance em uma célula de teste quando usado em eletrólito misto (filme de YSZ com filme de CGO) foi de $90 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 600°C , indicando que as resistências ôhmicas de eletrólito misto são muito maiores do que quando usado só o eletrólito de CGO.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of gadolinia-doped ceria (CGO) and yttria stabilized zirconia (YSZ) films by spray pyrolysis was investigated to be applied as a solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte without having a heat treatment at high temperatures (<900°C). Yttria-stabilized zirconia (YSZ) was deposited to form a thin barrier between the anode and CGO electrolyte protecting the cerium ion to be reduced in a reducing environment. In a solid oxide fuel cell operating at intermediary temperatures (ITSOFC, below 800°C) it is fundamental that all the components are made without high temperature or sintering allowing the use of metallic interconnectors well decreasing the overall cost. In this work, the solution was atomized by air-blast. In CGO film used was a mixture of ethanol and butyl carbytol as solvent. Cerium ammonium nitrate and gadolinium acetylacetonate were used as a CGO coating precursors. Zirconium oxi-nitrate and yttrium nitrate were used as YSZ films precursors. The films were deposited onto several substrates such as a glass slide, porous anode (NiO/YSZ), dense alumina and silicon monocrystal. Deposition parameters such as deposition temperature, air flow, concentration of precursor salts, volume of solution and type of solvent were investigated and associated to coating quality. Films deposited in multi layers presented better properties than films deposited in a single layer: crack-free and crystalline. CGO coatings had good reproducibility, irrespective of the nature of the substrate, while YSZ coating obtained better results as on a glass slide then to a porous substrate (anode) where formation of particles became visible well not contributing to the formation of a coating. Both films were crystalline after deposition without the need for a subsequent heat treatment. Open circuit voltage was higher when the electrolyte was composed by films of YSZ and CGO. However, the performance using this kind of electrolyte was low (90mW.cm⁻² at 600°C), indicating that ohmic resistances of the mixed electrolyte (YSZ and CGO) are much higher than using only CGO film as electrolyte.

1 INTRODUÇÃO

Fontes de energia são usadas essencialmente para a industrialização e o desenvolvimento da Sociedade melhorando a qualidade de vida das pessoas, no entanto, esse desenvolvimento tem um impacto no meio ambiente [1]. Devido ao crescimento exponencial da população mundial, é esperado que a demanda por energia venha a crescer em taxas cada vez mais elevadas, principalmente nos países em desenvolvimento [2] como Brasil e China.

As fontes de energia podem ser divididas em três categorias: combustível fóssil, renovável e nuclear [3]. Como se sabe, os combustíveis fósseis, embora os mais baratos no mundo atual, não são renováveis e têm poluído o meio ambiente do mundo como um todo. As alternativas para a substituição desses combustíveis no médio e longo prazo são a energia nuclear e as energias renováveis. Porém, a energia nuclear pode causar sérios problemas para o meio ambiente e a saúde [3], deixando como substituto ideal as energias de fontes renováveis (Figura 1.1).

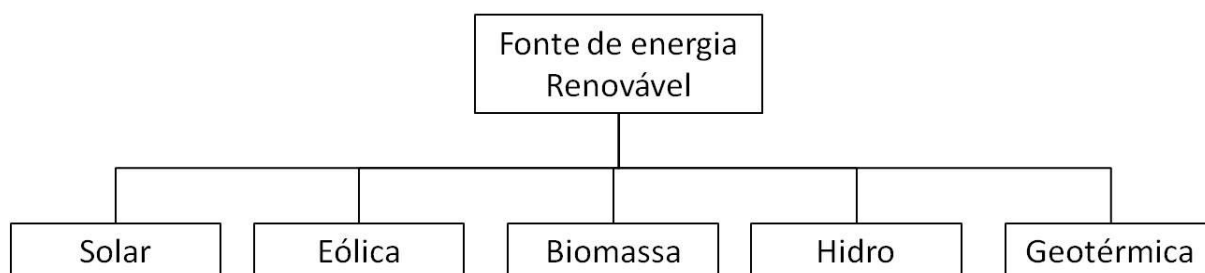


Figura 1.1: Desenho esquemático das fontes de energia renováveis [3].

Atualmente, fontes alternativas de energia que agridem minimamente o ambiente estão sendo cada vez mais necessárias [4, 5]. Em 2020, a União Europeia pretende produzir por meios renováveis 20% do total da sua energia utilizada [6]. No entanto, frequentemente esse tipo de tecnologia é visto como menos competitivo do que as fontes de energia tradicionais. Obstáculos como a falta de estabilidade e o alto custo de manutenção são associados a essas tecnologias [7, 8].

Células a combustível constituem uma das vias alternativas promissoras para resolver os problemas energéticos que afetam os diferentes setores em todo o mundo, tanto no plano dos recursos naturais, como no plano do meio ambiente [9]. Células a combustível de óxido sólido (*SOFc*) tem se destacado na área de produção de energia estacionária devido a

sua alta conversão de energia teórica, durabilidade (50000 h), entre outras vantagens. A Figura 1.2 mostra que o número de publicações na área de *SOFC* deu um salto sendo que em 2002 houve 800 publicações enquanto que em 2012 esse número ultrapassou as 1200 publicações.

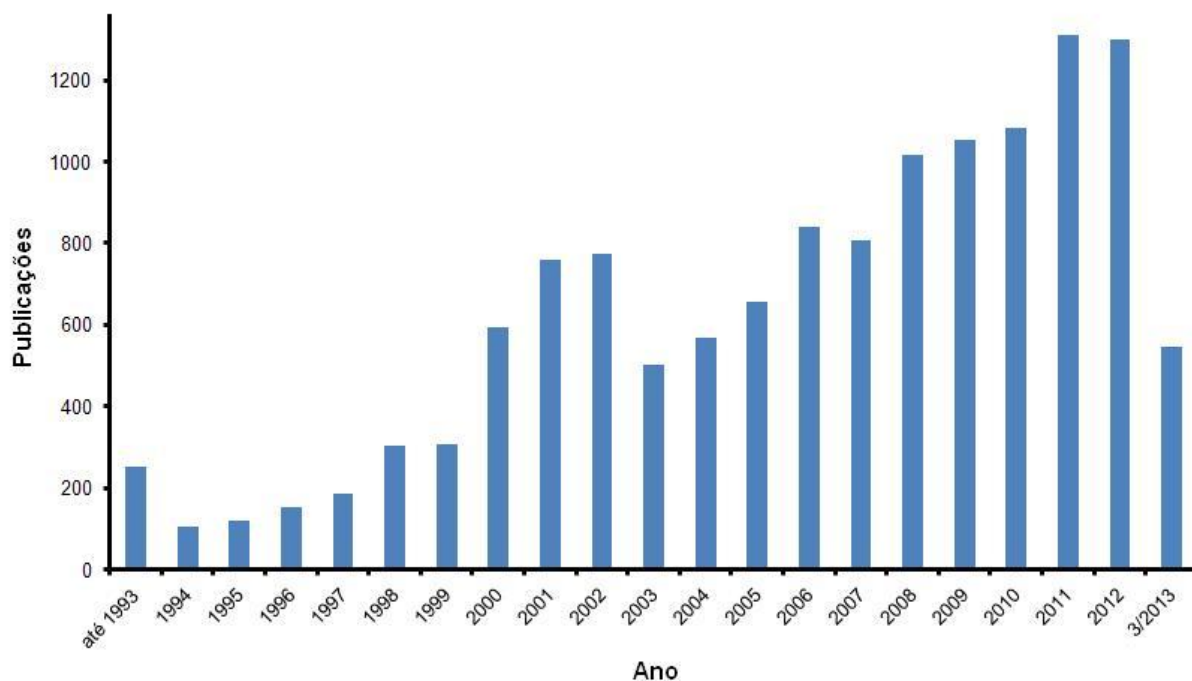


Figura 1.2: Gráfico correlacionando as publicações mostradas no *Science Direct* referentes a *SOFC* de 1993 até março de 2013.

Uma *SOFC* é composta pelo eletrólito (impermeável a gás e bom condutor iônico), anodo onde o combustível é reduzido, catodo onde o oxidante passa. Há também o interconector que tem por objetivo conectar as células em série combinando a eletricidade gerada e o selante que deve selar a célula evitando a mistura do oxidante e combustível [4].

Mesmo para um país como o Brasil, onde a energia gerada por hidroelétricas é barata e abundante, a tecnologia de *SOFC* é atraente. O Brasil tem várias partes em seu território onde levar energia por cabos é caro e pelo fato da localidade ser distante, muitas vezes de difícil acesso e a população nesses lugares ser mínima. Nessas partes do país, ter uma estação local para gerar energia para o país, além de ser mais barato, ajudaria a inclusão dessas pessoas na Sociedade.

A tecnologia de células a combustível de óxido sólido (*SOFC*) oferece uma geração de energia eficiente com baixas emissões de poluentes convertendo diretamente

energia química em elétrica. Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais e técnicas que possam ser usadas nesse tipo de tecnologia tem sido vastamente pesquisado. Porém, o principal objetivo continua sendo a redução da temperatura de operação e o custo dessas *SOFCs*. O estado-da-arte dessas células é baseado no uso de eletrólitos de zircônia estabilizada por ítria com uma espessura de ao menos 50 μ m, operando entre 900°C-1000°C. Essa alta temperatura pode levar a reações interfaciais no estado sólido entre os componentes da célula além da necessidade do uso de materiais específicos e caros como interconectores. Por esses e outros motivos é altamente desejável a diminuição da temperatura dessas células para 600°C-700°C.

Filmes finos de zircônia estabilizada por ítria ou de céria dopada com gadolínio são duas alternativas que podem permitir que essa temperatura de operação seja diminuída. Filmes finos contribuem para a minimização das perdas ôhmicas. A combinação entre esses dois materiais podem levar a um eletrólito de alto desempenho sendo que os filmes de CGO atuariam como o eletrólito, enquanto os filmes de YSZ formariam uma fina camada que pudesse funcionar como uma barreira entre o eletrólito de CGO e o anodo, evitando assim a redução do cério e, por conseguinte, a condução eletrônica por entre o eletrólito.

Atualmente, os eletrólitos para as *SOFC* são feitos principalmente pela técnica de colagem de fitas cerâmicas (*tape casting*) [10]. Esse processo permite o desenvolvimento de eletrólitos com densidade bastante elevada. No entanto, para alcançar a densidade desejada, é necessário que o filme a ser depositado seja sinterizado a temperaturas altíssimas (>1200°C) [11] impossibilitando o uso de interconectores metálicos.

Assim, há um significativo interesse no desenvolvimento de um processo de menor custo comparado aos processos convencionais para a obtenção de filmes finos de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio (CGO) e filmes de zircônia estabilizada por ítria (YSZ) em multicamadas que podem ser usados como eletrólito de *SOFC* sem a necessidade do processo de sinterização em altas temperaturas (>900°C). Para uma célula de óxido sólido de temperatura intermediária é de fundamental importância que o filme não necessite de altas temperaturas de sinterização. Isso permite a utilização de interconectores metálicos diminuindo consideravelmente o custo final da célula e aumenta a sua vida útil.

Spray-pirólise é um método para a deposição de filmes e pó. Essa técnica quando comparada com os outros métodos de deposição oferece um baixo custo em equipamento e manutenção. Ela tem sido extensamente estudada como mostra a Figura 1.3.

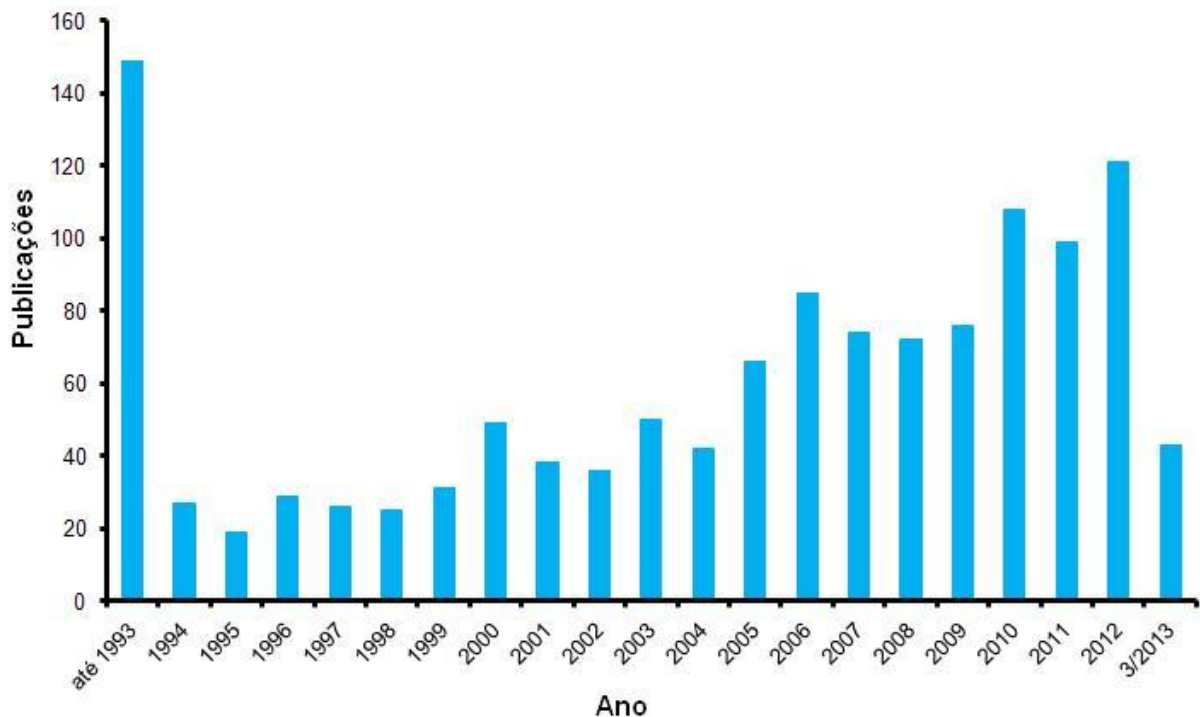


Figura 1.3: Gráfico correlacionando as publicações mostradas no *Science Direct* referentes a deposições de filmes e pós entre 1993 até março de 2013.

Essa tecnologia tem o potencial de produzir filmes finos que sejam impermeáveis a gases. Porém, os filmes produzidos por essa técnica normalmente tem a microestrutura amorfa, necessitando um tratamento térmico posterior para a obtenção da estrutura desejada. Além disso, os filmes produzidos por essa técnica frequentemente apresentam-se fissurados devido às reações de decomposição e cristalização que adicionam tensões que comprometem a sua integridade.

A Figura 1.4 mostra o número de publicações nos materiais mais usados como eletrólito das *SOFC*. É possível verificar que os filmes de YSZ tem sido intensamente estudados seguidos dos filmes de céria dopada com samária (SDC). Os materiais a base de CGO são os menos estudados para as *SOFC*. Ao procurar-se eletrólitos de CGO depositados por *spray*-pirólise esse número é ainda menor, sendo que até março de 2013 somente dois artigos foram encontrados pelo *Science Direct*, sendo que um deles foi publicado a partir desse trabalho. Grande parte dos trabalhos publicados por *spray*-pirólise tem a finalidade de depositar materiais em forma de pó.

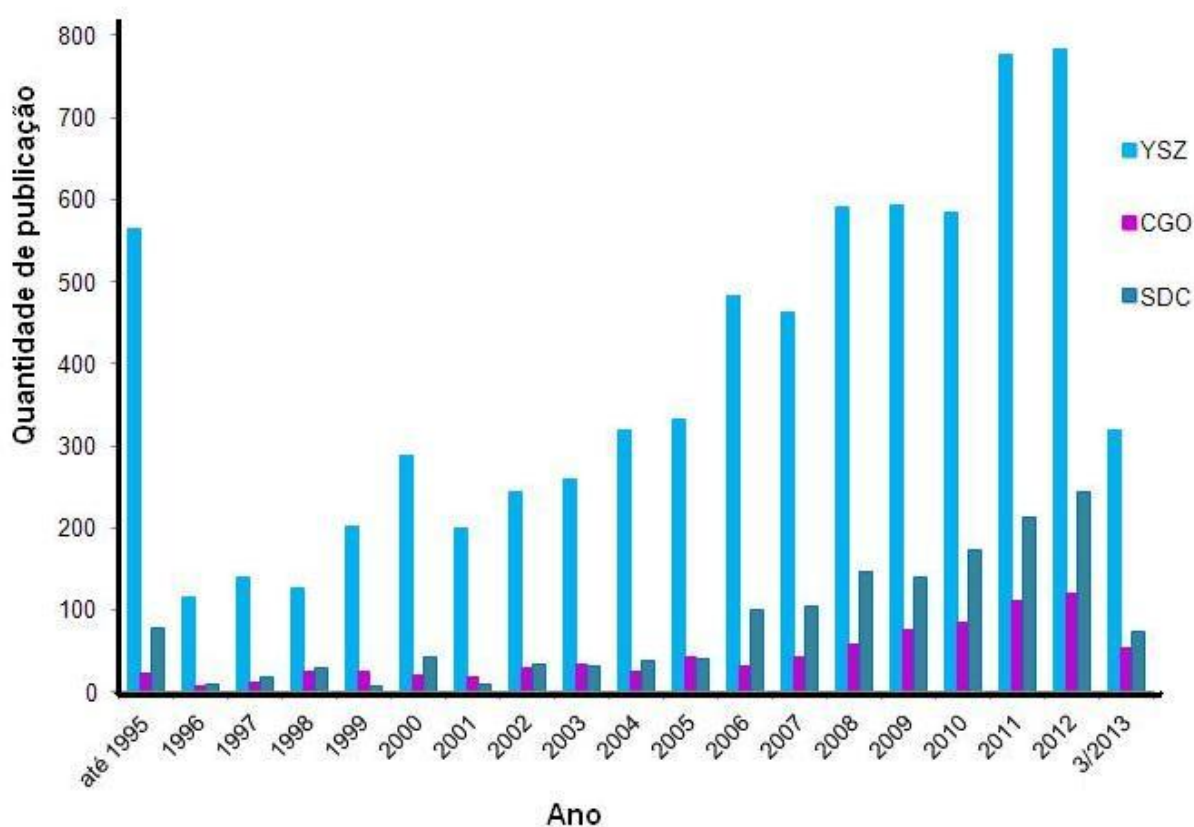


Figura 1.4: Gráfico correlacionando as publicações mostradas no *Science Direct* referentes a publicações dos materiais YSZ, CGO e SDC.

O estado- da- arte da produção de filmes indica que se o filme for denso, sem fissuras, produzido numa espessura suficientemente fina, as reações de decomposição e cristalização poderão acontecer sem ocasionar danos à camada. Assim que essa fina camada estiver estável (reações completas) é possível se adicionar uma nova camada, sucessivamente até que se chega à espessura desejada.

Para a obtenção das propriedades de interesse nos filmes produzidos por *spray-pirólise* para emprego em células combustíveis é de fundamental importância o controle da relação entre parâmetros processuais e a microestrutura resultante. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é a obtenção dos filmes de céria dopada com gadolína (e óxido de zircônio estabilizado com ítria) por *spray*-pirólise e sua caracterização quanto a propriedades de interesse para emprego como eletrólito em célula a combustível de de óxido sólido de temperatura intermediária.

Para atingir o objetivo proposto, fez-se necessária a obtenção dos seguintes objetivos específicos:

i) Definir os parâmetros de deposição dos filmes como temperatura de deposição do filme, pressão de ar usada na deposição, concentração dos sais precursores, e volume de solução depositado;

ii) Definir qual o solvente ou a razão mais adequada entre solventes para a deposição dos filmes;

iii) Definir a temperatura inicial de deposição dos filmes para que seja proporcionada a cristalização durante a deposição dos filmes, evitando a necessidade de tratamento térmico posterior;

iv) Definir o tempo total de deposição dos filmes para que eles sejam densos, livres de fissuras e impermeáveis a gases nas pressões usadas em células a combustível de óxido sólido;

v) Obtenção de um filme de zircônia estabilizada por ítria pela mesma técnica de *spray*-pirólise para ser usada na interface entre o anodo e o eletrólito de céria dopada com gadolína;

vi) Estudar o comportamento da deposição dos filmes em etapas, quanto a formação das gotas, espessura, homogeneidade e formação de partículas e descontinuidades no filme;

vii) Caracterizar os filmes obtidos quanto à morfologia;

viii) Caracterizar os filmes obtidos quanto às suas características eletroquímicas.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Esse trabalho apresentou algumas limitações quanto à interpretação de seus resultados experimentais:

i) Neste trabalho, foi usado o etanol 90% que contém na sua formulação em torno de 5% de metanol e 5% de isopropanol. Deve-se isso ao fato de os filmes investigados foram produzidos no *Institute for Fuel Cell Innovation* pertencente ao *National Research Council* do governo canadense. O Canadá tem restrições quanto ao uso de etanol P.A. A mistura utilizada tem menor capacidade de dissolução dos precursores dos filmes de zircônia estabilizada por ítria;

ii) A chapa aquecedora com a qual o substrato tinha contato ficava dentro de um forno projetado para cristalizar os filmes no próprio processo, com largura entre as paredes de 25 mm. A extrapolação dos resultados para dimensões maiores não foi investigada;

iii) Os tratamentos térmicos foram feitos em forno tipo mufla. Fornos com diferenças no tipo construtivo, nas dimensões e na forma de aquecimento, em relação aos utilizados, podem levar a transferências de calor diferentes no tratamento térmico aplicado aos materiais investigados;

iv) O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos por essa técnica não podem ser considerados valores absolutos devido às simplificações inerentes ao método. Para essa análise considerou-se também que a amostra transformou-se na sua totalidade em uma única fase cúbica.

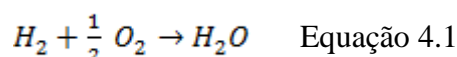
v) O substrato poroso, um cermet (NiO/YSZ) foi feito por colagem de fitas cerâmicas (*tape casting*) não sendo perfeitamente plano. Essa diferença mínima de espessura pode influenciar na qualidade da deposição do filme, já que o aquecimento foi feito por contato, além da possibilidade de a temperatura não ser homogênea em toda a superfície do substrato.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Fundamentos das Células a combustível

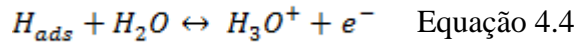
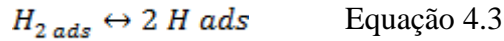
Atualmente, células a combustível podem ser classificadas em cinco tipos distintos, baseados no tipo de eletrólito usado: células com eletrólito polimérico ou eletrólito de troca protônica (PEM) [12,13], alcalinas (AFC) [14,15], ácido fosfórico (PAFC) [16], metanol direto (DMFC) [17, 18], carbonato fundido (MCFC) [19] e por fim as células a combustível de óxido sólido (SOFC) [20,21,22]. Essas células funcionam alimentadas principalmente por hidrogênio puro (PEM, AFC e PAFC), metanol diluído (DMFC) e gás hidrogênio misturado com combustível rico em CO, resultando de uma reforma ou da oxidação parcial de hidrocarbonetos (MCFC e SOFC). Entre todas essas células, as PEM e as SOFC são as mais atraentes tecnologicamente, por causa da alta densidade de corrente.

Célula a combustível é um dispositivo que converte eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade fornecendo energia continuamente, enquanto for alimentada pelo combustível e pelo oxidante [23]. Assim, uma célula funciona segundo a reação global descrita na Equação 4.1 [24,25]:



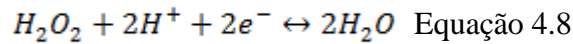
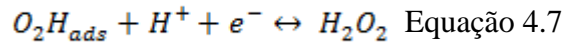
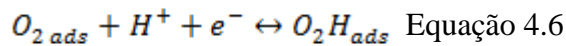
A ruptura das moléculas diatômicas de H₂ e O₂ requer uma energia de ativação da mesma ordem de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Entretanto, em células a combustível, essas reações são heterogêneas, ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo. Nesse caso, em células a combustível de baixa temperatura, é necessário o uso de platina como elemento catalisador. Já em células de alta temperatura, o uso de metais nobres é dispensado, pois na temperatura de funcionamento o material do eletrodo já é suficientemente reativo. O efeito catalítico no ânodo é basicamente a ruptura e adsorção química da molécula de H₂, descritas de modo genérico nas Equações 4.2, 4.3 e 4.4:





A reação no ânodo envolve a liberação de elétrons. Esses elétrons percorrem um caminho externo produzindo energia elétrica por meio de uma carga externa, e chegam ao cátodo, para participar do processo de redução [25, 26].

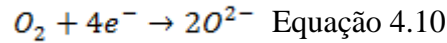
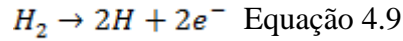
As etapas envolvidas na redução do oxigênio são mais complicadas, pois há a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como produto intermediário. As reações de redução do oxigênio estão descritas nas Equações 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8:



Além de produzir energia elétrica e produtos de reação, como por exemplo, H_2O , CO e CO_2 , as células a combustível também produzem calor [25, 26].

A parte vital de uma célula a combustível é composta de um ânodo, um eletrólito e um cátodo. O eletrólito da célula tem um papel fundamental na célula que é prevenir a reação direta do combustível e do oxidante de um lado por outro permitindo somente a passagem de íons O^{2-} ou no caso da célula de ácido fosfórico os íons de H^+ .

No caso das *SOFC* o hidrogênio entra na célula pelo lado do anodo, sendo oxidado (Equação 4.9) enquanto que o oxigênio é transportado pelo cátodo, sofrendo uma redução (Equação 4.10), passando pelo eletrólito que deve ser impermeável.



Os elétrons se movem por um circuito externo do anodo para o cátodo. Quando o combustível usado não é hidrogênio, como por exemplo, hidrocarbonetos, o combustível deve ser reformado a hidrogênio e dióxido de carbono e então esse hidrogênio poderá ser usado como combustível [27].

A vantagem das células a combustível é que a eficiência desses dispositivos não é limitada pela eficiência de Carnot. A partir da equação de Nernst pode ser calculada a diferença de potencial de circuito aberto da célula ou a força eletromotora, como é mostrada na equação 4.11 [27]:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p(O_{2,K})}{p(O_{2,A})} \text{ Equação 4.11}$$

Onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura absoluta, z é o número de elétrons em movimento, F é a constante de Faraday e $p(O_{2,K/A})$ é a pressão parcial de oxigênio no cátodo e no ânodo respectivamente.

No caso da redução de uma molécula de oxigênio, quatro elétrons são necessários ($z=4$). A pressão parcial no cátodo é de 20 kPa, enquanto que a pressão no lado do anodo varia entre 1000 e 2000 kPa. Com base nesses dados, a diferença de potencial do circuito aberto pode ser calculada chegando-se a um valor de $E_0 = 1,2V$.

A eficiência η de uma célula a combustível é definida como a razão da mudança da energia livre de Gibbs ΔG e a entalpia ΔH (Equação 4.12) [27]:

$$\eta BZ_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \text{ Equação 4.12}$$

Onde ΔG pode ser calculado a partir da diferença de potencial de circuito aberto E_0 , como $\Delta G = nFE_0$, onde n é o número de elétrons em movimento para a geração de uma molécula de H_2O ($n=2$), $E_0= 1,2V$, $\Delta H= 249,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [27], chegando a uma eficiência teórica de 92%.

Além da alta eficiência teórica, as células a combustível também contam com as seguintes vantagens: não têm partes móveis o que evita problemas como estresse mecânico e barulho; fácil adaptação da quantidade de energia com a demanda (de pequenas a grandes potências); o calor produzido pode ser usado para aumentar a eficiência total; bom peso específico (potência por massa) comparado com as baterias e ecologicamente correto (se usado hidrogênio puro virtualmente não poluente e baixo poluente se for usado hidrocarbonetos) [27].

4.1.1 Células a combustível de óxido sólido

Nas últimas décadas, o mundo voltou-se para discussões em relação ao crescente aquecimento global, o chamado “efeito estufa”, ocasionado principalmente pela emissão de gases tóxicos, como o monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), decorrentes da queima de combustíveis fósseis utilizados como fonte de energia. Essa tendência climática no planeta vem trazendo desafios econômicos e ambientais proporcionando um grande interesse em pesquisas voltadas a formas alternativas de produção de energia elétrica [28]. Nesse sentido, um dos maiores desafios futuros é promover o aumento da quantidade e da qualidade do sistema energético, ampliando a sustentabilidade ambiental e econômica e enfatizando o uso eficiente dos recursos energéticos renováveis.

Células a combustível de óxido sólido (*SOFc*) são dispositivos com todos os componentes no estado sólido que convertem energia eletroquímica diretamente para energia elétrica com uma eficiência teórica de 45-50% [29]. Existem duas principais configurações de células: a tubular e a planar (Figura 4.1) [30].

Atualmente, todos os componentes desse tipo de célula devem ser cerâmicos, resistentes às altas temperaturas de operação (800-1000°C). A alta temperatura de operação facilita o uso de outros combustíveis além de hidrogênio puro, sendo que o combustível possa ser reformado no próprio corpo da célula. Porém, as altas temperaturas fazem com que o custo dos componentes seja alto, pois a essas temperaturas, a degradação da célula é acelerada, exigindo que todo o corpo da célula seja cerâmico, descartando o uso de componentes

metálicos. Esses fatores têm dirigido as pesquisas na direção de encontrar novos meios de reduzir a temperatura de operação das *SOFCs*. A redução de temperatura na célula a combustível pode ser alcançada quando a espessura do eletrólito é reduzida, promovendo baixas perdas ôhmicas [25].

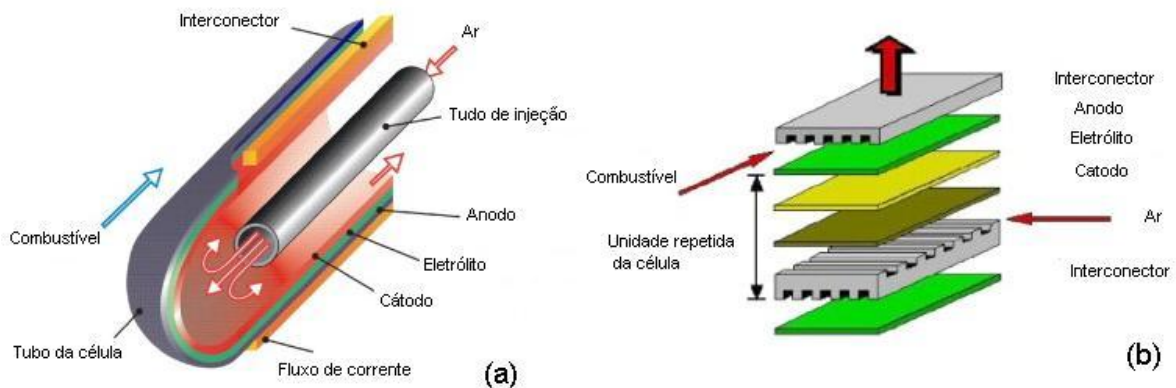
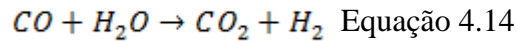
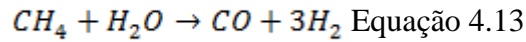


Figura 4.1: Configuração das *SOFC*: (a) tubular; (b) planar [30].

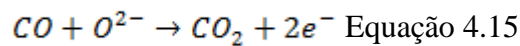
O eletrólito de uma *SOFC* consiste em um óxido sólido e denso (tipicamente zircônia (ZrO_2) estabilizada por ítria (Y_2O_3)- YSZ). O anodo é tipicamente feito de um cermet (mistura de cerâmico com metal) de níquel, como por exemplo, Ni-YSZ, enquanto que o cátodo manganita de lantânio dopado com estrôncio (LSM). O fato de todos os componentes serem sólidos faz com que seja possível que a célula possa ser construída em diferentes geometrias [31]. Se a temperatura de operação dessas células for abaixo dos $700^\circ C$, é possível usar interconectores metálicos, baixando significativamente o custo dessas células além de outras vantagens como: não há movimentação nesse tipo de célula, praticamente não existe barulho ou vibração proveniente da operação desse tipo de dispositivo, possibilitando a instalação em ambientes e plantas urbanas. Sem movimentação é esperado que haja uma menor manutenção e uma maior confiabilidade no equipamento. As *SOFC* podem ser usadas com uma variedade de combustíveis, devido a sua maior resistência ao envenenamento por enxofre [31]. Ela pode tolerar compostos contendo uma maior quantidade de enxofre do que os outros tipos de células. As *SOFC* não são envenenadas pelo monóxido de carbono. As *SOFCs* podem ser construídas em diversos tamanhos, conforme a necessidade [31].

Uma *SOFC* pode consumir o hidrogênio que é produzido a partir do gás natural através de reforma interna ou externa. A reforma do combustível se dá através de

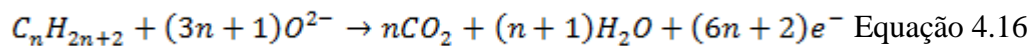
reação endotérmica. O calor pode ser suprido pelo próprio calor usado e produzido pela *SOFC*. As reações químicas incluem a reforma do metano e quebra da molécula de água como mostram as Equações 4.13 e 4.14:



No lado do anodo, o monóxido de carbono é eletro oxidado pelos íons de oxigênio produzindo dióxido de carbono e elétron (Equação 4.15):



Embora o gás H_2 seja o combustível ideal, ele tem problemas associados com a sua geração, distribuição e armazenamento. No processo de reforma do gás, de 20 a 30% da energia do combustível é perdida [32]. Estudos têm mostrado que é possível usar hidrocarboneto seco diretamente [33, 34]. O hidrocarboneto é eletro-oxidado no anodo segundo a Equação 4.16.



Porém, para que a reforma possa acontecer diretamente dentro da célula é preciso que o *design* da célula sofra algumas alterações. Muita evolução ainda é necessária nessa área.

4.1.1.1 Componentes das células a combustível de óxido sólido

As pesquisas em células a combustível de óxido sólido começaram por volta de 1930 quando dois cientistas suíços investigaram zircônio e outros elementos como eletrólito. Por volta de 1950, a *General Electric* começou experimentos usando *SOFC*, porém

esses experimentos falharam devido à fusão dos componentes da célula, provocando curto-circuito, entre outros problemas. Atualmente, larga escala de geração de energia baseada em *SOFC* já alcançou escala piloto nos Estados Unidos, Europa e Japão e, em menores escalas, já estão sendo desenvolvidas para as áreas militares, residenciais, transportes e industrial [35].

Os principais constituintes de uma *SOFC* são: anodo, catodo, eletrólito, interconector e selante. Esses materiais devem ter um comportamento bem ajustado entre si como a compatibilidade térmica, compatibilidade química e estabilidade em atmosfera redutora e oxidante. No entanto, as elevadas temperaturas de operação dessas células, entre outros fatores, podem trazer algumas complicações, havendo a necessidade de uma boa compatibilidade física e química entre os materiais com os quais são produzidos esses componentes, visando reduzir problemas como fadiga térmica e corrosão [36].

4.1.1.2 Interconector e selante

Os interconectores e selante podem ser pontos fracos das *SOFC* montadas em grupo. Primeiro, deve haver a garantia de que a célula foi bem selada. Segundo, uma baixa resistência é fundamental, pois a densidade de corrente dos interconectores deve ser de magnitude maior do que a do sistema anodo/eletrólito/catodo [37].

4.1.1.3 Anodo

O anodo tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons O_2^- provenientes do catodo. O anodo também transporta os elétrons para o sítio de reação na interface anodo/eletrólito para os interconectores da *SOFC* [38]. Existem alguns requisitos que devem ser atendido para que o anodo permaneça estável durante o funcionamento da célula. Entre eles, pode-se citar a condutividade elétrica, alta atividade catalítica, ser estável em atmosfera redutora, ter a espessura o menor possível para evitar perdas por transferência de massa, ter porosidade entre 20-40%, ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e ser capaz de promover reações de reforma interna de acordo com o combustível utilizado [36].

O cermet (mistura de material cerâmico com metálico) de Ni/YSZ (uma mistura de níquel metálico com o material do eletrólito) é o material mais usado para a

fabricação do anodo de *SOFC* devido ao seu baixo custo, estabilidade química em atmosfera redutora a alta temperatura e o seu coeficiente de expansão térmica é parecido com o coeficiente do eletrólito. Mais importante, a resistência relacionada com a atividade catalítica no limite entre o anodo e o eletrólito é baixa.

Mais de 30% do volume de porosidade contínua é necessária para facilitar o transporte da reação e dos gases produzidos. Níquel é considerado um excelente catalisador da oxidação do hidrogênio gasoso. Ao mesmo tempo a condutividade elétrica é predominante. A zircônia estabilizada por ítria constitui a rede usada para dispersar as partículas de níquel ao mesmo tempo agindo contra a sinterização do níquel durante a consolidação e operação. Além disso, oferece uma significativa contribuição iônica na condução total a junção trifásica. Finalmente o coeficiente de expansão térmica pode ser alterado, mudando a razão entre o Ni e o YSZ [38]. Porém, o uso do Ni no anodo tem algumas desvantagens como a sinterização do níquel, causando a diminuição dos poros, a deposição do carbono, diminuindo a área catalítica do anodo, o envenenamento pelo enxofre quando o combustível usado é o gás natural [39].

Por causa dos problemas expostos acima, nos últimos anos têm crescido as pesquisas no intuito de encontrar um substituto para o cermet-Ni. Os materiais baseados em perovskita são os mais promissores [40]. O titanato de bário dopado com estrôncio é um forte candidato para ser o substituto do anodo de níquel em *SOFC*, usando hidrocarbonetos como combustível devido a sua característica de condutor iônico e eletrônico [41, 42], boa *performance* catalítica na oxidação dos hidrocarbonetos [43], a sua resistência ao depósito de carbono [44], ao envenenamento por enxofre e a maior estabilidade química do que o cermet de Ni/YSZ em alta temperatura [43]. Mesmo com todos os avanços, ainda há espaço para muitas pesquisas para que se possa achar o anodo mais adequado às necessidades atuais.

4.1.1.4 Catodo

O catodo é o eletrodo onde o O_2 é reduzido a íons O^{2-} . Em células de baixa temperatura, esse eletrodo é uma resistência limitante por causa do seu sobre potencial, que normalmente é maior do que o sobre potencial anódico [36]. Para que o catodo apresente um bom desempenho, é necessário que ele tenha uma boa condutividade eletrônica, compatibilidade química com o eletrólito, interconectores e selante, estabilidade em atmosfera oxidante e alta condutividade iônica. O comportamento dos materiais que constituem o catodo é muito dependente da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e processo de deposição.

A escolha do material apropriado depende principalmente do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da célula, lembrando que esse eletrodo tem que ter uma estrutura porosa que deve viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos [36]. É conhecido que o catodo pode limitar a *performance* da célula especialmente em regimes de temperaturas mais baixas por causa da insuficiente atividade catalítica para a redução do oxigênio e propriedades de transporte inadequadas [45].

A manganita de estrôncio dopada com lantânio ou mais comumente conhecida como LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) é o cátodo inicialmente usado nas *SOFCs*. LSM é caracterizado por alta e pura condutividade eletrônica. No entanto, em temperaturas mais baixas a eficiência do LSM é significativamente diminuída [46]. Entre materiais que têm potencial de ser usado como catodo das *SOFCs* que operam em temperaturas entre 600-800°C, estão os compósitos como $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{LnBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, (Ln= La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, e Y), $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [47] e $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSCo) [48]. Esses compostos têm uma mistura de condução iônica e eletrônica. Esses materiais possuem um desempenho superior comparado com o LSM por causa da área eletroquimicamente ativa que com LSM seria só na tripla junção (eletrodo/eletrólito-eletrodo/eletrólito) e com esses eletrodos alternativos elas se expandem para todo o corpo do eletrodo, diminuindo as resistências de polarização (Figura 4.2) [48, 49].

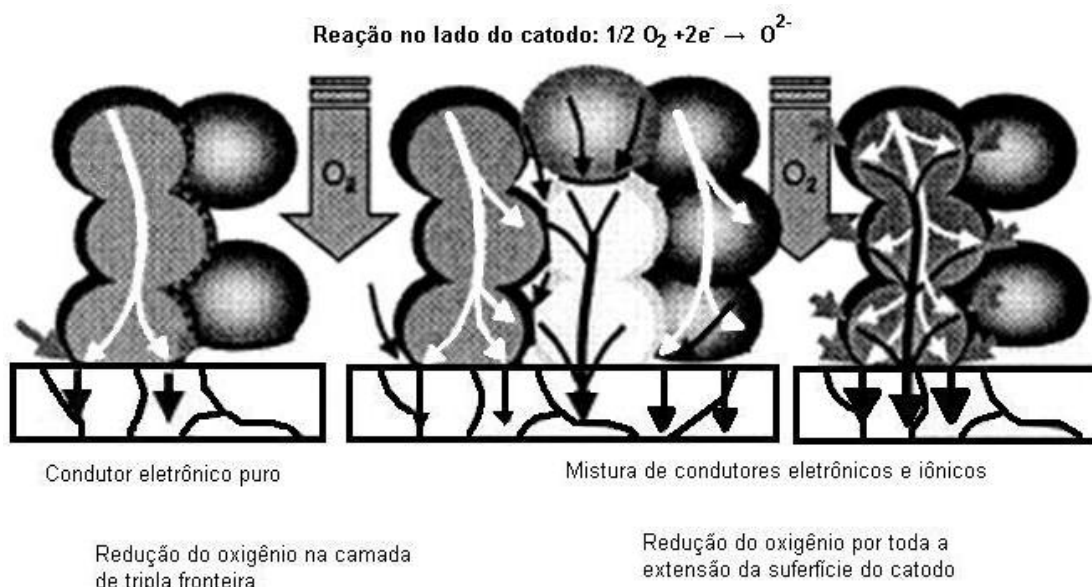


Figura 4.2: Desenho esquemático da redução do oxigênio no catodo quando este é um condutor eletrônico puro e quando o material é um condutor misto (eletrônico e iônico) [49].

4.2 Eletrólito

Como dito anteriormente, células a combustível de óxido sólido têm atraído grande interesse na conversão de energia. O eletrólito de uma *SOFC* deve ser denso e impermeável a gases, ter estabilidade em atmosfera redutora e oxidante, ser um bom condutor iônico na temperatura de operação, ser isolante elétrico, resistente ao choque e economicamente viável.

O estado-da-arte mostra que uma *SOFC* que tenha um eletrólito de zircônia estabilizada com ítria com uma espessura de aproximadamente 100 μ m e que esteja operando entre 800°C e 1000°C possui uma eficiência aceitável [50]. Com o tempo, essas altas temperaturas degradam os componentes que devem ser substituído, tornando essas células bastante onerosas [51]. Portanto, a redução da temperatura de operação para 600°C-800°C é altamente desejável. Porém, essa redução de temperatura vem associada com a queda na *performance* eletroquímica dos materiais cerâmicos da *SOFC*. Essa queda no desempenho eletroquímico pode ser suavizada com algumas estratégias como, por exemplo, usar diferentes materiais como eletrólito [52] e a diminuição da espessura do eletrólito [53].

Revestimentos cerâmicos são amplamente usados como camadas protetoras contra corrosão, como barreira térmica ou pelas suas especiais funções elétrica. Óxidos nanocristalinos são caracterizados pelas propriedades elétricas e reatividade química, diferenciando-se do mesmo material com grãos microcristalinos. Tais efeitos são atribuídos ao aumento da área interfacial e do aumento da concentração de defeitos dentro da rede. Observações em materiais nanocristalinos mostram que esse tipo de material pode ser usado em aplicações como sensores de gás, em células a combustível e membranas iônicas [54].

O óxido de cério dopado com óxido de gadolínio ou óxido de samário além do galato de lantânio dopado com perovskita (ABO_3) são os candidatos mais promissores para substituir o eletrólito de YSZ.

Nos últimos anos, tem aumentado a procura por materiais que possam substituir a YSZ como eletrólito para células a combustível de óxido sólido, operando em temperaturas intermediárias. Entre esses materiais, estão os materiais baseados em galato de lantânio como, por exemplo, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM) [55] e o $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O_{3-\delta}$ (LSGMCo) [56]. Esses materiais têm mostrado uma condução de 0,1 S.cm⁻¹ a 800°C (1073K). Dessa forma, esse material se apresenta melhor candidato para *ITSOFC* do que os materiais baseados em zircônia. Ele também apresenta uma

boa estabilidade química e a sua condução iônica pode ser negligenciada e uma grande faixa de pressões parciais de oxigênio (1-1020 atm). Porém, esse material apresenta uma segregação de impurezas durante a sua síntese, ou seja, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e LaSrGaO_4 , assim como apresenta uma reatividade com o níquel presente no anodo. Com isso, para que esse eletrólito seja viável, há a necessidade de um material alternativo para o anodo [57].

Por isso que apesar de muitas pesquisas estarem sendo feitas para se encontrar um material melhor para ser usado como eletrólito de célula a combustível, os materiais baseados em céria ainda são os mais promissores para serem usados nas células de *ITSOFC* e os materiais baseados em zircônia para serem usados em *SOFC*.

4.2.1 Óxido de zircônia estabilizado com óxido de ítrio (YSZ)

À pressão de 1 atmosfera, o óxido de zircônio pode apresentar-se em função da temperatura, sob três estruturas cristalinas distintas: monoclinica (*m*- ZrO_2 , estável até 1170°C) [58], tetragonal (*t*- ZrO_2 , estável entre 1170°C e 2370°C) [59] e cúbica (*c*- ZrO_2 , acima de 2370°C até a fusão) [60]. Quando óxidos de terras-raras (Y, La, Sc, Gd entre outros) são adicionados a solução de zircônia é possível estabilizar as fases tetragonal e/ou cúbica em temperatura ambiente. Zircônia estabilizada por ítria (YSZ) (Figura 4.3) é o material mais comum usado como eletrólito de células a combustível de óxido sólido. *YSZ-SOFCs* têm um enorme potencial tais como geração de energia oferecendo uma alta conversão de combustível em energia com baixa emissão de poluentes na atmosfera [61].

Atualmente, os esforços estão focados em baixar a temperatura de operação desse tipo de célula que é de 1000°C para algo em torno de 750°C (as chamadas células a combustível de temperatura intermediária - *ITSOFC*). Essa redução de temperatura permitirá usar interconectores de aço inoxidável reduzindo o custo de produção, que atualmente é bastante alto. Porém, para operar esse tipo de célula em temperaturas moderadas há a necessidade de diminuir a resistividade do eletrólito [62, 63]. O eletrólito deve ser o mais fino possível para reduzir essas resistências [64]. Isso possibilitará a otimização do rendimento das *SOFCs* [65].

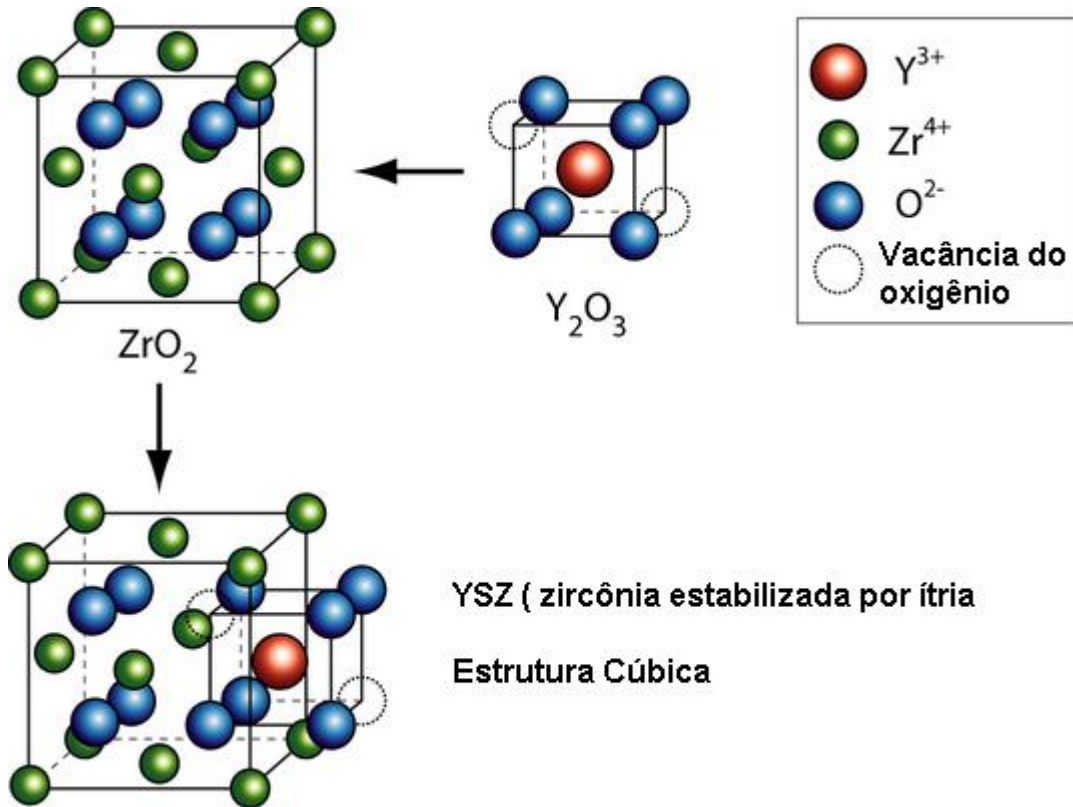


Figura 4.3: Desenho esquemático do rearranjo atômico da estrutura da YSZ [66].

4.2.2 Óxido de cério dopado com óxido de gadolínio (CGO)

Materiais cerâmicos baseados em óxido de cério (também conhecido como céria) possuem uma ampla faixa de aplicações. Óxido de cério pode ser usado como abrasivo, pigmento, catalisador, eletrólito seletivo condutor de oxigênio e como sensor de gás oxigênio. Apesar desse amplo espectro de aplicações, nos últimos anos as pesquisas estão focadas principalmente na aplicação desse tipo de material como eletrólito sólido de *SOFC*. Materiais cerâmicos baseados em céria são condutores iônicos e altamente condutores do íon oxigênio quando esse tipo de material é elevado a temperaturas em torno de $650^{\circ}C$ [67].

O óxido de cério quando dopado em vários níveis pelo óxido de gadolínio (CGO) pertence ao grupo de materiais iônicos com uma condutividade iônica maior do que os materiais baseados em zircônia (material clássico utilizado como eletrólito das *SOFC*) em temperaturas intermediárias [68]. Esse grupo de materiais inclui céria dopada com óxido de samário (SDC), céria dopada com óxido de ítrio (YDC) entre outros.

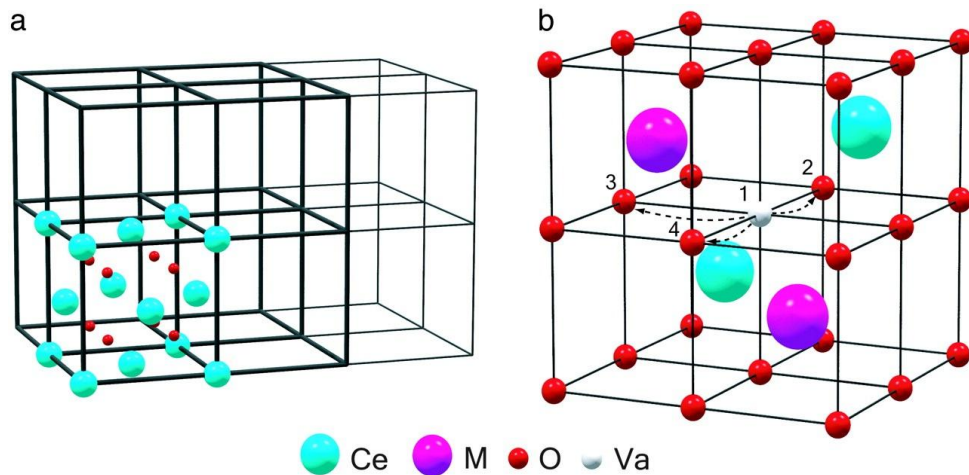
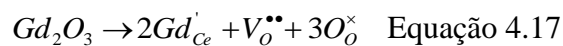


Figura 4.4: Desenho esquemático da rede atômica do óxido de cério dopado [69].

Esses materiais tem sido considerados como possíveis candidatos a eletrólitos de células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias (500°C-800°C) [70]. Óxidos de terras raras são materiais trivalentes. Esses materiais quando usados como dopantes em óxido de cério tetravalente, criam vacâncias de oxigênio devido à compensação de cargas. O tipo e a composição desses óxidos de terras raras afetam fortemente as propriedades físicas da solução sólida de céria tais como a densidade, condutividade iônica e a constante de rede [71]. O óxido de gadolínio (Gd_2O_3) tem sido bastante promissor para o uso como dopante do óxido de cério devido à associação entálpica entre o íon Gd^{+3} e a vacância de oxigênio, resultando em uma alta condutividade iônica. A introdução de cátions aliovalentes como gadolínio (Gd^{+3}) ou samário (Sm^{+3}) dentro da rede do óxido de cério aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio (Equação 4.17) e, como consequência, a condutividade desse material é aumentada [72].



As pesquisas têm indicado que materiais baseados em céria altamente densos produzem excelente condutividade do íon oxigênio [73], sendo muito recomendável o seu uso como eletrólito de óxido sólido.

É bem conhecido que o íon Ce^{+4} em ambiente de trabalho de uma *SOFC* convencional (área redutora, ou seja, no lado do anodo), começa a ser reduzido a Ce^{+3} , o que

inicia uma condução eletrônica indesejável, pois essa condução eletrônica será responsável por um curto circuito [74]. A partir de um ponto de vista termodinâmico, quando a pressão parcial de oxigênio passando pelo eletrólito de céria é mais elevada do que o valor de equilíbrio da reação redox Ce_2O_3/CeO_2 a uma dada temperatura, o eletrólito de céria se torna estável [75]. Um dos principais problemas dos eletrólitos baseados em óxido de cério é que ele exibe uma mistura de condução eletrônica e iônica principalmente em atmosferas redutoras.

Na temperatura típica de operação de uma *SOFC* de temperatura intermediária $\sim 650^\circ C$, a tensão de circuito aberto (OCV) possui o valor típico 0,8V com hidrogênio/ar que é razoavelmente menor do que o valor correspondente à diferença de potencial de Nernst. Isso tem resultado em uma das maiores preocupações em relação à eficiência da célula. Uma alternativa apontada para resolver esse problema é usar um eletrólito de dupla camada, ou seja, uma configuração do tipo catodo-CGO-YSZ-ânodo. Assim pode ser evitado o contato do eletrólito feito de CGO com o lado redutor. Essa camada pode funcionar bloqueando a corrente elétrica, aumentando o OCV, porém, ao mesmo tempo aumentando as resistências internas [76]. Para esse tipo de configuração pode-se ter um dos eletrólitos extremamente fino (de 200nm a 500nm) e o outro com a espessura um pouco maior (de 1-2 μm).

4.3 Estado da arte: Processos empregados na obtenção de eletrólitos para SOFC

Devido à tendência tecnológica de buscar a miniaturização dos dispositivos, associada a uma redução de custos na fabricação (menores quantidades de reagentes, menores tempos de operação, menor consumo de energia), a utilização de materiais na forma de filmes finos tem surgido como alternativa no preenchimento desses requisitos. Filmes finos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos, mas em qualquer um deles há duas etapas básicas de formação: a nucleação e o crescimento.

Estudos sobre técnicas de deposição de filmes finos dividem esses métodos em dois grupos dependendo da natureza do processo de deposição. Métodos físicos que incluem deposição física por vapor (DFV), ablação por laser, epitaxia de feixes moleculares e *sputtering*. Já os métodos químicos compreendem deposição por fase gasosa e deposição de soluções. Os métodos por fase gasosa compreendem as técnicas de deposição química por vapor (DQV) [77, 78] e epitaxia de camada atômica (ALE) [79]. Deposições como *Spray-pirólise* [25, 29,61], sol-gel [80], *spin-coating* [81] e *dip-coating* [82] são técnicas baseadas na

deposição de soluções, como apresentado na Figura 4.5. Esses processos de deposição por vapor normalmente são bastante onerosos, pois a técnica necessita de vácuo e reagente bastante puro [83].

Deposições por fase vapor são conhecidas pela sua alta confiança e reprodutibilidade. O principal desafio é a sua baixa taxa de deposição e a sua capacidade em cobrir os poros do substrato, tornando o eletrólito impermeável a gases [84]. Entre os métodos usados para a deposição de eletrólito com alta densidade, o método de colagem de folhas cerâmicas (*tape casting*) é um dos processos com alto rendimento e fácil de depositar camadas maiores do que 10 μ m. Porém, para que os filmes fiquem na densidade desejada os filmes precisam ser tratados termicamente a altas temperaturas para densificar o material, o que impede o uso de aço inoxidável como interconector [85]. Esse é o mesmo problema dos filmes depositados por *screen printing* [86].

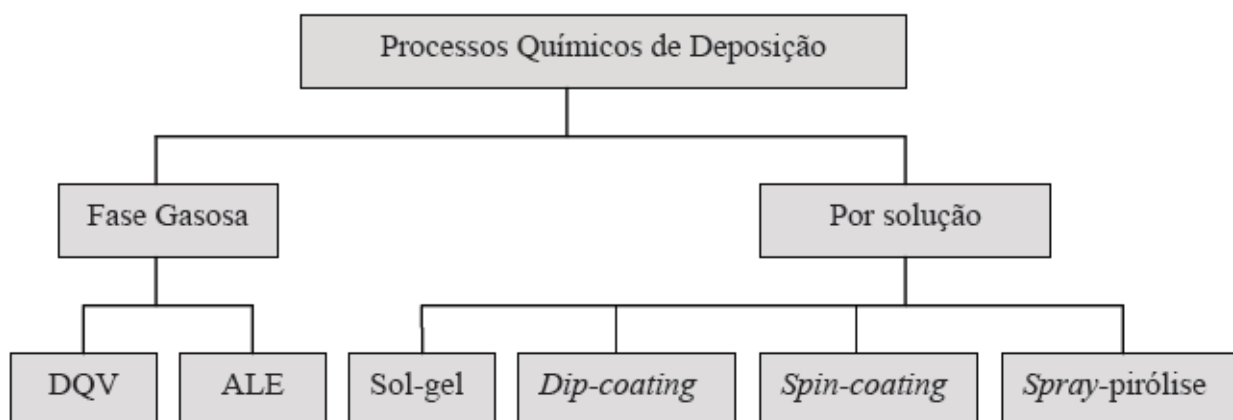


Figura 4.5: Métodos químicos de deposição de filmes.

4.3.1 *Spray-pirólise*

Spray-pirólise é uma técnica com a qual se pode obter filmes densos ou porosos e pós, controlando os parâmetros de deposição. Essa técnica envolve a atomização da solução precursora que é lançada diretamente em cima do substrato aquecido onde o filme será formado.

Com relação às outras técnicas de obtenção de filmes, essa técnica apresenta um arranjo experimental simples, além de ser um método com um custo efetivo relativamente baixo, devido principalmente aos seus equipamentos simples. Não requer o uso de reagentes

ou substratos de altíssima qualidade. A composição dos filmes pode ser facilmente controlada com os reagentes usados na solução precursora. Diversos tipos de filmes já foram depositados por *spray* pirólise e essa técnica tem sido usada há várias décadas em indústrias de vidros, na produção de células solares e na produção de eletrodos condutores elétricos [87].

O equipamento utilizado na técnica de *spray* pirólise consiste basicamente em um atomizador e um controlador de temperatura. Existem vários tipos de atomizadores. Os mais comuns são atomizadores por ar comprimido [88] (quando o *spray* da solução precursora é produzido através de um jato de ar), atomizador por campo elétrico [89] (quando o *spray* da solução precursora é feito através de um campo elétrico) e atomizador por ultrassom [90] (quando o *spray* da solução precursora é produzido a partir de altas frequências).

Quando colidem contra uma superfície, os átomos perdem energia para essa. Os átomos após o impacto podem difundir-se na superfície interagindo com outros átomos adsorvidos. Uma fração dos átomos pode iniciar a formação de uma ilha, que poderá crescer em tamanho e coalescer, formando um filme contínuo.

Yuan *et al.* [91] usaram a técnica de *spray* pirólise por chama para preparar pó de YSZ com uma estreita distribuição de partícula. Zhang *et al.* [92] investigaram a síntese de partículas sólidas finas, a partir da observação de que as partículas de sal precipitadas não sofrem deformação plástica ou fundem durante o aquecimento, por causa da formação de reservatórios de gotículas de baixa permeabilidade. Consequentemente, o solvente residual fica preso na gota seca (Figura 4.6), resultando em um aumento de pressão, porque nesse caso o solvente não é facilmente evaporado. O reservatório rompe, produzindo gotas secundárias, pela eliminação da casca das gotas formadas anteriormente, o que produz um pó de uma forma irregular. Liu *et al.* concluíram que a alta solubilidade dos sais não é necessária para a formação de partículas sólidas e uniformes como previamente dito por outros autores [93].

Filmes de zircônia estabilizada com térbia (Tb_4O_7) foram depositados usando *Spray* por deposição eletrostática. O material exibe uma mistura de condutividade iônica e eletrônica em altas pressões de oxigênio e por isso esse tipo de material pode ser usado como eletrodo de *SOFC*. A morfologia da superfície foi controlada mudando os parâmetros de deposição e a composição da solução. Pelo aumento da temperatura de deposição, a morfologia do filme foi deslocada de densa para extremamente porosa [94].

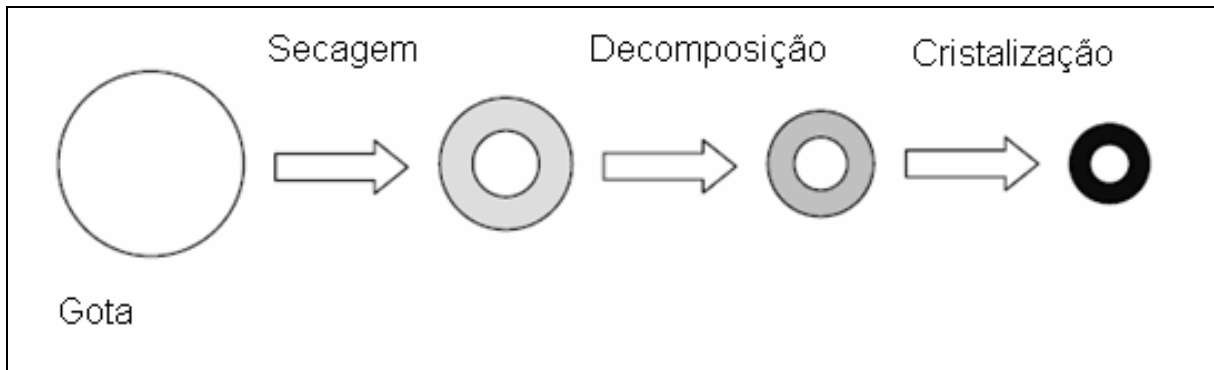


Figura 4.6: Desenho esquemático dos processos ocorridos em uma gota durante o processo de *spray*-pirólise [25].

A Figura 4.7 sugere que partículas derivadas de aerossóis são decompostas em partículas ocas no centro [95]. Existe uma forte influência dos parâmetros de deposição para que o filme que está sendo depositado seja denso ou poroso. Se as reações intermediárias ocorrerem a certa distância do substrato, esse filme será poroso e com algumas rachaduras. Se essas mesmas reações ocorrerem perto do substrato, mas não o tocando, esse filme será denso. Numa terceira situação, se essas reações intermediárias ocorrerem muito antes de tocar o substrato, formará um filme pulverulento [96].

A técnica de *spray* pirólise tem sido usada para deposição de filmes de YSZ em cima de substrato de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) [97]. Filmes mais espessos ficaram porosos ou quebraram. No entanto, algumas quebras no filme poderiam ser usadas como um compósito com o eletrólito, já que as células que contêm um compósito de céria (óxido de cério) revestido por YSZ exibem mais alta diferença de potencial no circuito aberto do que a céria sozinha [98].

Charpentier *et al.* [99] depositaram cátodos em forma de filmes porosos de $\text{La}_{0,7}\text{SrO}_{0,3}\text{MnO}_3$ por *spray* pirólise em substrato de YSZ. Eles observaram uma estrutura porosa. Uma condutividade elétrica de 10 S.cm^{-1} foi medida a temperatura ambiente.

Vários estudos têm sido feitos para melhor entendimento do que ocorre durante a deposição por *Spray* pirólise. Muitos autores tentaram desenvolver um modelo que explique o que acontece durante esse processo. Há várias etapas que ocorrem sequencialmente ou simultaneamente durante a formação do filme por *spray* pirólise que podem ser modelados de maneira simples. O entendimento dessas etapas pode contribuir para a melhor qualidade do filme.

A técnica de *spray* pirólise pode ser dividida em três passos principais: atomização da solução precursora, o transporte do aerossol resultante e a decomposição da solução precursora sobre o substrato [87].

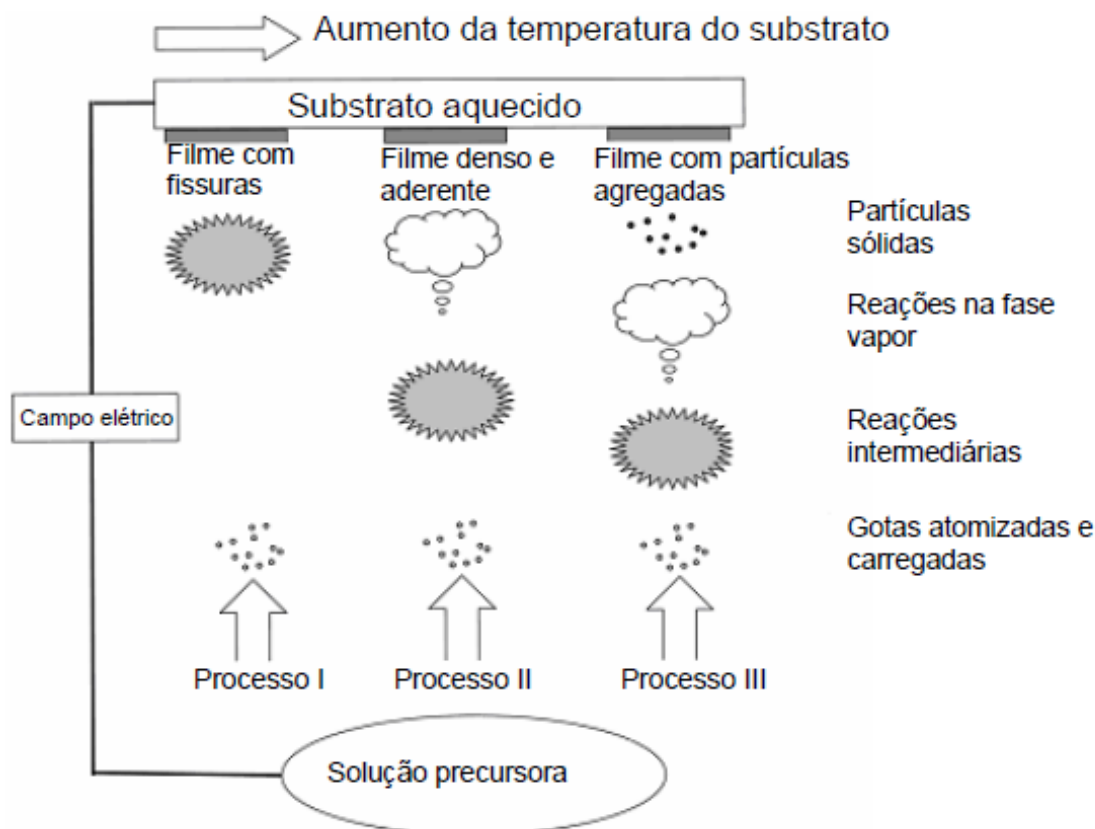


Figura 4.7: Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em *spray* pirólise por deposição eletrostática [96].

4.3.2 Atomização da solução precursora

Atomizadores a jato de ar comprimido, ultrassom e eletrostático são os atomizadores mais usados em *spray* pirólise. Muitos artigos foram publicados sobre o mecanismo de atomização da solução precursora. Kufferath *et al.* [100] avaliaram a influência das propriedades do líquido nas características do *spray* feito por ar comprimido. Taniguchi *et al.* [101] estudaram atomização por altas frequências (ultrassom). Dependendo dos parâmetros do *spray*, vários modos de jatos foram obtidos, resultando em diferente distribuição de tamanho de partículas.

Esses jatos são classificados em dois principais modos: jato em cone e multi jatos. No jato em cone, o líquido é distorcido no bico do atomizador em uma forma cônica

(cone de Taylor). Esse cone é estendido pelo seu ápice com um diâmetro muito pequeno (Figura 4.8) [87]. Esse jato, quando se faz *spray*-pirólise por deposição eletrostática, normalmente emite cargas monodispersas nas gotas. Com o crescimento do campo elétrico, o jato pode ser dividido, formando multijatos, aonde o número desses jatos vai crescendo com o aumento da diferença de potencial aplicada.

A atomização por ar comprimido envolve o uso de ar em alta velocidade para a produção de aerossol. O líquido é introduzido em uma corrente de ar e cisalhado em gotas através da energia da corrente de gás [102]. Normalmente, a fração do material depositada é pequena devido ao excesso de *spray* espalhado. Muitas gotas são defletidas ou refletidas a partir da superfície do substrato, diminuindo a eficiência de deposição. Em geral, o tamanho das gotas cresce proporcionalmente ao aumento da viscosidade, da tensão superficial e à densidade [87].

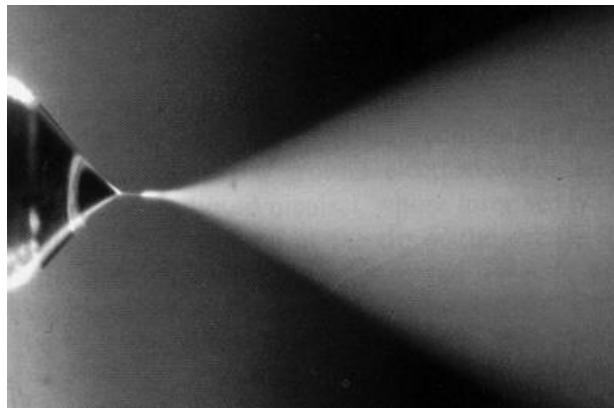


Figura 4.8: *Spray* em formato de cone [87].

4.3.3 Transporte das gotas

Em um aerossol, as gotas são transportadas e eventualmente evaporadas. Quando filmes densos são desejados, é importante que durante o transporte tantas gotas quanto possível migrem até o substrato sem que haja a formação de partículas antes de atingir a superfície do substrato. Neste processo, a trajetória das gotas e da evaporação é influenciada pela força gravitacional, elétrica e termoforética.

As forças eletroforéticas atuam sobre as gotas a partir da superfície aquecida, porque as moléculas de gás mais quentes rebotam as gotículas com maior energia cinética do que as gotículas a partir do bico do atomizador. A partir dessa constatação pode-se concluir

que o crescimento do filme se dá a partir do vapor das gotas que estão passando muito perto do substrato aquecido, em uma forma de deposição química por vapor. Partículas que se agregam ao substrato formam uma deposição pulverulenta. D. Perednis [87] sugere ainda que forçando as gotas mais perto do substrato aquecido, mas não encostando, seria a maneira mais eficiente desse tipo de crescimento de filme.

O solvente presente nas gotas vai sendo evaporado durante o transporte do bico atomizador até o substrato. Essa evaporação do solvente leva a uma diminuição do tamanho da gota e conseqüentemente a um gradiente de concentração do sal precursor. Esse precursor precipita sobre a superfície da gota quando essa concentração ultrapassa o limite de solubilidade. A precipitação ocorre devido à rápida evaporação do solvente enquanto que a difusão do solvente é bem mais lenta. Essa situação resultará em uma crosta porosa e subsequentemente em partículas ocas. Esse efeito não é desejado durante a formação do filme por causa do aumento de sua rugosidade(Figura 4.9) [87].

Yu e Lio [103] desenvolveram um modelo descrevendo a evaporação da gota de solução antes da formação da crosta porosa. A transferência de massa, o momento, a temperatura acima e em torno da gota bem como os efeitos da precipitação do precursor foram levados em conta. A interação entre as gotas foi ignorada. Rápidos aumentos de temperatura da gota foram observados e a evaporação começa no momento que a precipitação do precursor também começa. No início desse processo, a taxa de evaporação aumenta rapidamente até uma máxima e depois essa taxa diminui até o início da precipitação. Ao aumentar a temperatura dos gases, há um acentuado gradiente de concentração dentro dessa gota. Segundo os autores, os efeitos da umidade do ambiente foram insignificantes.

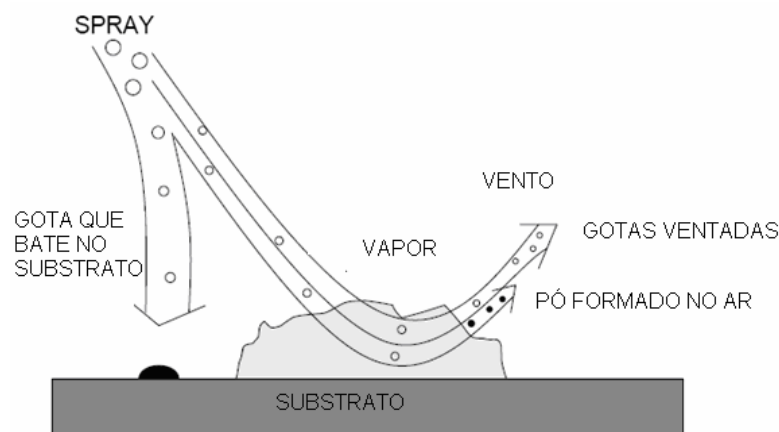


Figura 4.9: Desenho esquemático do transporte das gotas até o substrato aquecido [25].

4.3.4 Decomposição do precursor

Muitos processos podem ocorrer quando a gota bate na superfície do substrato: evaporação do solvente residual, espalhamento das gotas e decomposição do sal. Muitos modelos existem para a decomposição do sal precursor.

Perednis [87] propõe que os seguintes processos podem ocorrer, aumentando a temperatura: em temperaturas baixas (processo A na Figura 4.10) em que a gota se espalha pelo substrato e então se decompõe. Em temperaturas mais altas (processo B), o solvente evapora completamente durante o voo da gota e o precipitado seco bate no substrato, onde a decomposição ocorre. Em temperaturas mais altas do que no processo B (processo C), o solvente também evapora antes da gota tocar o substrato. Em seguida, o precipitado sólido funde, vaporiza sem a decomposição e o vapor difunde para o substrato para se submeter a um processo de DQV. Se for aumentada ainda mais a temperatura (processo D), o precursor vaporiza antes de atingir o substrato e conseqüentemente partículas sólidas são formadas depois da reação química na fase de vapor. Foi especulado que nos processos A e D, têm-se filmes rugosos e não aderentes. Filmes aderentes foram obtidos no processo de deposição química por vapor (DQV) em temperaturas intermediárias (processo C).

Chen *et al.* [104] estudaram a correlação entre a morfologia dos filmes e os parâmetros de deposição como tempo de deposição do filme, temperatura de deposição, concentração da solução precursora e efeito do solvente. Eles concluiu que o parâmetro mais importante de deposição é a temperatura do substrato. Quanto maior a temperatura de deposição do filme, mais partículas aglomeradas foram encontradas por esses autores. A concentração da solução precursora tem uma influência minoritária na qualidade da deposição.

O início da decomposição do sal é bastante importante na técnica de *spray* pirólise. Stryckmans *et al.* [105] investigaram a decomposição do acetilacetato de magnésio ($\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) e sugeriu o seguinte modelo: acima do ponto de fusão em 265°C , o $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ não é mais tão estável. As moléculas separam-se em fragmentos orgânicos gasosos ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) e em um componente líquido contendo magnésio ($\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$). O fragmento gasoso é degradado em pequenas moléculas. O componente contendo o magnésio é lentamente degradado para a forma de MgO , juntamente com resíduos orgânicos. A maior perda de massa que é proposta teoricamente para a formação de MgO a partir do $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ foi observada no intervalo de temperatura entre 290°C e 600°C . Isso indica que a fase líquida

do $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ é parcialmente evaporada. Filmes lisos foram depositados no intervalo de temperatura entre 350-420°C. Mas, ainda assim, algumas quebras no filme foram observadas.

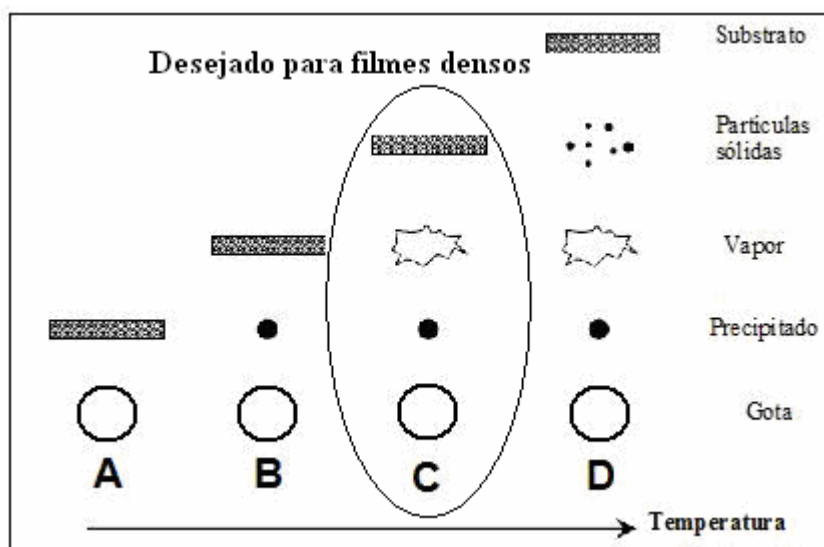


Figura 4.10: Descrição do processo de deposição conforme o aumento de temperatura do substrato [87].

4.3.5 Influência dos parâmetros do *spray* na morfologia do filme

A morfologia do filme é extremamente dependente da temperatura do substrato no momento da deposição via *spray* pirólise. Quanto maior a temperatura de deposição do filme, maior a probabilidade de chegarem partículas sólidas no substrato, o que fará com que o filme apresente-se de uma maneira mais porosa. Chen *et al.* [97] observaram quatro tipos de morfologia, como mostra a Figura 4.11: filmes com morfologia densa, filmes densos com partículas incorporadas, filme denso em baixo com uma camada porosa em cima e morfologia porosa.

Ruiz *et al.* [106] investigaram a influência do gás de carregamento, da composição do substrato, da temperatura e do tempo em que o filme foi depositado. Os parâmetros mais importantes segundo esses autores foram o tamanho de gota e a temperatura do substrato. O comportamento do *spray* das gotas é determinado pela tensão de superfície e pela rugosidade do substrato que será revestido. A rugosidade do substrato e a porosidade do substrato também influenciam substancialmente na morfologia do filme [94].

Filmes com baixa porosidade foram produzidos quando na solução precursora foi usado solvente com alta temperatura de ebulição [94, 97, 104, 107]. Isso foi atribuído a uma menor taxa de evaporação do solvente durante o transporte das gotas até o substrato e consequentemente uma menor taxa de precipitação do precursor.

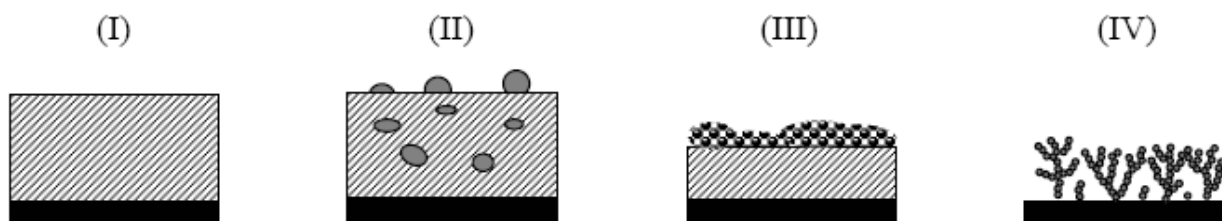


Figura 4.11: Tipos de morfologia obtidos por *spray* pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [97].

Precursores orgânicos são mais favoráveis à técnica de *spray* pirólise do que reagentes inorgânicos. Isso se deve ao fato de ter maior volatilidade (solventes orgânicos) e terem menor temperatura de deposição. Pela rota orgânica, há maior facilidade de controle do tamanho dos grãos mudando os parâmetros de deposição [108].

4.4 *Espalhamento das gotas e interface entre filme e substrato*

O espalhamento de uma gota sobre uma superfície tem sido intensivamente estudado há mais de uma centena de anos [109]. Porém, diversos estudos realizados focaram-se essencialmente na descrição do efeito de vários parâmetros na evolução do diâmetro de espalhamento e tentaram prever o seu valor máximo em diversos modelos semi-empíricos. No entanto, o efeito da topografia foi negligenciado na maioria destes modelos e só recentemente, o rápido desenvolvimento de diversas técnicas de microestruturação das superfícies reavivou o estudo do fenômeno de espalhamento, frequentemente como forma de testar se as superfícies desenvolvidas permitem os regimes de molhabilidade desejados.

A molhabilidade é uma propriedade do sistema líquido/superfície/vapor que pode ser usada para quantificar a forma como um líquido se espalha sobre uma superfície, quando estão ambos envolvidos num determinado meio (por exemplo, ar, à pressão e a temperatura atmosférica). Esta propriedade é resultante do balanço das forças intermoleculares existentes na interface líquido/sólido/vapor. O grau de molhabilidade é

caracterizado pela relação entre as forças coesivas e adesivas existentes entre o líquido e a superfície.

As forças adesivas promovem a propagação (espalhamento) da gota de líquido sobre a superfície, enquanto as forças coesivas impedem que a gota se deforme dificultando o contato com a superfície. Quando uma gota entra em contato com uma superfície rugosa, podem distinguir-se dois cenários: o regime de molhabilidade homogênea (Figura 4.12a), onde o líquido consegue penetrar totalmente entre os picos rugosos e o regime de molhabilidade heterogênea (Figura 4.12b), onde o líquido não consegue molhar o substrato, ficando bolsões de ar aprisionados entre o substrato e líquido, alterando a dissipação viscosa da gota sobre o substrato [110].

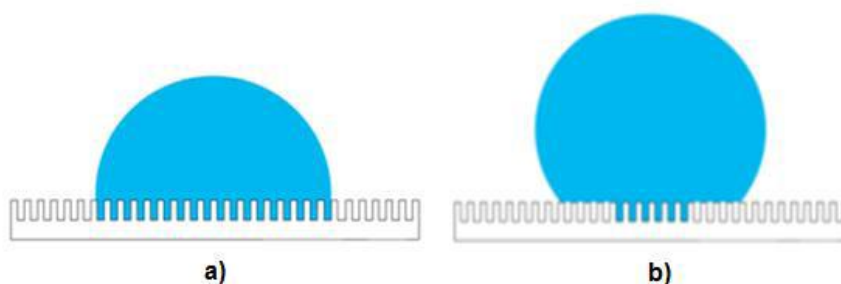


Figura 4.12: Molhabilidade de uma gota: (a) Regime homogêneo; (b) regime heterogêneo [110].

As condições da superfície e do substrato podem influenciar significativamente as características do revestimento. Por isso, as contaminações na superfície, mobilidade superficial, reações químicas na superfície, gases adsorvidos, efeitos catalíticos ou inibidores no crescimento da espessura do revestimento, topografia da superfície do substrato, cristalinidade e orientação cristalográfica bem como tensões residuais devido à expansão térmica são aspectos de grande importância na tecnologia utilizada [110].

O transporte das gotas do aspersor até o substrato pode ser dividido em duas etapas: na primeira etapa, pode-se levar em consideração o transporte das gotas e na segunda etapa, a formação do filme em cima do substrato. No primeiro estágio, as gotas são transportadas do aspersor até o substrato aquecido. Nessa etapa, a evaporação dos solventes e o grau de solubilidade dos precursores são os fatores mais importantes. Se o solvente evaporar muito rápido, haverá a formação de partículas que voarão para longe do substrato e não contribuirão para a formação do filme, ou a estrutura formada será porosa [87]. A segunda

etapa começa quando a gota bate no substrato. Quando a gota bate no substrato, ela poderá ficar como chegou, ser rebatida ou se espalhar no substrato (Figura 4.13).

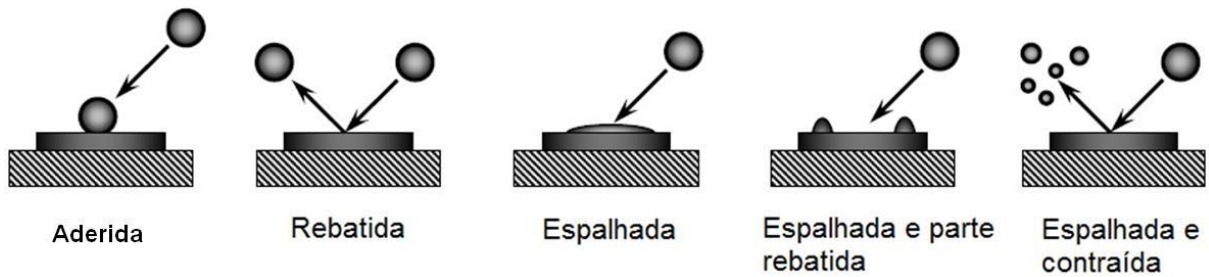


Figura 4.13: Possibilidade de espalhamento de gotas [110].

O tipo de interação formada entre o filme e o substrato depende da morfologia do substrato, das interações químicas entre o substrato e o filme, da taxa de difusão e do processo de nucleação. Ohring [111] definiu quatro tipos de morfologia: discreta, composta, difusa e mecânica. A interface discreta representa uma baixa interação entre o filme e o substrato e uma baixa interdifusão. Esse tipo de interação normalmente tem uma baixa adesão revestimento/substrato e é de fácil fratura. Aumentando-se a rugosidade do revestimento, aumenta-se a aderência desse tipo de interface.

A interface composta representa uma camada mista entre o substrato e o filme. A extensão dessa camada mista é que determinará se a adesão será forte ou fraca. Nesse tipo de interação normalmente camadas mais finas tendem a ter uma adesão mais forte enquanto que camadas mais espessas tendem a ter uma adesão mais fraca. A camada difusa provoca uma mudança gradual na composição do substrato/revestimento aumentando a aderência do filme no substrato. A solubilidade entre o substrato e o revestimento impede que uma camada composta seja formada. Por último, tem-se o agarramento mecânico quando o revestimento é depositado em cima de um substrato com elevada rugosidade. As propriedades mecânicas desses dois componentes vão determinar a adesão do filme no substrato [111].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

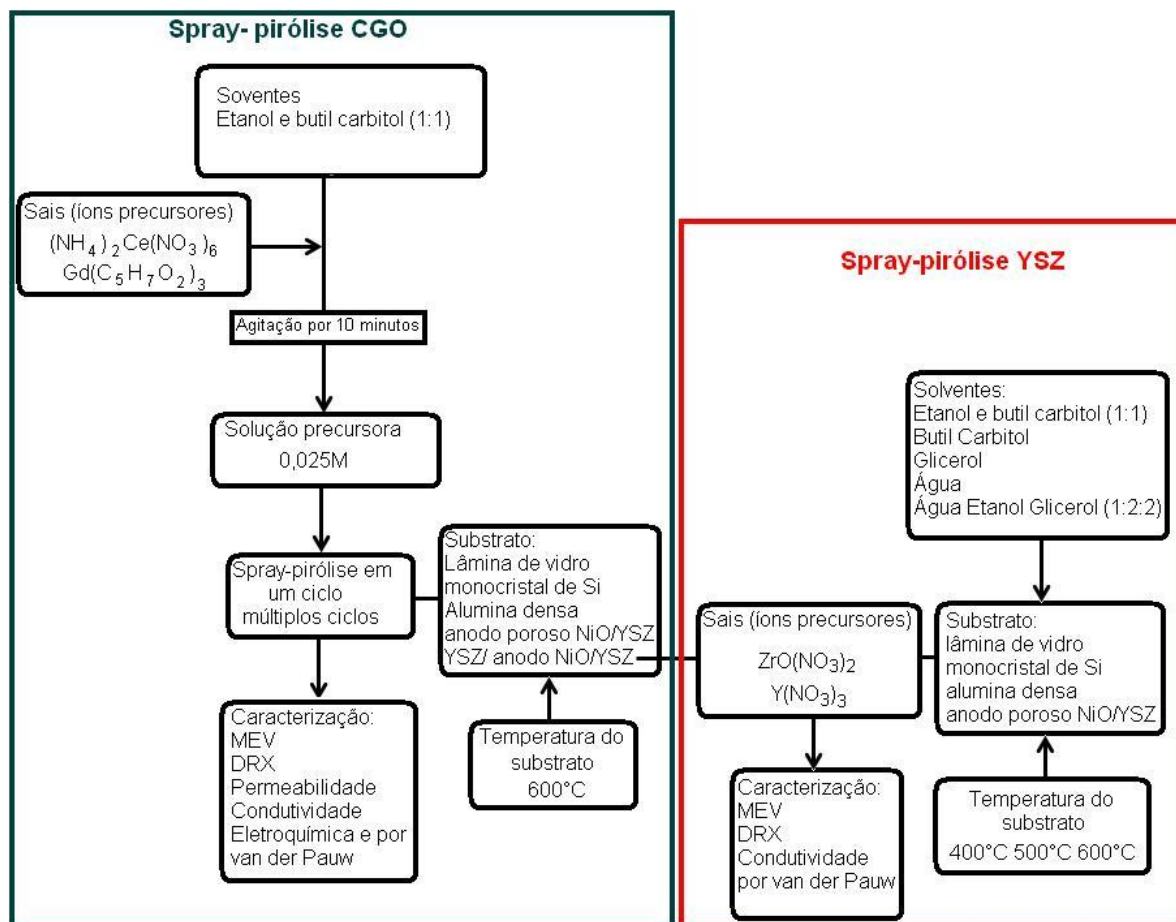


Figura 5.1: Fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

A técnica de *spray* pirólise investigada nesse trabalho utilizou um aspersor móvel tendo ar comprimido como agente atomizador (Figura 5.2). A solução precursora foi atomizada por ar comprimido, e depositada em cima de um substrato aquecido. Baseando-se na diferença de tamanho de gota produzido pelo aspersor (as gotas para os filmes de YSZ foram três vezes maiores do que as gotas produzidas para os filmes de CGO) a velocidade do aspersor foi escolhida. O aspersor varreu a superfície do substrato no eixo X com uma velocidade de 5 mm.s^{-1} para os filmes baseados em céria e 20 mm.s^{-1} para os filmes baseados em zircônia.

Os filmes foram depositados em cima dos seguintes substratos: i) lamínula de vidro para ajustar os principais parâmetros de deposição, escolhida por ser um material barato e de fácil manuseio; ii) monocristal de silício 1 (10 0), usado para fazer o estudo de cristalização de fase devido a sua pureza e pico distinto e bem conhecido; iii) alumina densa (MTI corporation, 0,63mm de espessura, 96% de pureza com superfície polida $Ra < 1 \mu\text{m}$) usado na caracterização elétrica à alta temperatura; iv) típico anodo de *SOFC* de composição 43%YSZ/57%NiO [48] usado para fazer a caracterização de permeabilidade a gás e os teste de *performance* eletroquímica. A Tabela 5.1 mostra as propriedades de interesse dos solventes utilizados nesse trabalho.

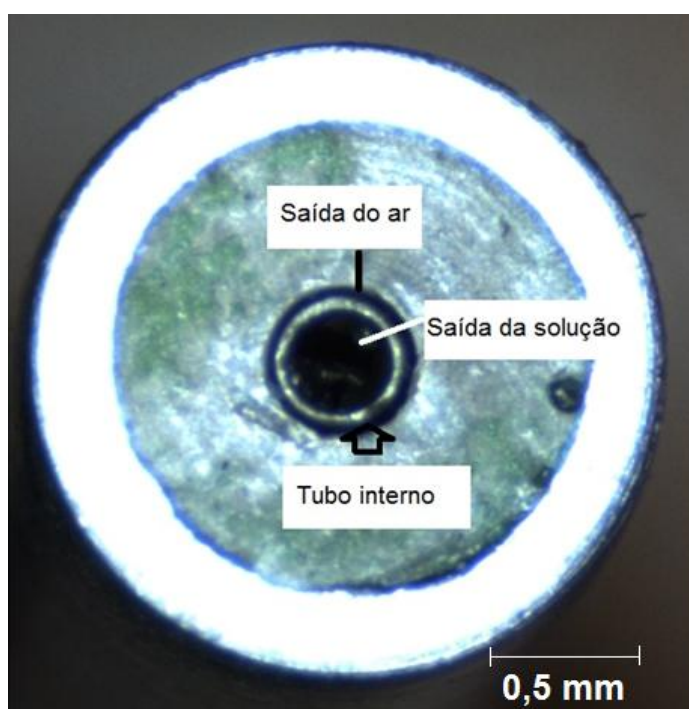


Figura 5.2: Desenho do aspersor usado nesse trabalho.

Tabela 5.1: Principais propriedades físicas dos solventes utilizados nesse trabalho.

Solvente	Água	Etanol	Butil Carbitol	Glicerol
Formula química	H ₂ O	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₉ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OH	C ₃ H ₅ (OH) ₃
Massa molar (g.mol ⁻¹)	18	46	162,23	92,09
Densidade (g.cm ⁻³)	1	0,789	0,9536	1,261
Ponto de Ebulição (°C)	99,98	78	231	290
Viscosidade (Pas) em 20 °C	0,001	0,0012	0,0049	1,2
Tensão superficial (mN.m ⁻¹) em 20°C	72,8	22,39	30	64

5.1 Filmes de céria dopada com gadolína

5.1.1 Precursores e solventes

Óxido de cério dopado com 20% de gadolína foi preparado da seguinte forma: nitrato de cério e amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) com uma pureza de 98%, fornecido pela *Alfa Aesar* e acetilacetato de gadolínio tetra hidratado ($\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com uma pureza de 99,9%, fornecido pela *Strem Chemicals*, empregados como reagentes precursores. A concentração total da solução foi de 0,025M. Esses reagentes foram escolhidos devido a sua boa dissolução nos solventes utilizados.

Como solvente foi utilizado uma mistura de etanol fornecido pela *Fischer Chemical* e dietilenoglicol monobutil éter também conhecido pelo seu nome empírico butil carbitol (*Alfa Aesar*).

5.1.1.1 Análises térmicas dos precursores

A Figura 5.3 apresenta a análise termodiferencial (ATD) e a análise termogravimétrica (ATG) do precursor nitrato de cério e amônio. De acordo com a ATD (gráfico na coloração verde) e ATG (na coloração azul), pode-se perceber que as principais reações de decomposição do sal precursor do íon de Ce^{+4} acontecem entre 200°C e 300°C. Acima de 300°C, percebe-se que não há mais nenhuma perda de massa, indicando que o sal já foi decomposto a óxido nessa temperatura. Esse comportamento está em concordância com a literatura [112].

Em contrapartida, os gráficos de ATD e ATG (Figura 5.4) do sal orgânico acetilacetato de gadolínio mostram que as principais reações (decomposição e cristalização) ocorrem em temperaturas mais elevadas (entre 100 e 500°C). A primeira perda de massa acontece entre 80 e 100°C, indicando perda da água contida no precursor. Entre 100 e 500°C, acontecem várias reações, sendo a mais significativa (maior liberação de energia) à temperatura de 450°C, levando à totalidade da decomposição desse precursor. Porém, a sua cristalização só vem a acontecer por volta de 650°C. Esse tipo de comportamento pode ser prejudicial ao filme, pois ocorrem muitas reações de decomposição, perda de massa e cristalização, que potencialmente comprometem a integridade do filme.

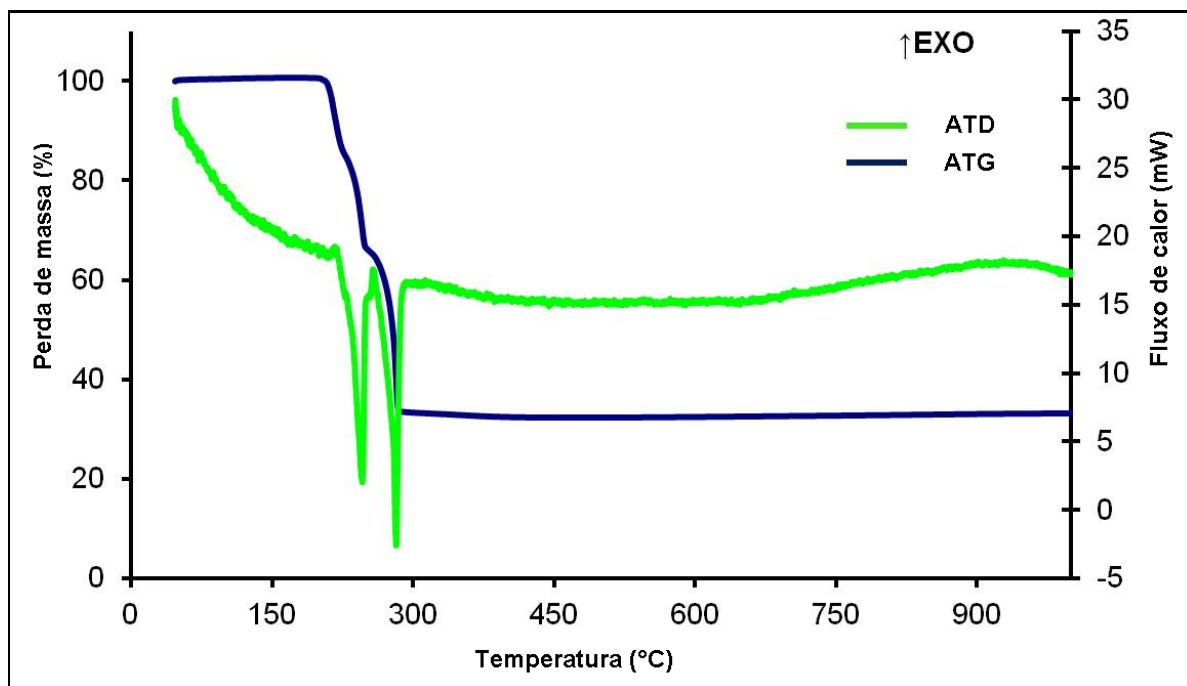


Figura 5.3: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor nitrato de cério e amônio.

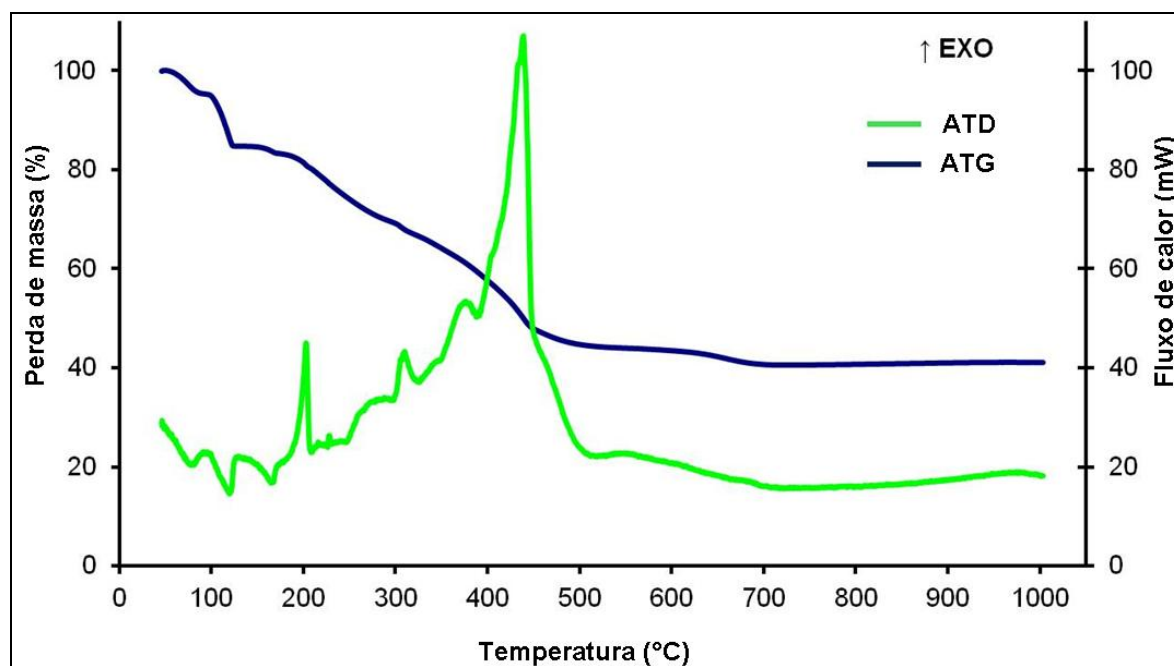


Figura 5.4: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor acetilacetato de gadolínio tetrahidratado.

5.1.2 Preparação da solução precursora

Na preparação da solução precursora, a relação entre etanol e butil carbitol foi variada até encontrar-se a melhor razão entre eles. Então a razão entre os dois solventes foi fixada em 1:1. O volume de líquido foi variado entre 8 mL.h^{-1} e 40 mL.h^{-1} controlado por uma bomba de infusão (SageTM M361). A solução precursora foi atomizada, utilizando ar atomizado com um fluxo de gás de $1,7 \text{ L min}^{-1}$. O experimento foi realizado com o substrato sendo aquecido em um forno (Figura 5.5) com uma abertura na parte de cima e a parte de baixo móvel (projetado pelo NRC-IFCI para ser usado em *spray* pirólise). O projeto foi feito para evitar perdas de calor e ao mesmo tempo ajudar na cristalização do material sem a necessidade de um tratamento térmico posterior (uma vez que existem três zonas independentes de aquecimento). Esse forno foi projetado dessa forma por algumas razões: primeiro, para se aproximar de uma configuração para a produção em grande escala; segunda, pois o forno nessa configuração é possível aquecer o ambiente para que as reações de decomposição e cristalização aconteçam simultaneamente, mas ao mesmo tempo, tentando evitar a formação de partículas que possam se depositar em cima do filme, causando falhas na estrutura.

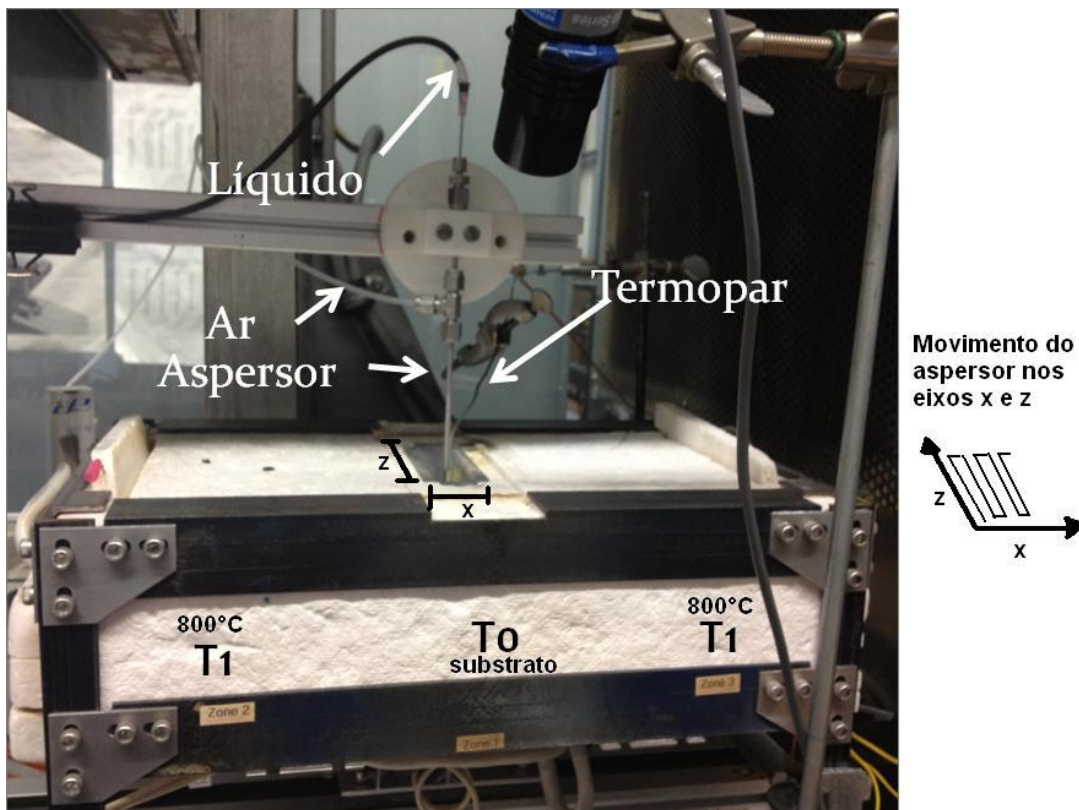


Figura 5.5: Foto do sistema de *spray*-pirólise, utilizado neste trabalho.

É importante ressaltar que nessa primeira fase do trabalho somente o aspersor estava em movimento, porém o forno foi projetado para que a parte de baixo do forno possa se movimentar também, simulando como seria uma deposição em uma indústria. Um termopar do tipo *K* foi acoplado em cima do substrato e mantido durante todo o experimento. A temperatura do substrato (T_s) no início de todas as deposições foi de $600^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$. Enquanto a zona 1 foi aquecida a 600°C , as zonas 2 e 3 foram aquecidas e mantidas a 800°C . Assim, essas duas zonas continuavam mais quentes do que a zona 1. Essa temperatura superior nas zonas 2 e 3 ajudaram no rápido aumento da temperatura entre as etapas de deposição e conseqüentemente na cristalização do filme. A distância entre o aspersor e o substrato foi mantida em 60 mm para os filmes de CGO. O aspersor varreu uma área total de $12,5\text{ cm}^2$ sendo que no eixo *x* a distância de 2,5 cm foi dividida em 10 partes iguais para que o aspersor fizesse um caminho em zig-zag e depositasse a solução precursora homogeneamente sobre todo o substrato. Durante a deposição, a temperatura de deposição variou entre $450\text{-}250^{\circ}\text{C}$, dependendo da posição do aspersor em relação ao termopar.

5.2 Filme de óxido de zircônio estabilizado por óxido de ítrio

5.2.1 Precursores e solventes

Na preparação dos filmes de óxido de zircônio, foram utilizados como sal precursor do íon de zircônio o óxi-nitrato de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 99% de pureza (*Alfa Aesar*) e como precursor do íon ítrio foi nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) de pureza 99,9% (*Alfa Aesar*).

5.2.1.1 Análises térmicas dos precursores

A Figura 5.6, apresenta a análise termogravimétrica (ATG) e a análise termodiferencial (ATD) respectivamente do oxi-nitrato de zircônio e a Figura 5.7 apresenta a análise térmica do nitrato de ítrio.

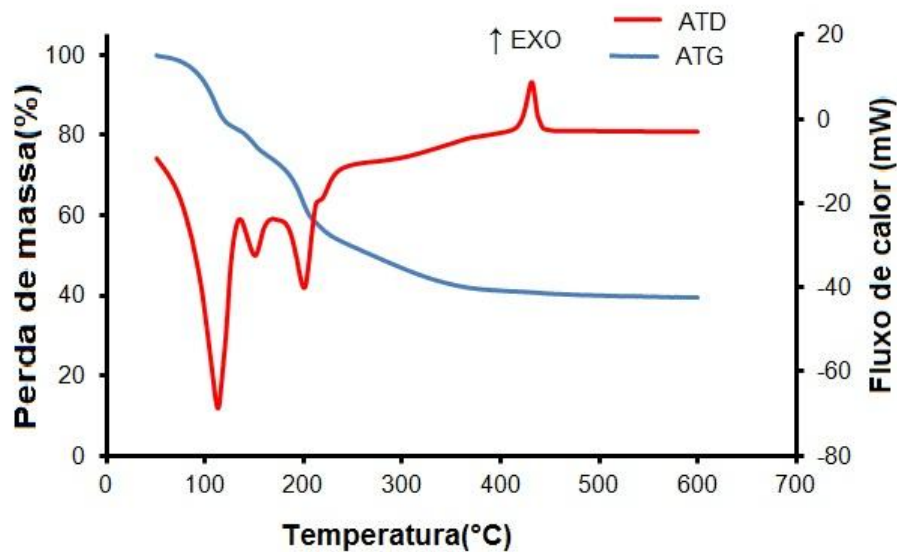


Figura 5.6: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor Oxi-nitrato de zircônio.

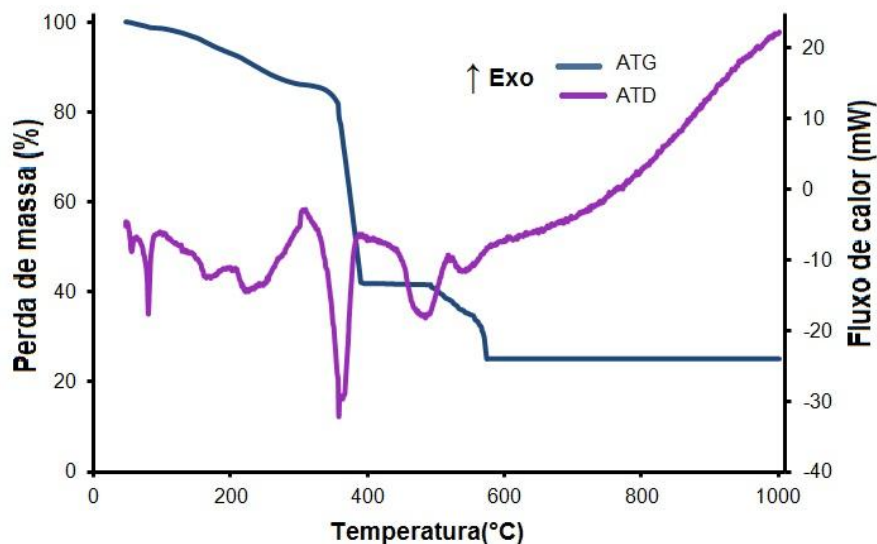


Figura 5.7: Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do sal precursor nitrato de ítrio.

Como é possível perceber, para o sal de oxi-nitrato de zircônio (Figura 5.6) a decomposição se completa em torno de 400°C. O sal usado como precursor do íon Y^{+3} a decomposição se completa perto de 600°C (Figura 5.7).

5.2.2 Preparação da solução precursora

Soluções precursoras de YSZ foram preparadas com concentrações de 0,1M, 0,05 e 0,025 M. Foram usados solventes puros (butil carbitol, água e glicerol (*Sigma-Aldrich*)) e dois tipo de misturas de solventes: i) butil carbitol e etanol, ii) glicerol, água e etanol.

O fluxo de líquido foi variado entre 40 e 2 mL.h⁻¹, controlado por uma bomba de infusão (*SageTMM361*). O fluxo de ar usado para atomizar a solução precursora foi variado entre 0,75 L.min⁻¹ e 1,7 L.min⁻¹. O experimento foi realizado no mesmo forno e com as mesmas condições de aquecimento já apresentadas anteriormente (Figura 5.5). Ainda numa terceira etapa do trabalho foi usada uma mistura tripla de solventes: água, glicerina e etanol. O etanol foi adicionado na mistura numa tentativa de melhorar a formação do filme em cima do substrato poroso devido ao solvente ter uma baixa tensão superficial (Tabela 5.1).

5.3 Caracterização dos filmes

5.3.1 Análise de difração de Raios X e tamanho de cristalito

A estrutura cristalina bem como a média do tamanho de cristalito foram investigados por análise de difração de raios X (DRX) (*XRD, Bruker D8 Advance diffractometer*) usando posição *Vantec* e um catodo de cobre. A média do tamanho de cristalito foi determinada pela equação de *Scherrer* (Equação 5.1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}, \text{Equação 5.1,}$$

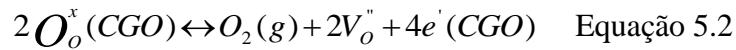
onde D é o tamanho de cristalito (nm), λ é o comprimento de onda (nm), β é o *FWHM* corrigido do silício monocristal e θ é o angulo difratado.

5.3.2 Microestrutura dos filmes e composição elementar

A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (*Hitachi S-3500N*). A composição elementar do revestimento foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDSX, *Oxford X-ray spectrometer model X-Max Large Area Silicon Drift*, detector de Si-Li com resolução de 124 eV).

5.3.3 Avaliação da condutividade pela técnica de van der Pauw

Um bom eletrólito é um bom condutor iônico, mas funciona como uma barreira para os elétrons. Óxido de gadolínio dopando uma matriz de CeO₂ libera íons de oxigênio por transporte de cargas por vacância de oxigênio, como pode ser mostrado pela notação de Kroger-Vink [113] (Equação 5.2).



De acordo com Krishnan *et al.*, a ocorrência do transporte de carga é dependente da temperatura em soluções sólidas do tipo Gd₂O₃-CeO₂ e pode ser calculada segunda a Equação 5.3 [114]. Buracos carregados positivamente, *h*, podem ser gerados de acordo com Equação 6.2, como mostra o desenho esquemático na Figura 5.8:

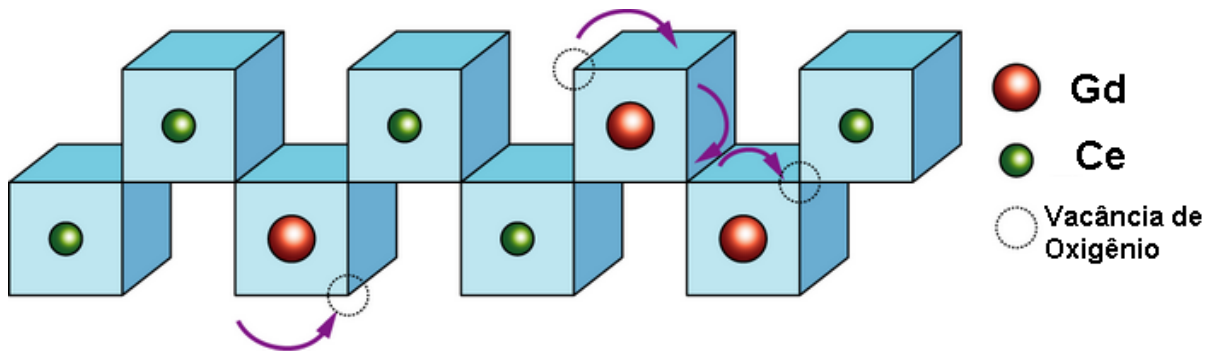
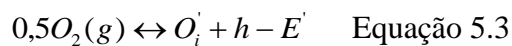


Figura 5.8: Desenho esquemático da condutividade por vacâncias.



Neste caso, *E'* é pertinente a energia de ionização. Como *O_i'* (concentração do oxigênio intersticial) é equivalente aos íons de zircônio carregados positivamente na rede do óxido de ítrio, a concentração de buracos pode ser calculada (Equação 5.5).

$$[O_i'] = [Ce_Y'] \quad \text{Equação 5.4}$$

$$h = \frac{Kp_{O_2}^{0,5} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)}{2[Ce_{Gd}^{\bullet}]} \quad \text{Equação 5.5}$$

Onde, K é a constante de equilíbrio, P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio, e R a constante de um gás ideal (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹). Usando a relação de Arrhenius (Equação 5.6), onde C é uma constante e E_g como a banda proibida entre a banda de condução e a banda de valência, a concentração de carga n , pode ser calculada, prevendo a variação da condutividade em função da temperatura (Equação 5.7):

$$n^{*h} = C \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \text{Equação 5.6}$$

$$n = \frac{C}{K} [C e_{\gamma}^{\bullet}] P_{O_2}^{0.5} \exp\left(\frac{E_g - E'}{RT}\right) \text{Equação 5.7}$$

A técnica de van der Pauw foi escolhida para fazer a caracterização elétrica. Essa técnica tem com vantagem ser uma técnica simples de resposta rápida, porém tem a desvantagem de poder ser usada somente para medir a condutividade de amostras planas [115,116]. A resistividade do revestimento foi medida entre as temperaturas de 923K-1123K (650°C-850°C) (temperaturas de operação das *SOFC*).

A técnica de van der Pauw consiste em pressionar quatro contatos de platina com a distância de 8 mm entre os contatos com a mesma força sobre o filme aquecido dentro de um forno tubular. Uma corrente constante passou entre os contatos em pares A e B , depois B e C e resultando em uma queda de tensão que então é medida através dos pontos D e C ou A e D , respectivamente. Com duas resistências obtidas, $R_1 = (AU_{DC}/i_{AB})$ e $R_2 = (AU_{AD}/i_{BC})$ torna-se possível calcular a condutividade do filme em função da espessura d , através da equação de van der Pauw (Equação 5.8). As medições foram feitas usando potenciostato de multicanais (*Solartron Model 1470E*) [116].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2}{\pi d [(R_1 + R_2)/2]} \text{Equação 5.8}$$

5.3.4 Análise de permeabilidade a gás

O fluxo de gás entre o catodo e o anodo das células a combustível de óxido sólido é indesejável. Por isso, um bom eletrólito deve ser denso e contínuo para prevenir essa

passagem dos gases. A qualidade do eletrólito em relação à permeabilidade a gás pode ser medido pela aplicação de uma pressão constante em um lado da célula, e medindo o fluxo de gás resultante através do sistema eletrodo/eletrólito. Usando uma área conhecida, vedada A_s , o fluxo de gás $\Phi_{gás}$ pode ser calculado pela lei de Darcy, descrita pela Equação 5.9:

$$\Phi_{gás} = \frac{V_{gás}}{t_f A_s} = \frac{Q_{gás}}{A_s} = \frac{\kappa |dp_{app}|}{\mu_{gás} \delta_s} \quad \text{Equação 5.9}$$

Onde, $V_{gás}$ é o volume de gás passante pelo sistema, t_f é o tempo em que o fluxo de gás foi medido, $Q_{gás}$ é a taxa volumétrica, δ_s é a espessura da amostra, $\mu_{gás}$ é a viscosidade dinâmica do gás na temperatura do experimento e dp_{app} é a mudança da pressão aplicada. A partir da Equação 5.10, pode-se determinar a permeância Λ como a variação do fluxo dividido pressão resultante:

$$\Lambda = \frac{d\Phi_{gás}}{|dp_{app}|} \quad \text{Equação 5.10}$$

Esse valor pode ser normalizado multiplicando-o pela espessura do filme, achando então a permeabilidade (Equação 5.11).

$$\kappa = \Lambda \delta_s \mu_{gás} \quad \text{Equação 5.11}$$

Deve-se levar em consideração que a viscosidade dos gases é dependente da temperatura, e que ela pode ser calculada usando a fórmula de Sutherland (Equação 5.12) [117, 118, 119]:

$$\frac{\mu_{gás}}{\mu_0} = \frac{T_0 + S}{T_{gás} + S} \left(\frac{T_{gás}}{T_0} \right)^{1,5} \quad \text{Equação 5.12}$$

onde μ_0 é a viscosidade do gás em T_0 em K.

A Tabela 5.2 mostra os valores teóricos para a viscosidade do gás hélio. Baseado nesses valores, e com uma média de temperatura dos experimentos de $294 \pm 0,5$ K, a viscosidade do gás hélio μ_{He} foi calculada sendo $20,07 \pm 0,40 \times 10^{-6}$ Pa.s.

Tabela 5.2: Referências de valores teóricos para a medida de viscosidade do gás hélio.

Gás	S (K)	T_o (K)	μ_o (10^{-6} Pa.s)	Ref
He	79,4	273	19	117
He	79,4	305,37	20,113	120

Permeabilidade a gás foi medida passando gás Hélio (*Praxair Canada*) através do conjunto substrato poroso (alta permeabilidade a gás) revestido pelo eletrólito. Gás Hélio passou através do conjunto vedado circularmente em um diâmetro de 11 mm. Após a pressão do gás ser estabilizada, o fluxo de gás passante através da amostra foi medido por um fluxômetro (*Alicat Scientific, Model M0.5SCCM-D*) e os dados foram coletados pelo *software Flow Vision (Alicat Scientific, V2.3)* em tempo real.

5.3.5 Condutividade eletroquímica a alta temperatura

O desempenho do eletrólito pode ser analisado quando esse eletrólito mostra-se impermeável a uma pressão de gases de no mínimo 7MPa, que é a pressão usada para os gases na estação de teste. Permeabilidade a gases ocasiona uma redução do desempenho da célula. Para tanto o filme foi depositado em cima do anodo que foi usado como suporte para a célula. Em cima do eletrólito de CGO, uma primeira camada do catodo de SSCO ($Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$) foi colocado pela técnica de *screen printing* (uma tela especial para ser usada com pasta a base de solventes orgânicos com uma circunferência de diâmetro de 7mm) [121]. A amostra com essa primeira camada foi para uma estufa por 30 minutos a uma temperatura de $90^\circ C$ para evaporar a maior parte do solvente e criar certa resistência mecânica.

Uma segunda camada foi colocada para que se atinja uma espessura adequada para o catodo (entre 30 e 50 μm). A amostra foi novamente colocada em estufa por 30 minutos para que os solventes evaporem. A partir dessa espessura, estudos mostram que a condução eletrônica não aumenta significativamente [122]. Após a secagem da segunda

camada, a célula está pronta para ser colocada na estação de teste do tipo *Benchtop Fuel Cell Test Oven and sample holder*, fornecida pela empresa Milano. Esse dispositivo consiste em um forno e um suporte para a célula onde é possível controlar a entrada de gases de ambos os lados (anodo e cátodo), bem como a saída deles (exaustão de gases).

A célula é conectada a um computador de onde são controlados todos os passos do procedimento, incluindo a entrada dos gases. Essa célula também é acoplada a um potenciostato solatron (*London Scientific LTD*) onde são feitas as medidas de impedância e *performance* da célula. Os interconectores usados consistiam de uma malha de platina em ambos os lados com um fio por onde a corrente elétrica passa. O selante usado nesse trabalho foi uma fita cerâmica de alumina comercial, fornecida pela empresa *VIOX*. Esse tipo de selante tem a vantagem de não grudar na célula e por causa disso é possível conseguir a célula intacta após o teste, além de não deixar resíduos ou danificar a estação de teste. A desvantagem desse tipo de selante é que a sua selagem é inferior aos selantes à base de vitrocerâmicos que são fundidos no corpo da célula.

Após ajustar a célula dentro da estação, procedeu-se à sinterização *in situ* do cátodo a 900°C por duas horas com uma taxa de aquecimento de 3°C por minuto, sob um fluxo de 200 mL.min⁻¹ de O₂.

A segunda etapa a ser seguida é a redução do anodo. Para tanto, o forno é resfriado até a temperatura de 650°C a uma taxa de resfriamento de 3°C.min⁻¹. Durante essa etapa, uma mistura de H₂/N₂ com um total de 200 mL.min⁻¹ é injetada no lado do anodo até que a célula atinja uma atmosfera redutora 97% H₂ e 3% H₂O. Para tanto, tem-se uma sequência da relação de H₂/N₂ como segue: na primeira hora, 3% de H₂ e 97% N₂, após e 10% de H₂ por mais uma hora. A partir desse ponto, eleva-se o H₂ a 30% durante 30 minutos, após a 70% H₂ por mais meia hora até que por fim obtenha-se 97% H₂ com 3% de água. A etapa de redução do anodo é crítica, pois há uma mudança no volume do substrato. Caso o estresse seja muito grande pode provocar a quebra da célula.

Todo o procedimento ocorre com a tensão de circuito aberto (OCV). Assim, é possível monitorar se a célula será afetada ou não durante o teste, quando o eletrólito não for impermeável a gases (H₂ ou O₂) ou elétrons estiverem passando pelo eletrólito. Após a redução do anodo, a célula foi testada nas temperaturas de 600°C, 650°C e 700°C. Após os testes, a célula foi resfriada a uma taxa de 3°C/min sob fluxo de 5% de H₂ e 95% de N₂ até

uma temperatura de 300°C. Isso previne a re-oxidação do anodo. Por fim, os gases foram desligados e a célula foi resfriada até a temperatura ambiente.

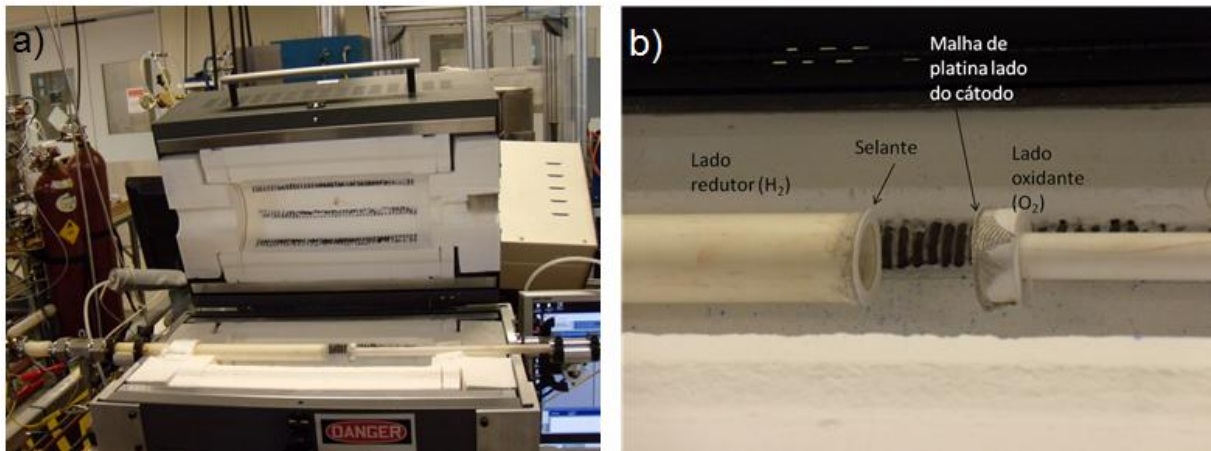


Figura 5.9: Estação de teste: (a) visão geral, (b) detalhe da parte do anodo e do catodo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Eletrólito: Óxido de cério dopado com 20% de gadolína

6.1.1 Influência da composição da mistura do solvente da solução precursora

A Figura 6.1 apresenta três diferentes formulações do solvente: Figura 6.1a a mostra uma razão de 50% etanol e 50% butil carbitol, Figura 6.1b 70% etanol e 30% butil carbitol e Figura 6.1c 30% etanol e 70% butil carbitol.

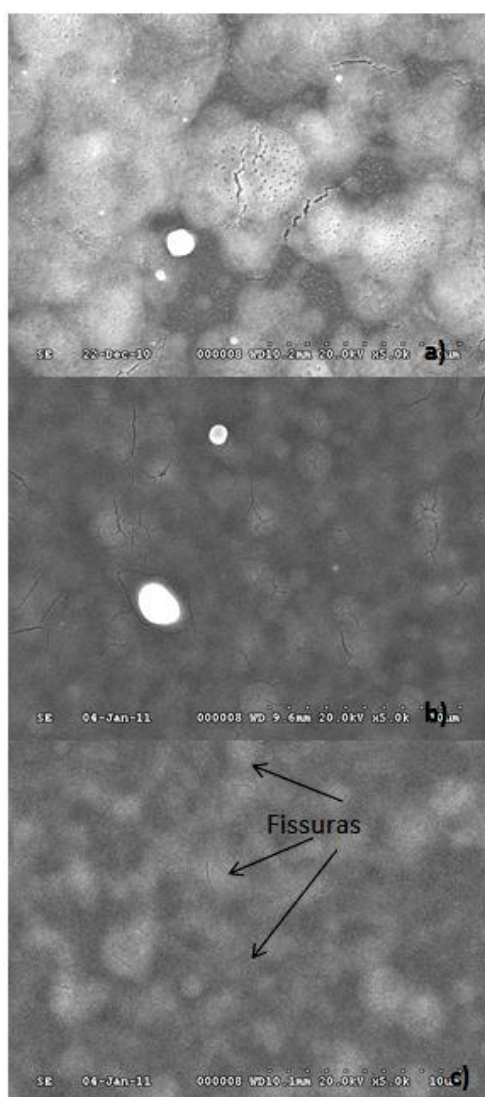


Figura 6.1: Imagens por MEV (x 5k) dos filmes de CGO depositados sobre um substrato de vidro nas seguintes condições: Temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 10 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,7 L min⁻¹; tempo de deposição 1 hora contínua; (a) T_s 416-330°C e mistura do solvente 50% etanol e 50% butil carbitol; (b) T_s 339-279°C e mistura do solvente

70% etanol e 30% butil carbitol; (c) T_s 356-245°C com a mistura do solvente 30% etanol e 70% butil carbitol.

Independente da razão dos solventes, todos os filmes apresentaram fissuras na sua morfologia e suas morfologias não apresentaram muita diferença. Por esses resultados, pode-se supor que os precursores não haviam completado a decomposição e cristalização e os estresses acabaram por fissurar o filme (Figura 5.3 e Figura 5.4). Portanto, optou-se por manter a razão de 1:1 entre os solventes, visando obter uma melhor relação mássica entre os solventes etanol (baixo ponto de ebulição) e butil carbitol (alto ponto de ebulição).

6.1.2 Influência do fluxo de ar na morfologia dos filmes obtidos

A Figura 6.2 mostra a influência do fluxo de ar na morfologia dos filmes depositados. A partir da legenda da figura é possível notar que durante o experimento a temperatura é sensivelmente mais elevada quando o fluxo de ar é menor (Figura 6.2a).

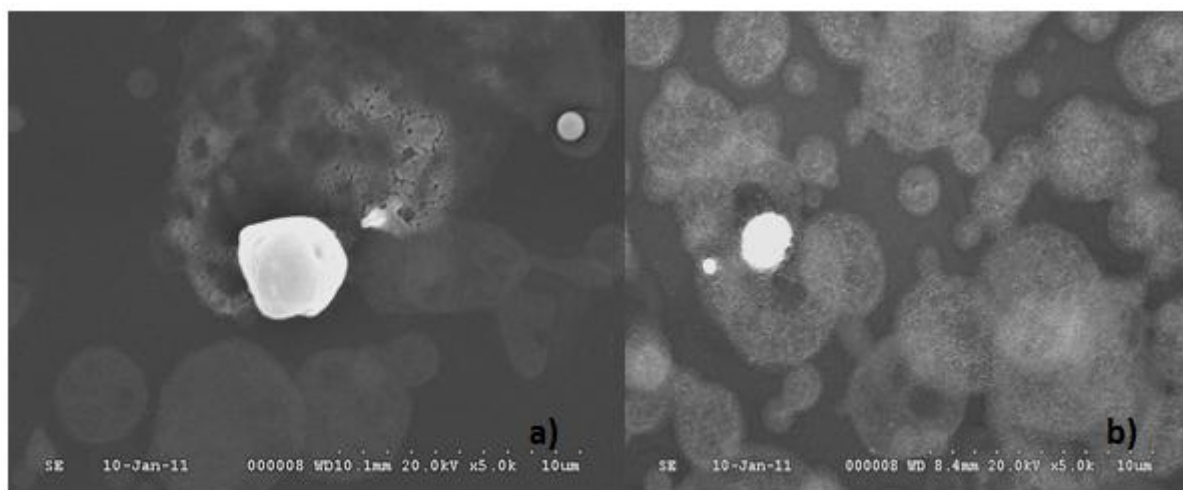


Figura 6.2: Imagens por MEV (x 5k) dos filmes de CGO depositados com os seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; Temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 8 mL.h⁻¹ tempo de deposição 1h contínua; (a) T_s 490-365°C e fluxo de ar 0.75 L.min⁻¹ (b) T_s 369-290°C e fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹.

Também é possível perceber que as gotas formadas em cima do substrato são menos homogêneas (tamanho e forma) (Figura 6.2a) do que quando depositadas em um fluxo de ar maior (Figura 6.2b). Isso pode ser devido ao fato de em uma maior temperatura as gotas começam a evaporar mais cedo, tendo tamanhos diferentes quando tocam o substrato. Ao mesmo tempo, é visível que o filme é mais homogêneo quando depositado num maior fluxo

de ar (Figura 6.2b), cobrindo maior parte do substrato. Isso ocorre devido ao fato de a uma maior temperatura, muitas gotas evaporam antes de tocar o substrato, formando partículas que voam para longe do substrato e que não contribuem para a formação do filme.

6.1.3 Influência da deposição do filme de forma contínua e deposição do filme por etapas

A Figura 6.3 mostra imagens de um filme depositado continuamente (Figura 6.3a) e um filme depositado nas mesmas condições, mas com uma pausa intermediária (Figura 6.3b). Essa pausa teve a finalidade de proporcionar o aumento da temperatura do filme e possibilitar a total decomposição dos reagentes, bem como, a cristalização do filme, evitando que as tensões residuais levassem ao rompimento catastrófico, como é comum em alívio de tensões residuais em materiais cerâmicos. Ambos os filmes foram depositados sobre lâmina de vidro. Uma comparação inicial entre as imagens sugere que a amostra depositada continuamente durante 90 minutos (Figura 6.3a) possui fraturas e uma menor quantidade de partículas individuais.

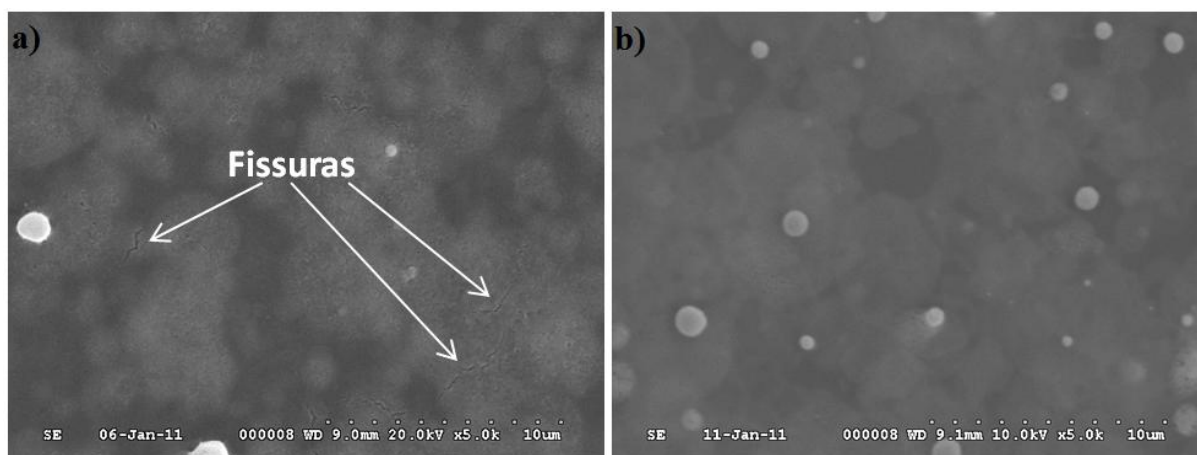


Figura 6.3: Imagens por MEV (x 5k) dos filmes de CGO depositados com os seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura no início da deposição 600°C; fluxo de líquido 8mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹; tempo de deposição 90 minutos. (a) Ts 318°C-270°C e deposição contínua; (b) Ts 432°C-340°C deposição em duas etapas.

Por outro lado, o filme depositado em etapas (Figura 6.3b) apresentou-se aparentemente sem fraturas. Uma explicação para isso seria uma maior temperatura média durante a deposição, evitando a formação de gradientes térmicos críticos (e tensões térmicas associadas) entre o substrato e o filme em formação durante o processo de *spray*-pirólise.

A Figura 6.4 apresenta imagens de filmes de CGO, obtidos usando um fluxo de líquido mais elevado em relação ao fluxo utilizado na obtenção dos filmes da Figura 6.3. O substrato usado foi monocristal de silício. O filme da Figura 6.4a foi obtido por deposição contínua durante duas horas, com uma temperatura média entre 300°C e 490°C. A temperatura durante a deposição o filme tende a ser mais elevada pelo fato do substrato ser melhor condutor térmico, propiciando uma maior transferência de calor entre a base do forno e o topo do substrato, que é constantemente resfriado pelo ar vindo do aspersor.

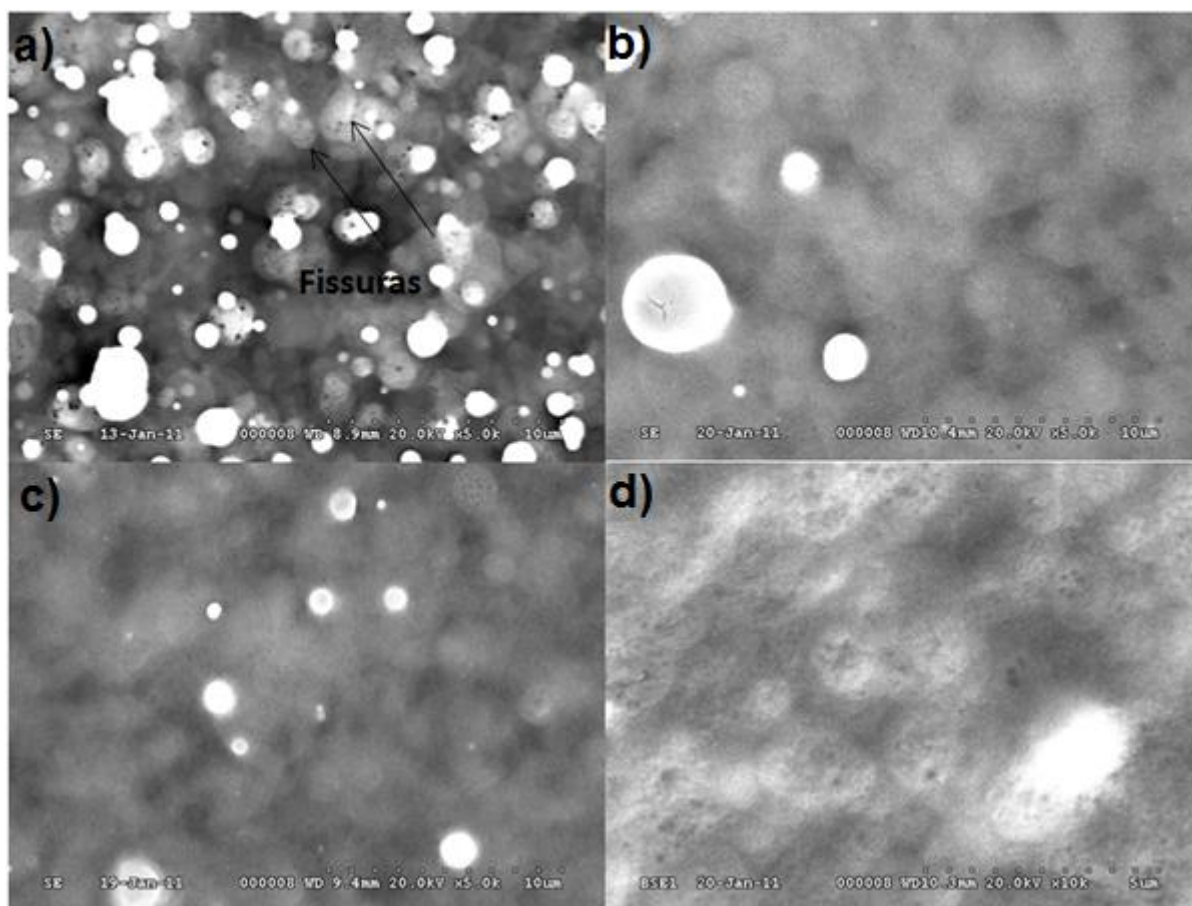


Figura 6.4: Imagens por MEV (x 10k) dos filmes de CGO depositados nos seguintes parâmetros: 50% etanol 50% butil carbitol; Temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido 20 mL. h⁻¹; fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹; (a) T_s 489-300°C em uma deposição contínua durante 2h; (b) T_s 398-250°C depositado em 5 etapas (intervalo de 10 minutos entre cada etapa) durante 2,5h; (c) T_s 413-270°C depositado em 6 etapas (intervalo de 10 minutos entre cada etapa) durante 3h; (d) usando *backscatter detector* (detector de elétrons retroespalhados) da Figura 6.6b.

Pela imagem da Figura 6.4a, é possível constatar fissuras no filme além do aumento da quantidade de partículas individualizadas. As Figura 6.4b e 6.6c apresentam imagens de filmes depositados em etapas. A deposição ocorreu com o aspersor em

movimento, porém a cada 30 minutos o aspersor foi levado para longe do substrato por dez minutos. Durante essa pausa a temperatura do substrato subiu rapidamente até se estabilizar em 600°C. Esse aumento na temperatura ajuda a decompor as gotas que por ventura não estavam completamente decompostas. Os processos de decomposição e cristalização nos filmes com alguns nanômetros de espessura tornam-se menos críticos do que se forem feitos somente ao término da deposição, já com a espessura desejada. É sabido que filmes com espessuras maiores tendem a fissurar catastróficamente, ou seja, uma grande fissura se propaga até que haja o rompimento do filme [123].

A Figura 6.4d apresenta a Figura 6.4b, mas com a microestrutura analisada por detector de elétrons retroespalhados. Através dela é possível ver que o filme é homogêneo e cobriu todo o substrato. Ao mesmo tempo é possível perceber que o filme apresenta alturas diferentes, ou seja, a sua espessura varia ao longo do substrato. A Figura 6.5 mostra em detalhe uma partícula (oca) sobre o filme CGO, sugerindo o mecanismo proposto por Stelzer *et al.* [94]. Esse tipo de partícula é indesejável como poro no meio do filme, reduzindo a condutividade elétrica do filme.

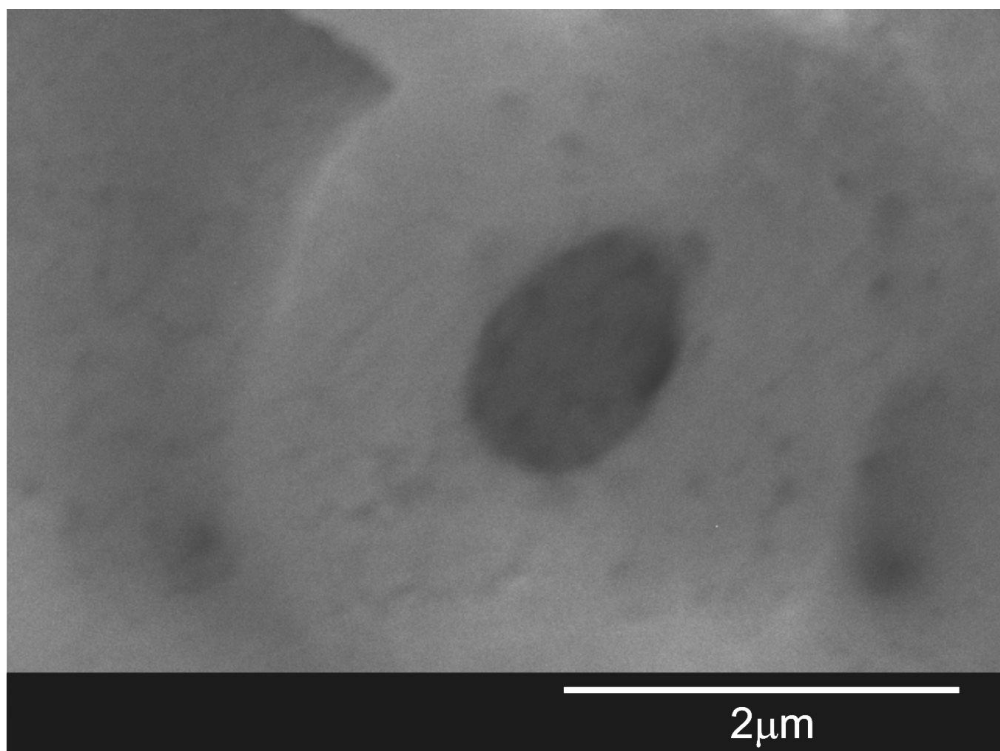


Figura 6.5: Imagem por MEV dos filmes de CGO sobre substrato poroso (anodo) depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol 50% butil carbitol; Temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido 40 mL. h⁻¹; fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹; (a) T_s 380-280°C em uma deposição contínua durante 3h.

6.1.4 Influência da natureza do substrato em relação a morfologia dos filmes obtidos

A Figura 6.6 mostra imagens filmes de CGO depositados sobre diferentes substratos: Figura 6.6a e 6.8b sobre lamínula de vidro; Figura 6.6c e 6.8d, sobre silício monocristalinos; Figura 6.6e e 6.8f; sobre anodo de *SOFC* (50%NiO e 50%YSZ). Através dessas micrografias, pode-se notar que a natureza do substrato não exerce uma grande influência na deposição dos filmes de CGO. Verifica-se também que todos os filmes apresentaram-se densos, sem fissuras e com partículas individualizadas na superfície. As Figura 6.6b, Figura 6.6d e Figura 6.6e mostram a seção transversal dos filmes. A média da espessura dos filmes depositados foi de 500 nm nas condições usadas.

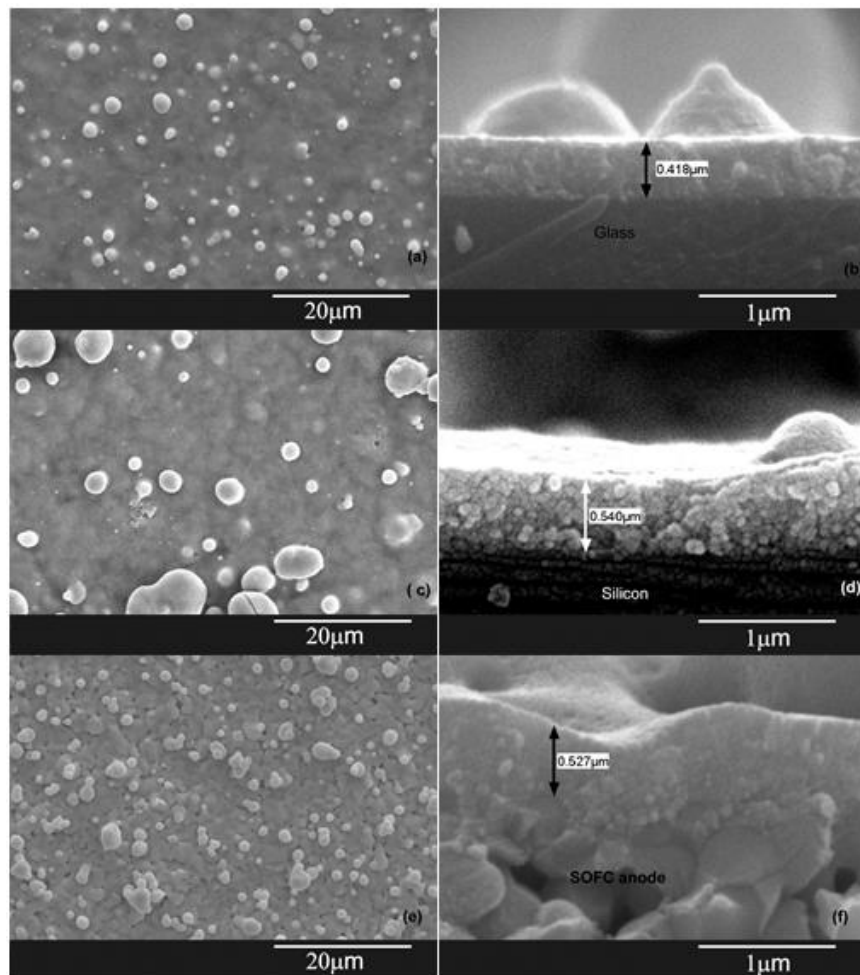


Figura 6.6: Imagens por MEV dos filmes de CGO depositados nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como a mistura de solventes; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; (a) e (b) T_s 443-318°C usando lamínula de vidro como substrato; (c) e (d) T_s 352-250°C usando monocristal de silício como substrato; (e) e (f) T_s 447-340°C usando 50%NiO/50%YSZ (típico anodo de *SOFC*) poroso como substrato [107].

6.1.5 Influência do tratamento térmico na morfologia e tamanho de cristalito

O tratamento térmico nas temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C e 900°C após deposição foram feitos com o intuito de investigar a cristalização e a influência no tamanho de cristalito e na morfologia dos filmes. Esse estudo leva em consideração que a temperatura de sinterização *in situ* do catodo acontece a 900°C. O filme foi depositado em cima de monocristal de silício, que tem um pico distinto e bem conhecido na literatura. O tratamento térmico foi feito com uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ para as temperaturas de 600°C, 700°C e uma taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹ para as outras temperaturas. O tempo de patamar foi de 2 horas.

A Figura 6.7 mostra a morfologia dos filmes como depositado e após tratamento térmico. A micrografia na Figura 6.7a foi feita por detector de elétrons retroespalhados para mostrar que o filme está cobrindo todo o substrato e que a diferença de coloração da amostra vem de uma diferença de espessura na amostra.

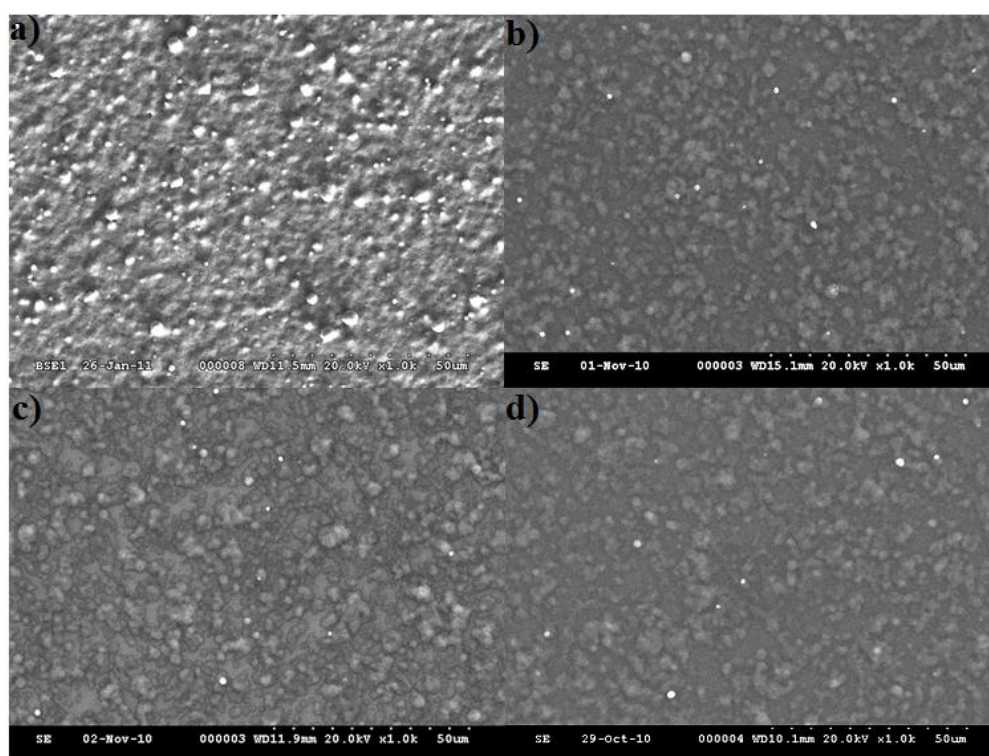


Figura 6.7: Imagens por MEV (x 1k) do filme de CGO nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 min entre cada uma; com T_s 357-250°C (a) após deposição e imagem por *back scattered*; (b) após tratamento térmico a 750°C (c) após tratamento térmico a 800°C (d) após tratamento térmico a 900°C.

De acordo com Muecke *et al.* [124], depósitos irregulares podem acontecer quando a decomposição dos sais precursores estão acontecendo na mesma temperatura da evaporação do solvente. Os mesmos autores também observaram que as gotas ao invés de se espalharem aleatoriamente sobre o substrato, vão se empilhando umas em cima das outras, causando essa diferença na espessura dos filmes [124].

A Figura 6.8 mostra a transversal do filme depositado sobre silício monocristalino e após tratamento térmico a 900°C. Como é possível perceber o filme apresenta-se denso e contínuo.

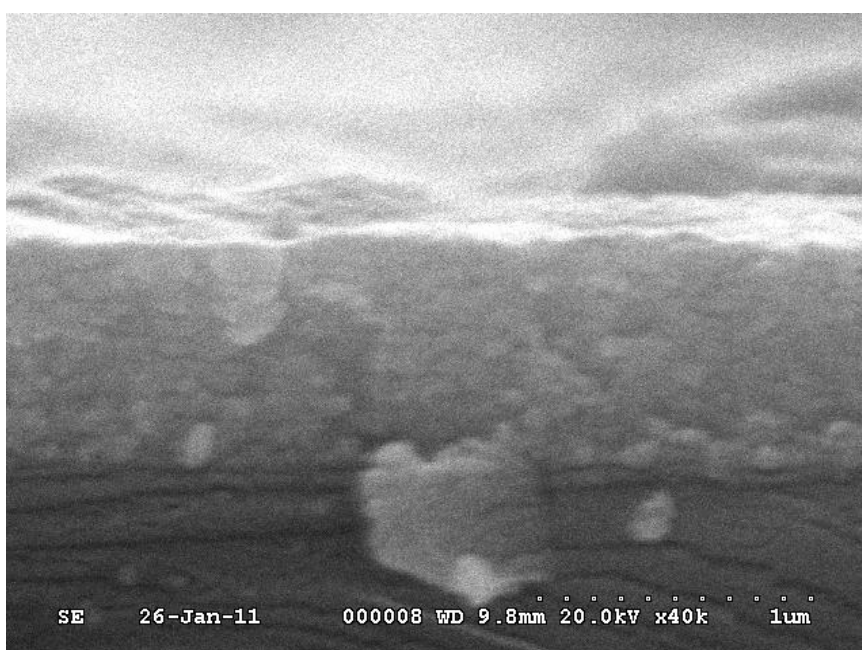


Figura 6.8: Imagem por MEV (x 40k) do corte transversal do filme da Figura 6.7d.

A Figura 6.9 apresenta a difração de raios X (DRX) do filme após a deposição por *spray* pirólise sem qualquer tratamento térmico. O filme apresenta os picos de CGO, indicando que o processo de cristalização ocorre durante a deposição por *spray* pirólise.

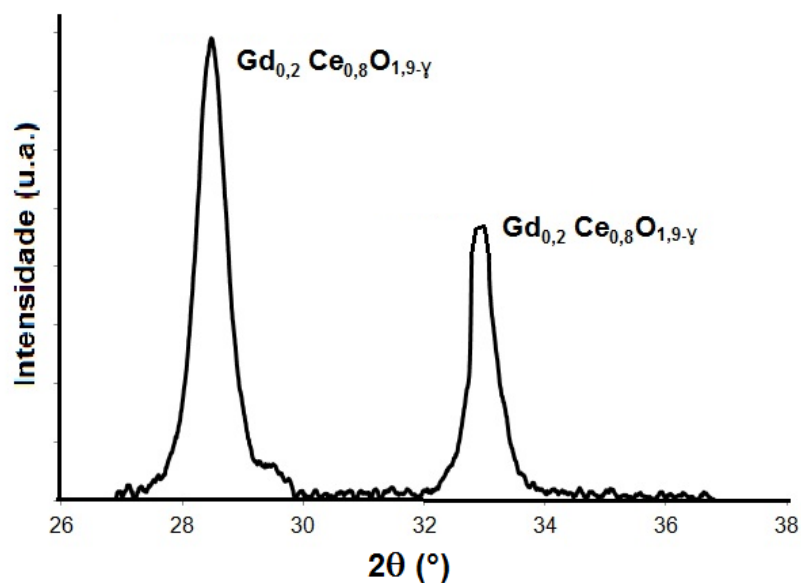
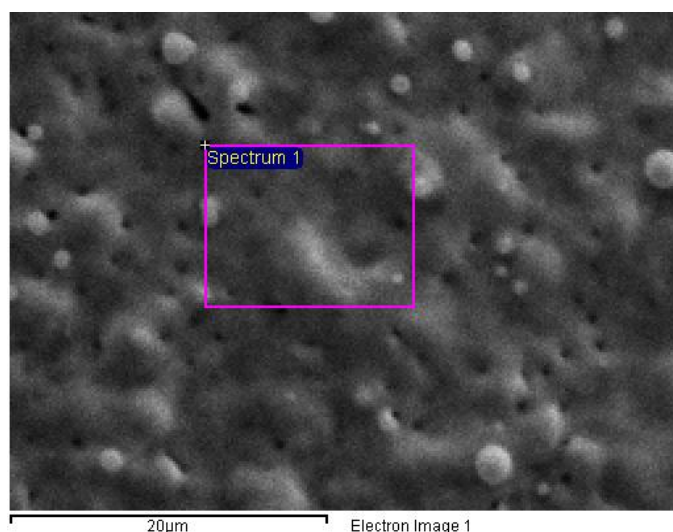


Figura 6.9: Difração de raios X do filme de CGO após deposição sem tratamento térmico posterior nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600°C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 357-250°C.

A Figura 6.10 confirma a composição elementar do filme de céria dopada com gadolínia como depositado em cima do anodo de óxido de níquel e zircônia estabilizada por ítria. Essa análise estima uma composição atômica de 80,33% de Ce para 19,67% de Gd. Os picos sem identificação no espectro de EDS são referentes ao substrato (anodo).



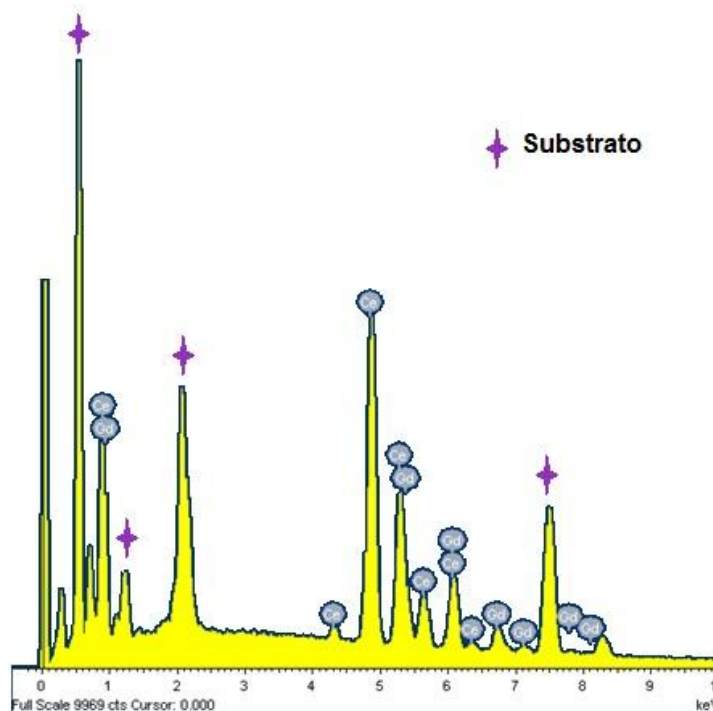


Figura 6.10: Imagem por MEV e EDS do filme de CGO sobre substrato (NiO/YSZ) poroso após deposição por etapas. O filme foi depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 2,5h depositado em 5 etapas de uma hora cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 391-297°C (a) Micrografia de topo com a área onde foi feito EDSX demarcada; (b) EDS.

A Figura 6.11 apresenta o a análise de DRX em uma grande faixa do ângulo 2 θ . Com ela pode-se confirmar que o filme apresenta-se cristalino com a fase cristalina desejada. Também foi possível identificar zircônia estabilizada por ítria e óxido de níquel, ambas as fases provenientes do substrato poroso.

A Figura 6.12 mostra a análise de DRX do pico de CGO com maior intensidade dos filmes de CGO como depositado e após diferentes temperaturas de tratamento térmico. Como é possível verificar, a largura do pico não teve alteração significativa. Esse dado está em concordância com o tamanho de cristalito medido (Figura 6.13).

A literatura tem reportado que materiais nanocristalinos tendem a apresentar uma condutividade iônica maior do que materiais microcristalinos [125, 126]. Isso pode ser atribuído ao fato de que em materiais em nível nanométricos a interface do grão tem alta densidade de defeitos e com isso os átomos têm maior mobilidade.

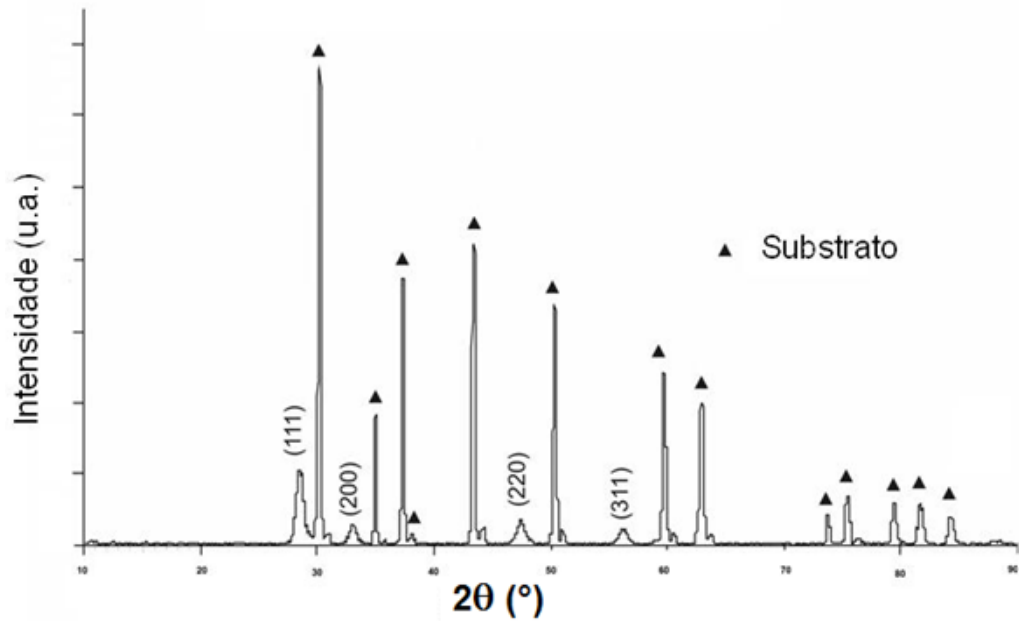


Figura 6.11: Difração de Raios X do filme de CGO ($Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9-\gamma}$) sobre anodo poroso de YSZ/NiO após deposição sem tratamento térmico posterior nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato $600^{\circ}C$; fluxo de líquido $40 mL.h^{-1}$; fluxo de ar $1.7 L.min^{-1}$ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s $357-250^{\circ}C$.

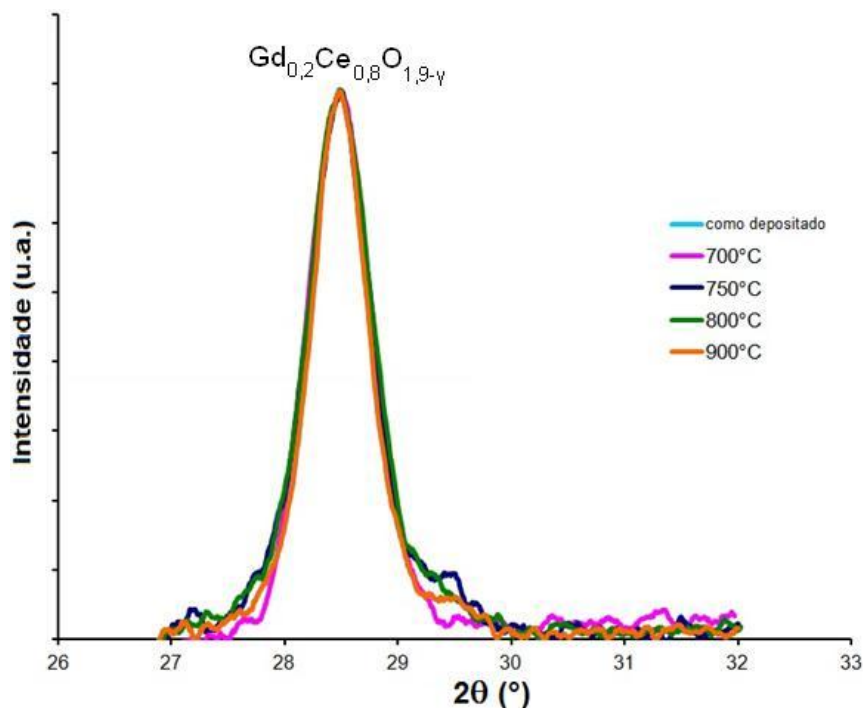


Figura 6.12: Difração de raios X do filme de CGO após vários tratamentos térmicos ($650^{\circ}C$, $700^{\circ}C$, $750^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ e $900^{\circ}C$) e com deposição nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato $600^{\circ}C$; fluxo de líquido $40 m.h^{-1}$; fluxo de ar $1.7 L.min^{-1}$ pelo tempo de 2h depositado em 4 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s $357-250^{\circ}C$.

A Figura 6.13 apresenta a variação do tamanho de cristalito em função da temperatura deposição. Pode-se ver que a média do tamanho de cristalito não variou significativamente. De acordo com Raupp *et al.*, o tamanho de cristalito dentro do filme fino de CGO é limitado principalmente pelo dopante (impurezas), o que não acontece em materiais sem a presença de dopante [107, 127, 128].

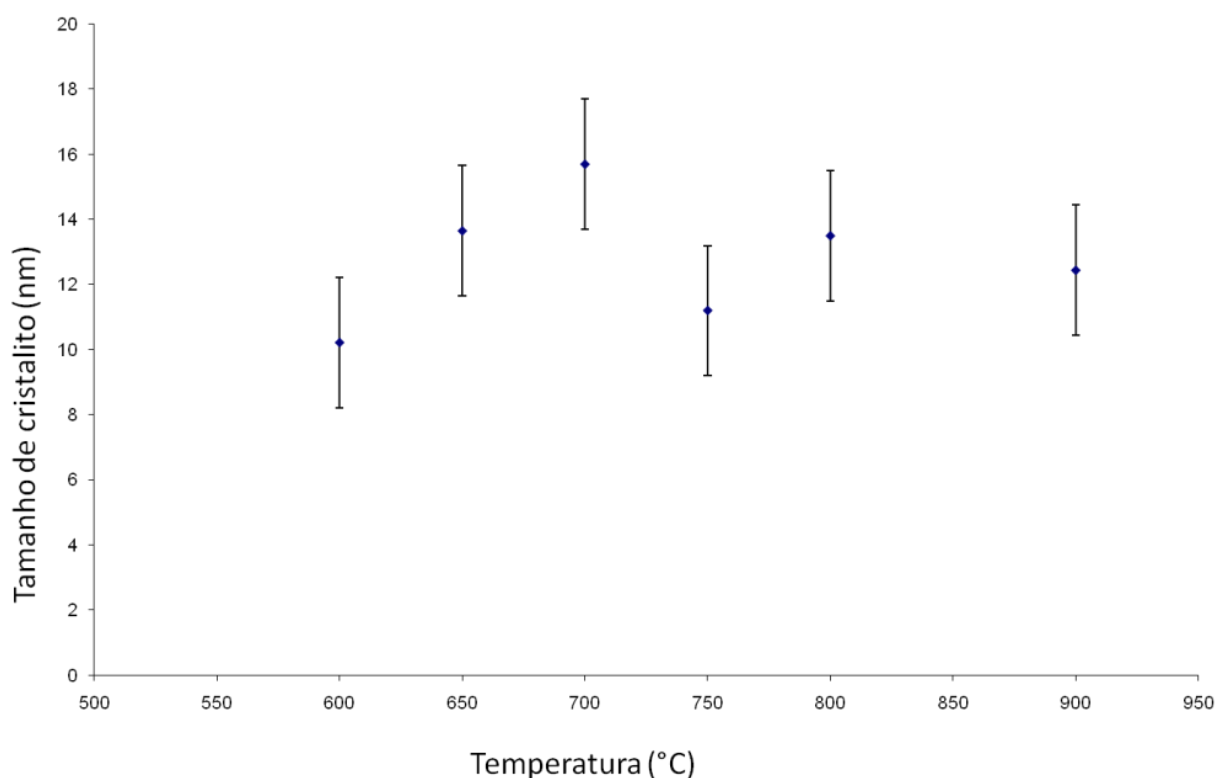


Figura 6.13: Variação da média do tamanho de cristalito em função da temperatura do filme após deposição e após tratamento térmico.

6.1.6 Medida de Resistividade/condutividade pela técnica de van der Pauw

Neste trabalho, a resistividade do eletrólito de CGO foi medida pela técnica de van der Pauw. Nessa técnica um filme denso, contínuo e com a espessura média de 1,24 μ m foi depositado sobre substrato denso e polido de alumina. Nesse caso, é assumido que durante a análise nenhuma carga de carregamento é criada pelo substrato. A atividade do oxigênio $a_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p_o}$ foi aproximada para $\log(a_{O_2}) = -0,68$, com pressão abaixo da pressão atmosférica $p_o = 1 atm$ e p_{O_2} a pressão parcial de oxigênio. Nessa técnica de quatro pontos, a

resistividade R_s do filme de CGO foi calculada através da Equação 6.1, onde a corrente I é aplicada através de uma força galvanostática, e V o potencial medido.

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2} = \frac{\pi V}{I \ln 2} \text{ Equação 6.1}$$

A partir da Equação 6.1, a condutividade do filme foi calculada através da Equação 6.2.

$$\sigma_s = \frac{1}{t_e R_s} \text{ Equação 6.2}$$

O gráfico de condutividade em relação à temperatura é mostrado na Figura 6.14. Através dele pode-se ver o filme obtido nesse estudo apresenta uma condutividade de $0,11 \text{ S.cm}^{-1}$ a temperatura de 800°C . Essa condutividade é maior do que a conseguida por Zhao e Virkar [129] para céria estabilizada por samário obtida por um método convencional (colagem de fita cerâmica) e sinterizando a uma temperatura de 1600°C durante 4h. Nesse trabalho os autores obtiveram para céria dopada com 10% de óxido de samário uma condutividade de $0,07 \text{ S.cm}^{-1}$ a 800°C e uma porosidade de apenas 4,2%. Esses valores mostram que o filme obtido por *spray*-pirólise nesse trabalho se apresenta com uma boa qualidade compatível com os valores obtidos nos processos convencionais que necessitam um tratamento térmico a altas temperaturas.

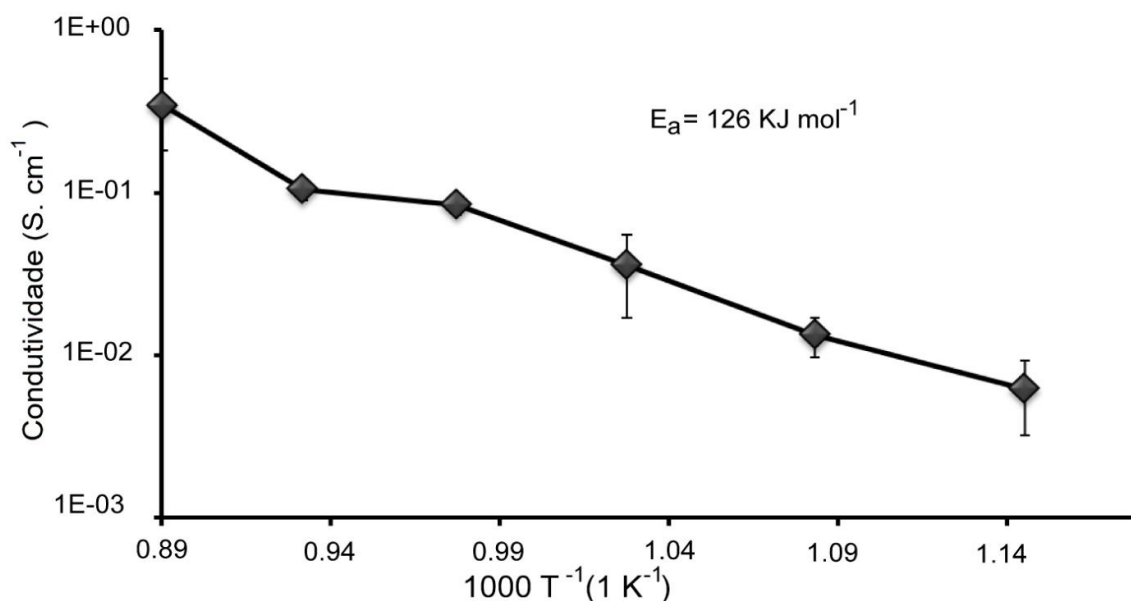


Figura 6.14: Gráfico da condutividade em função $1000/T$ (temperatura em Kelvin) dos filmes de CGO depositado sobre substrato de alumina nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato $600^{\circ}C$; fluxo de líquido $40 mL.h^{-1}$; fluxo de ar $1.7 L.min^{-1}$ pelo tempo de 4h depositado em 8 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s $414-357^{\circ}C$.

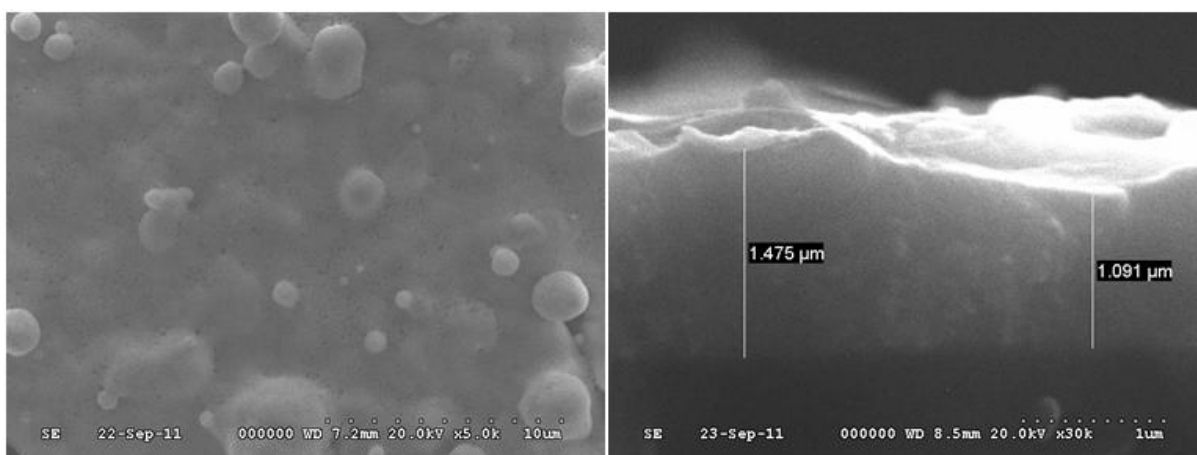


Figura 6.15: Imagens por MEV do filme de CGO sobre substrato de alumina após análise de condutividade por quatro pontos. O filme foi depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato $600^{\circ}C$; fluxo de líquido $40 mL.h^{-1}$; fluxo de ar $1.7 L.min^{-1}$ pelo tempo de 4h depositado em 8 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s $418-281^{\circ}C$.

Através da Figura 6.15 é possível observar que o filme apresenta-se denso e contínuo e sem fissuras e com partículas individualizadas na superfície. A espessura média do filme foi de $1,24\mu m$. A Tabela 6.1 mostra o valor da condutividade do filme produzido nesse

trabalho (Figura 6.14) em comparação com valores encontrados na literatura. A condutividade encontrada nesse trabalho é comparável com a condutividade encontrada na literatura, o que mostra que o filme depositado por *spray*-pirólise tem grande potencial para ser usado como eletrólito de *ITSOFC*. Porém, é importante salientar que nesse trabalho os filmes não foram sinterizados em alta temperatura abrindo a possibilidade de o filme ser usado como eletrólito de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (<800°C) usando aço inoxidável como interconectores.

Tabela 6.1: Comparação da condutividade através de van der Pauw obtida através desse trabalho com as condutividades descritas na literatura.

Material	Temperatura de sinterização (°C)	de Condutividade a 800°C (S.cm ⁻¹)	Referência
CGO	1500	0,07	Zhao e Vikar [129]
CGO	1500	0,12	Jadhav <i>et al.</i> [130]
CGO	1500	0,19	Muthukkumaran <i>et al.</i> [131]
CGO	Não sinterizado	0,11	Este trabalho

6.1.7 Permeabilidade a gás

A Figura 6.16 apresenta a amostra após a análise de permeabilidade. Pode-se perceber que o filme apresenta-se denso e contínuo com algumas partículas agregadas (Figura 6.16a). Através do corte transversal (Figura 6.16b) é possível ver o comportamento do filme em cima do substrato poroso. Através do corte transversal, é possível calcular a média da espessura da amostra que é 700nm.

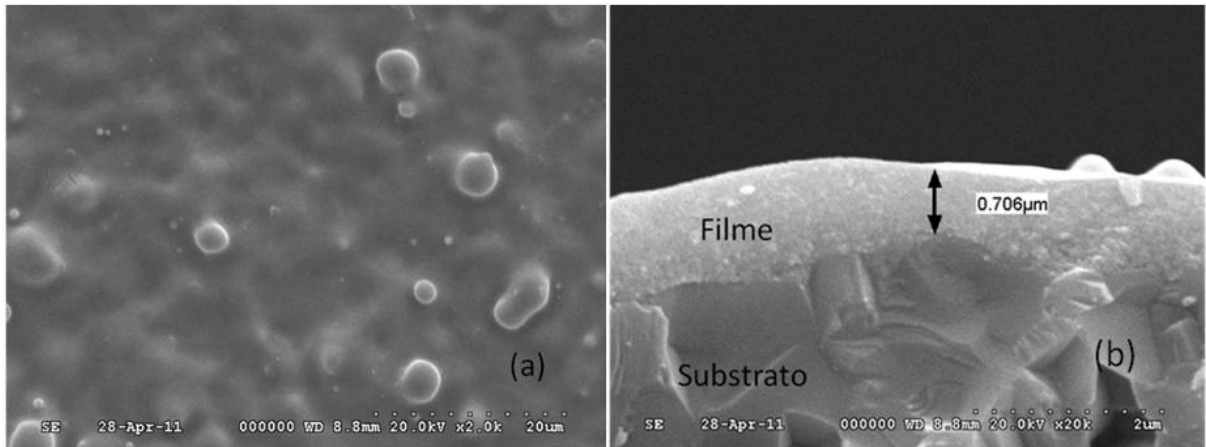


Figura 6.16: Imagem por MEV do filme de CGO sobre substrato (NiO/YSZ) poroso após análise de permeabilidade. O filme foi depositado nos seguintes parâmetros: 50% etanol e 50% butil carbitol como solvente; temperatura inicial do substrato 600C; fluxo de líquido 40 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1.7 L.min⁻¹ pelo tempo de 3h depositado em 6 etapas de 30 minutos cada com um intervalo de 10 minutos entre cada uma; com T_s 380-280°C (a) Micrografia de topo (x 2k); (b) corte transversal (x 20k).

A Figura 6.17 apresenta o comportamento da permeabilidade do filme em relação ao tempo de deposição e diferentes pressões de gás aplicado. Vale a pena ressaltar que para funcionar como um bom eletrólito em uma *SOFC* o eletrólito deve ser impermeável às pressões de 7 e 14 MPa. Essas pressões são determinadas em função da pressão de trabalho usada no funcionamento de uma *SOFC*. Como é possível observar, os filmes depositados durante 3 e 5 horas em etapas (como já foi discutido anteriormente) não são suficientemente espessos para serem impermeáveis. No entanto, quando é aumentado o tempo de deposição para 6,5 horas o filme se torna impermeável para 7 e 14 kPa. Para maiores pressões, constata-se que o filme ainda é permeável ao gás. Isso pode ser um indicativo que o eletrólito não cobriu totalmente todos os poros do eletrodo. Após uma deposição de 10 horas o conjunto eletrodo/eletrólito apresentaram-se impermeáveis até uma pressão de 21MPa. Essa pressão é superior a pressão usada na estação de teste onde o total de pressão dos gases é de 7MPa.

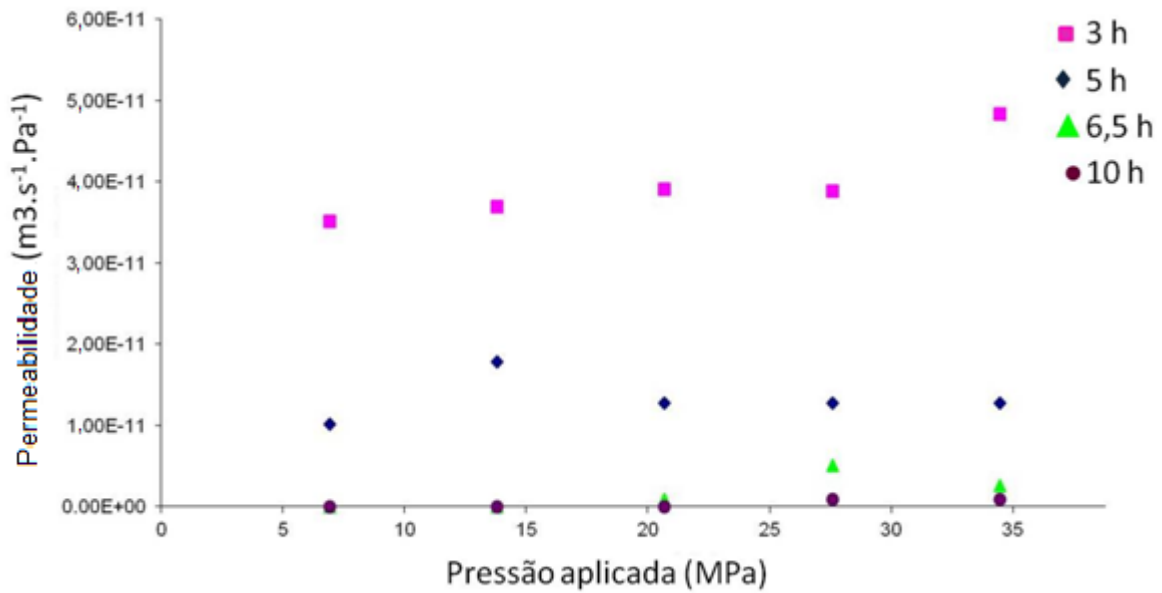


Figura 6.17: Permeabilidade dos filmes de CGO em função do tempo de deposição a diferentes pressões.

Para essa amostra, pode-se dizer que o eletrólito está em boas condições de ser testado em uma célula a combustível de óxido sólido. Para as pressões de 28 e 34MPa, o fluxômetro apontou uma passagem de $0,001 \text{ cm}^3/\text{min}$. Mas nesse caso deve-se considerar que essa medida já está na casa do erro do equipamento.

6.1.8 Condutividade eletroquímica a alta temperatura

Um filme de CGO foi caracterizado eletroquimicamente em alta temperatura. Esse filme foi obtido por sucessivos 5 ciclos de deposição (2 horas cada), seguido de um aquecimento no próprio equipamento de *spray*-pirólise a 900°C (taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e 30 minutos de patamar). Essa é a temperatura na qual o cátodo é sinterizado *in situ* e possibilita o alívio de tensões residuais que são crítica para a integridade do filme. A área total do filme depositado foi de $25 \times 50 \text{ mm}^2$. No entanto, a área da amostra considerada para efeito de cálculo da condutividade elétrica foi de $0,5 \text{ cm}^2$. Essa foi a área coberta pelo cátodo e é a área considerada para fazer os cálculos de *performance*. A Figura 6.18 apresenta uma imagem do filme de CGO após a deposição por 5 sucessivos ciclos de 2 horas. A microestrutura apresenta-se sem fissuras aparentes.

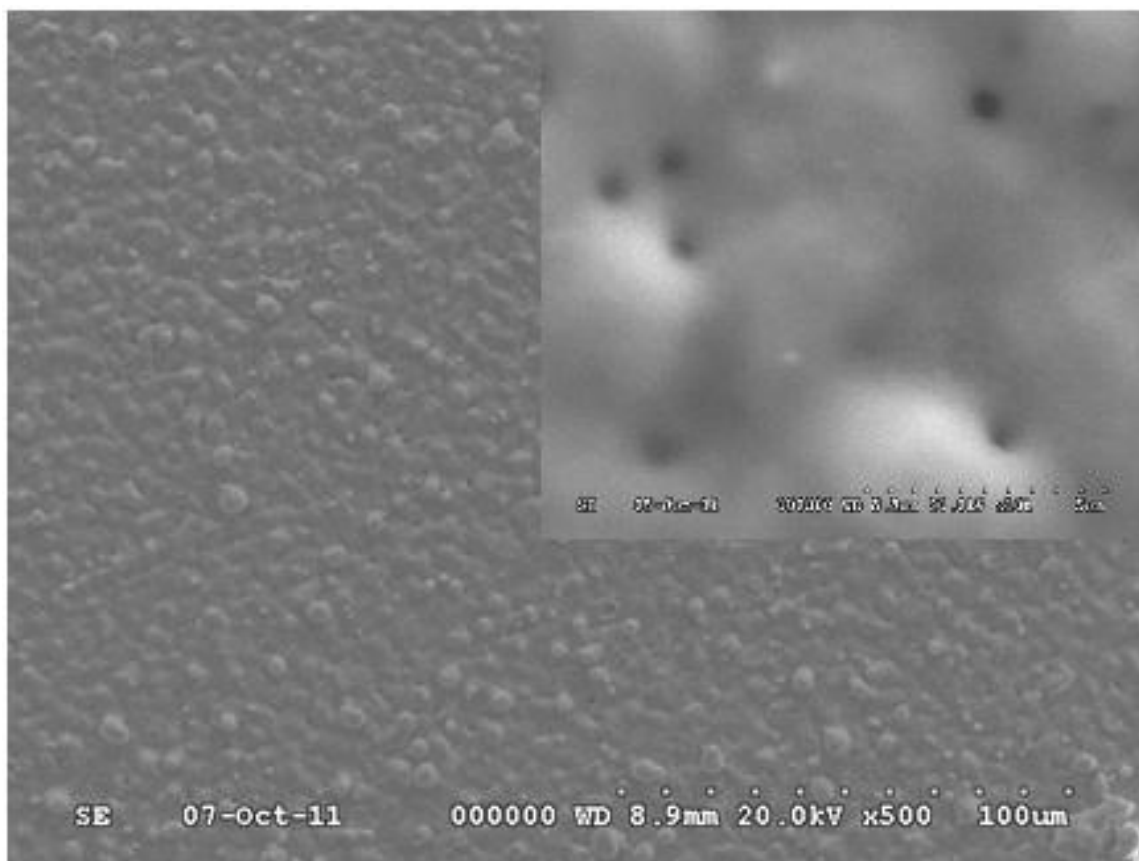


Figura 6.18: Imagem por MEV(x 500 e detalhe x 20k) de topo do eletrólito de CGO depositado em etapas de duas horas cada por um total de 10 horas.

A Figura 6.19 mostra a morfologia do anodo de cermet (57%NiO- 43% YSZ) empregado como substrato para a deposição de filme. O substrato apresenta-se bastante poroso, com tamanho médio dos poros é de 2,34 μ m. Nessas condições, o valor teórico da OCV para eletrólito de GDC é de 0,8V [132].

A Figura 6.20 apresenta a variação da diferença de potencial (ou tensão de circuito aberto – OCV) na célula em função da densidade de corrente elétrica medida, para duas temperaturas diferentes: 600°C e 650°C. A OCV para ambas as temperaturas pode ser considerada insignificante. A OCV é relacionada com a passagem dos gases pelo eletrólito e no caso dos filmes de CGO é também associada à condução elétrica que ocorre devido a redução do Ce^{+4} para o Ce^{+3} . Como o filme é impermeável a gás (Figura 6.20), esse valor menor da OCV do que o teórico indica que há um curto circuito durante o experimento.

Esse indicativo de curto circuito na célula pode ser devido a dois fatores: i) gás passando entre o eletrólito ou ii) condução eletrônica. Como o eletrólito foi testado com vazamento de gases, é suposto que isso seja devido à condução eletrônica do cério. Essa

condução interfere negativamente na célula. De acordo com Ding *et al.*, eletrólitos de CGO com espessura menor do que $10\mu\text{m}$, independente da técnica de processamento, tem um fluxo eletrônico bastante acentuado e que isso faz com que a OCV caia. Segundo esses autores, enquanto que um eletrólito de CGO com espessura de $10\mu\text{m}$ tem um fluxo de 1 elétron por miliamper por centímetro quadrado, para um eletrólito de $2\mu\text{m}$ de espessura, esse fluxo cresce para 13 elétrons por miliamper por centímetro quadrado [133].

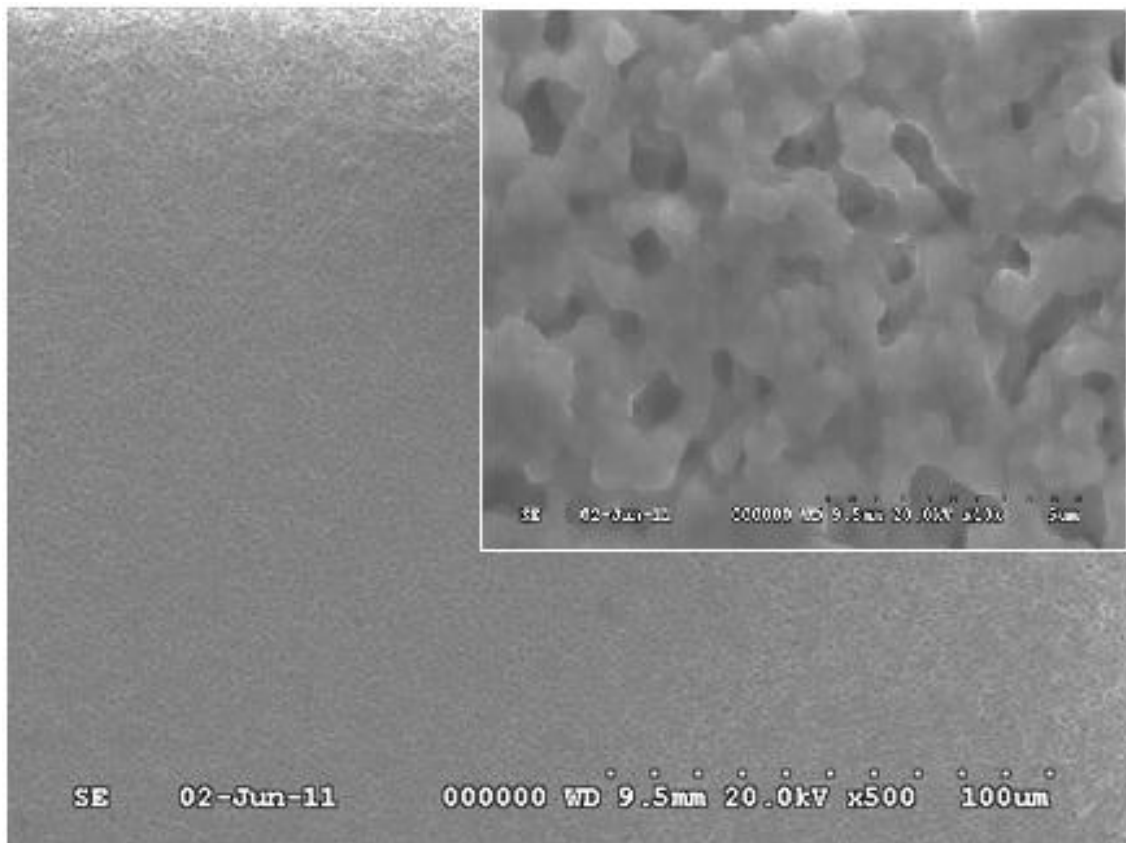


Figura 6.19: Imagem por MEV (x 500 e detalhe x20K) do anodo sem filme depositado.

A Figura 6.21 apresenta a variação da densidade de potência em função da densidade de corrente obtidas no mesmo experimento para as temperaturas de 600°C e 650°C . Como pode ser visto, a célula alcançou um máximo de densidade de potência de $270\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 650°C . Esse valor não é muito expressivo quando comparado com filmes que são sinterizados em alta temperatura. De fato, Ding *et al.*[133] obtiveram uma densidade de potência de $800\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para um eletrólito de $4\mu\text{m}$. No entanto, esses pesquisadores trataram termicamente a célula a 1300°C por 5h (o que impossibilita o uso de suporte metálico).

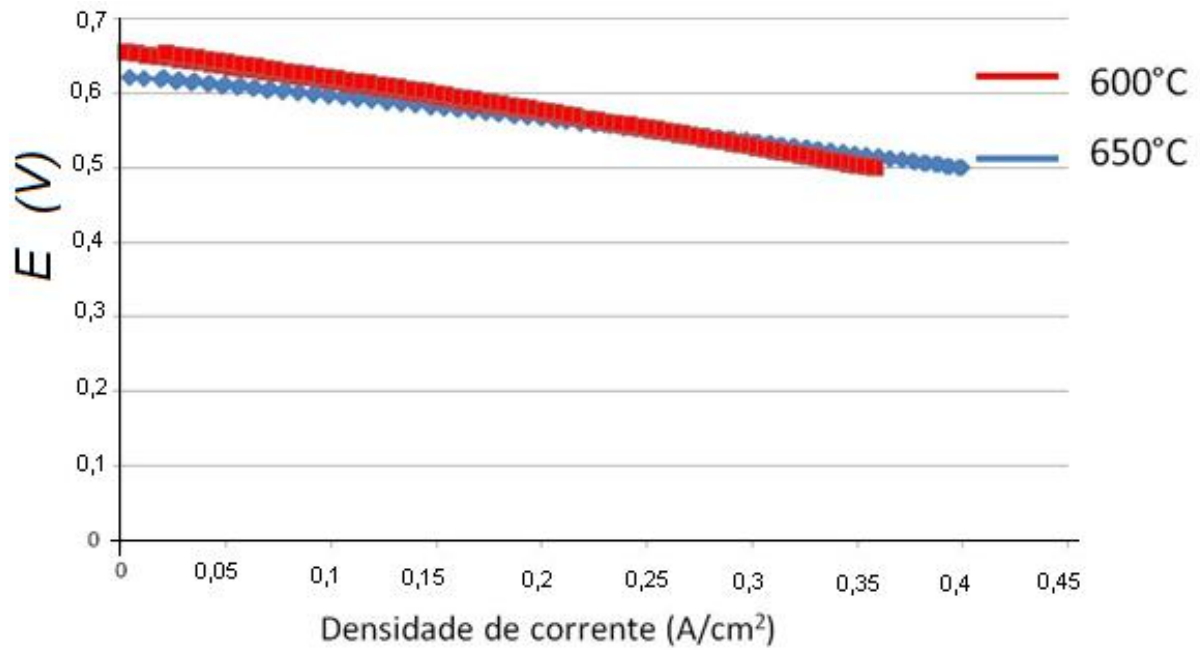


Figura 6.20: Variação da diferença de potencial na célula em função da densidade de corrente da célula. Eletrólito: filme de CGO obtido por *spray*-pirólise por sucessivas deposições.

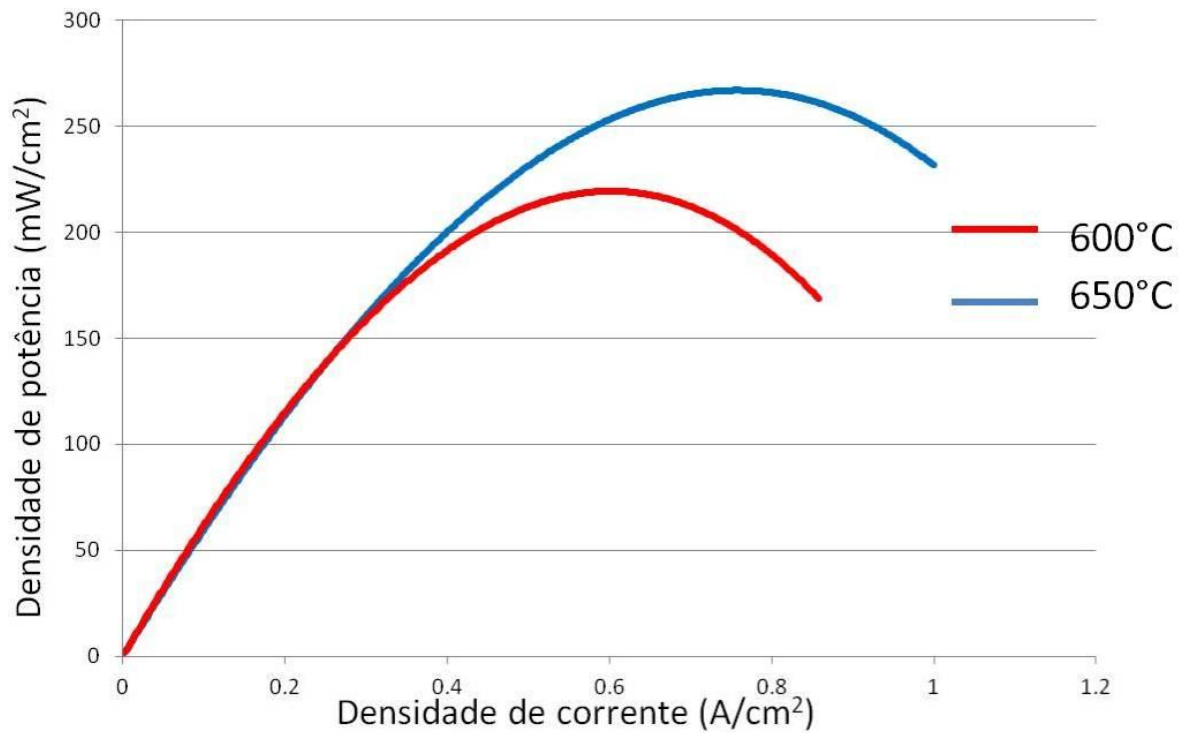


Figura 6.21: Variação da densidade de potência em função da densidade de corrente.

Para células em que é viável a utilização de suporte metálico, como é o caso das células aqui investigada, os valores aqui obtidos podem ser considerados interessantes. Por exemplo, são bastante superiores aos obtidos por Lin *et al.* [134] de 41 e 90 mW.cm^{-2} para as temperaturas de 600°C e 700°C, empregando um eletrólito de céria dopada com 10-20% de samária pela técnica de sol-gel e com 500 nm de espessura.

A Figura 6.22 mostra a seção transversal da amostra após o teste de condutividade eletroquímica. Como é possível notar, o filme não é homogêneo na espessura, podendo variar mais de um micrômetro (ver Figura 6.22b). Esse desnivelamento pode ser negativo para a amostra pelo fato de onde o filme for mais fino, haverá maior condutividade elétrica. Ding *et al.* [133] mostraram que o desempenho da célula cai drasticamente (800mW.cm^{-2} para 84mW.cm^{-2}) para os filmes de CGO quando a espessura diminui de $4\mu\text{m}$ para $1\mu\text{m}$ respectivamente. Mas ao mesmo tempo é possível notar que o filme tem uma interface com o anodo bem definida e contínua o que ajuda na condução iônica da célula. Acima da temperatura de 650°C, a OCV da célula caiu drasticamente. Constatou-se após o teste que o substrato estava rompido (Figura 6.23). Esse rompimento pode ter sido causado pela inserção de tensões devido a redução do anodo e aos diferentes coeficientes de expansão dos materiais usados na célula.

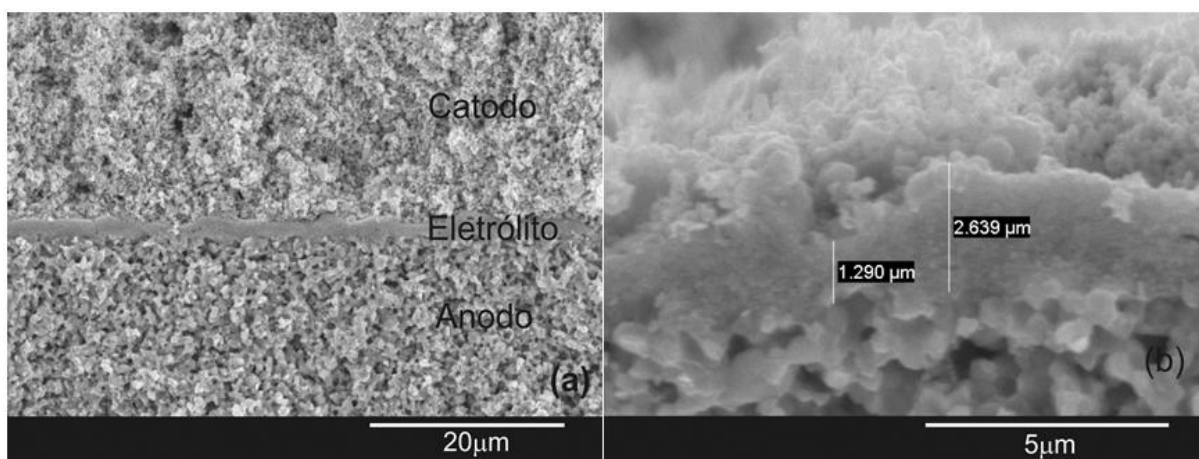


Figura 6.22: Filme de CGO depositado por *spray*-pirólise (ciclos sucessivos – total: 10 horas): imagens por MEV da seção transversal (a) do conjunto catodo-eletrólito-anodo após o teste de condutividade eletroquímica. b) determinação da espessura do eletrólito em duas regiões adjacentes.

Para efeito de comparação, um segundo experimento para a determinação da condutividade eletroquímica a alta temperatura foi realizado com um filme de CGO

depositado em etapas de duas horas e meia cada por um total de 25 horas. Novamente, após cada 2 horas e meia o substrato com o filme foi aquecido de 600°C para 900°C durante 30 minutos com a taxa de aquecimento de 5°C/min com o intuito de prevenir fissuras no eletrólito durante a sinterização do cátodo.



Figura 6.23: Detalhe do rompimento do anodo após o teste eletroquímico a temperaturas superiores a 650°C.

A Figura 6.24 apresenta a variação da diferença de potencial (ou tensão de circuito aberto – OCV) na célula em função da densidade de corrente elétrica medida, para três temperaturas diferentes: 600°C, 650°C e 700°C. Os valores de OCV medidos apresentaram-se mais elevados para as temperaturas de 600 e 650°C (Figura 6.24) em comparação com o eletrólito depositado por 10 horas (Figura 6.20). Porém, os valores de OCV foram menores do que a OCV teórica, indicando que haveria condutividade eletrônica interferindo na célula.

A Figura 6.25 apresenta a variação da densidade de potência em função da densidade de corrente do filme de CGO depositado por 25 horas. Os valores obtidos indicam para a célula com o filme depositado por 25 horas uma densidade de potência da célula de

$450\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (extrapolando atingiria $510\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), portanto bastante superior a $270\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtidos para a célula depositada por 10 horas.

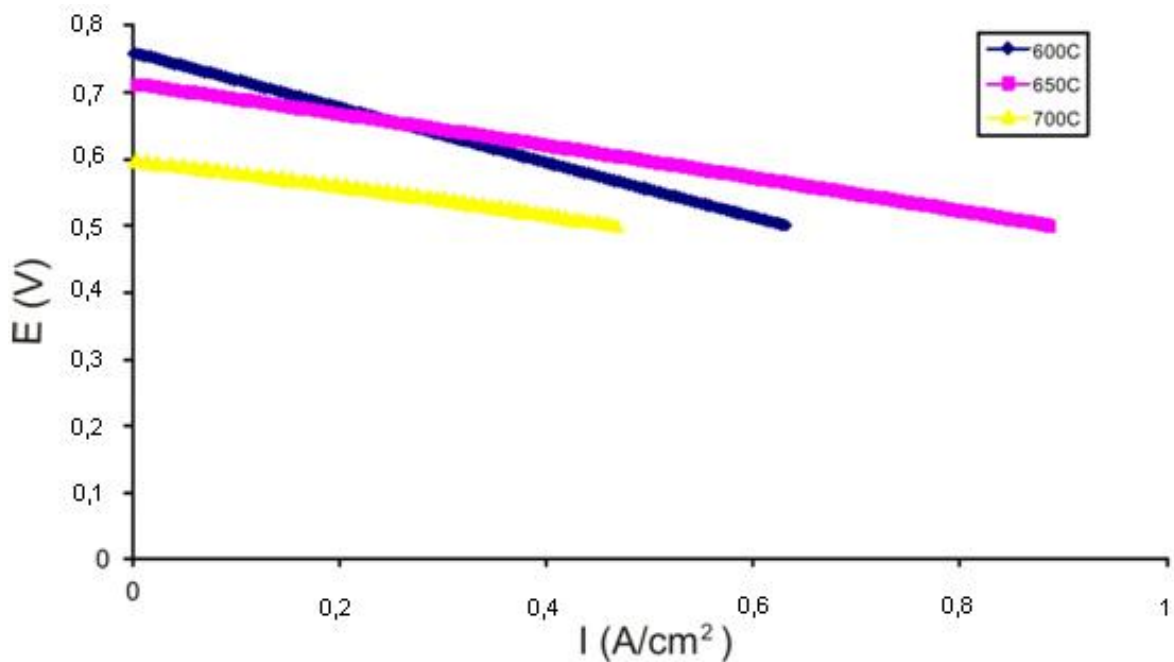


Figura 6.24: Variação da voltagem da célula em 600, 650 e 700°C em função da densidade de corrente do filme de CGO depositado por 25 horas.

A Figura 6.26 apresenta imagens por MEV da seção transversal do conjunto catodo-eletrólito-anodo após o teste de condutividade eletroquímica e a determinação da espessura do filme de CGO depositado por *spray*-pirólise (ciclos sucessivos – total: 25 horas) em duas regiões adjacentes. A espessura média do filme é estimada em $3,5\mu\text{m}$, aquém do esperado, considerando o tempo de deposição. Assim, constata-se uma perda da eficiência na deposição do filme, comparando-se com a espessura do filme obtido por deposição com tempo total de 10 horas

Pela Figura 6.26, constata-se ainda que o filme não é homogêneo na espessura, mas a diferença entre a camada mais espessa e menos espessa (por volta de $0,5\mu\text{m}$) é menor do que no filme depositado durante 10 horas.

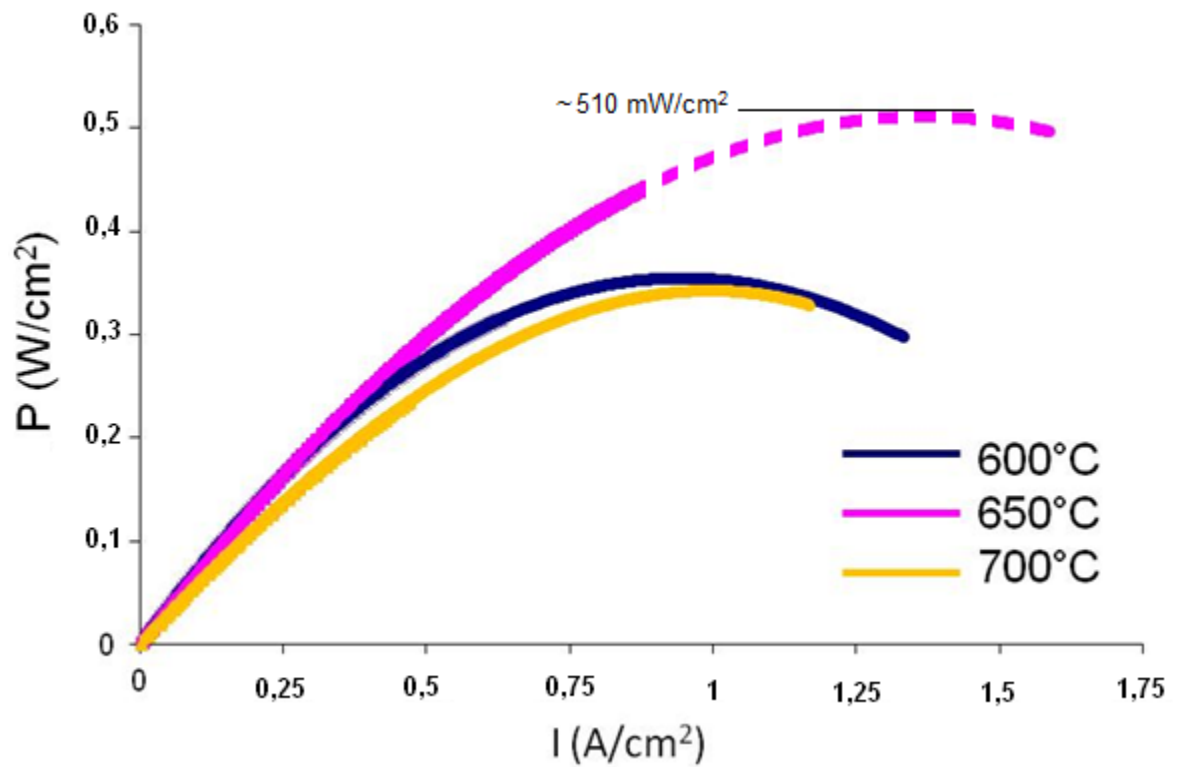


Figura 6.25: Variação da densidade de potência em função da densidade de corrente do filme de CGO depositado por 25 horas.

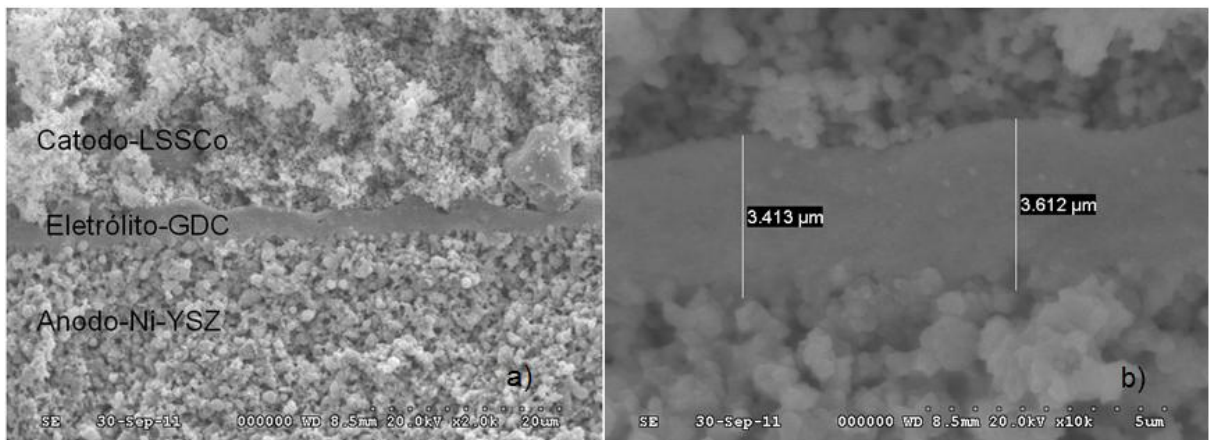


Figura 6.26: Filme de CGO depositado por *spray*-pirólise (ciclos sucessivos – total: 25 horas): imagens por MEV da seção transversal (a) do conjunto catodo-eletrólito-anodo após o teste de condutividade eletroquímica. b) determinação da espessura do eletrólito em duas regiões adjacentes.

6.2 *Eletrólito: CGO sobre óxido de zircônio depositado por spray-pirólise*

6.2.1 Obtenção do filme de óxido de zircônio por *spray*-pirólise

6.2.1.1 Influência do fluxo de ar

O volume de ar usado para aspergir o filme tem uma grande influência na temperatura do substrato. Como se pode observar durante o experimento (legenda da Figura 6.27), quanto menor o fluxo de ar, maior é a temperatura média durante a deposição. Como é bem conhecido na literatura, a temperatura de deposição é um dos parâmetros mais importante na técnica de *spray*-pirólise e influencia diretamente na morfologia do filme [61,63].

Quando foi diminuído o fluxo de ar, a temperatura e o tamanho das gotas formadas aumentaram, como sugere a imagem da Figura 6.28. Como é visto na Figura 6.27a, a morfologia do filme depositado é visivelmente porosa, indicando que a influência da temperatura é superior à influência do tamanho de gota.

Ao comparar-se a Figura 6.28a com a Figura 6.28b é possível inferir que um fluxo menor de gás aumenta o tamanho das gotas, mas ao mesmo tempo aumenta também a quantidade de partículas. Gotas formadas usando um fluxo de ar de $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ têm um tamanho médio de $16\mu\text{m}$, enquanto que gotas formadas com um fluxo de ar de $0,75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ têm um tamanho médio de $22\mu\text{m}$.

Ao analisar-se a Figura 6.27b, pode-se ver poros e partículas individualizadas. Esses poros podem ser originados pelos gases formados durante as reações de decomposição no intervalo entre 200 e 400°C . É bem provável que esses gases tenham ficado retidos até que uma nova camada seja formada, causando rupturas no filme na sua saída forçada.

A Figura 6.29 compara as gotas que atingiram o substrato, formado pelos filmes de CGO (Figura 6.30a) ou YSZ (Figura 6.30b) previamente depositados. Como se pode observar, as gotas formadoras dos filmes de céria são menores, dispersas por toda a extensão do filme. Já as gotas depositadas no filme de zircônia apresentam-se em formato de anel. Perednis observou que gotas menores do que $10\mu\text{m}$ eram rapidamente evaporadas e não chegaram até o substrato [87]. Nesse trabalho, notou-se que as gotas dos precursores do filme de YSZ que permaneceram na superfície do substrato têm tamanho maior que $10\mu\text{m}$. Já as gotas formadoras dos filmes de CGO têm um tamanho menor do que $10\mu\text{m}$ e não tiveram a

formação dos anéis como visto nas gotas de YSZ. É notado também nas Figura 6.28a e 6.28b que quanto maior a gota, mais pronunciado é essa formação de anel.

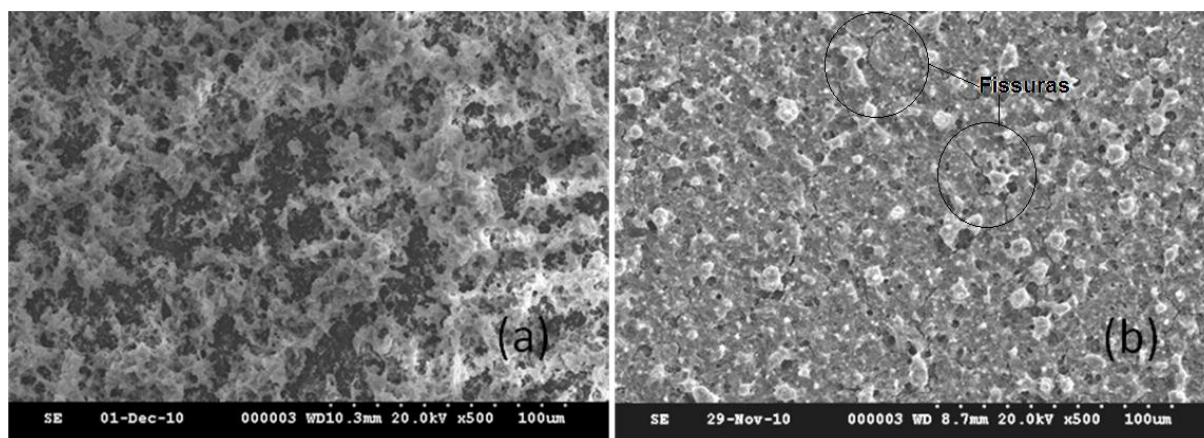


Figura 6.27: Imagens por MEV (x500) dos filmes de YSZ depositados nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,1M; 50% butil carbitol 50% etanol como solvente; fluxo de líquido 10 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 40 minutos. (a) fluxo de ar de 0,75 L.min⁻¹ e *T_s* 460-377°C; (b) fluxo de ar 1,7 L.min⁻¹ e *T_s* 304-230°C.

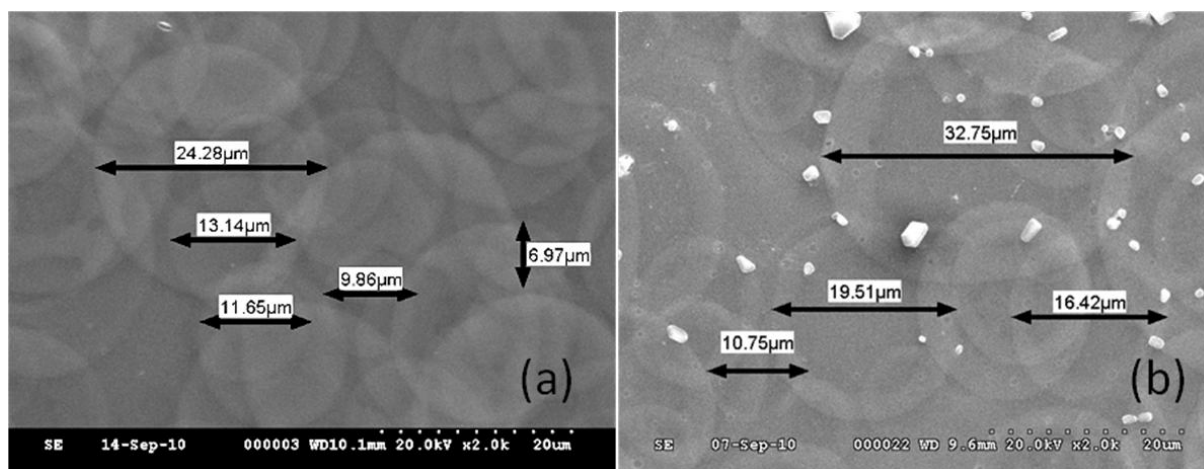


Figura 6.28: Imagens por MEV (x 2k) das gotas formadas usando butil carbitol e etanol na proporção 1:1 com os seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores na concentração total dos sais de 0,1M; temperatura inicial 400°C; fluxo de líquido de 10 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 30 segundos; (a) fluxo de ar de 1,7 L.min⁻¹ e (b) fluxo de ar de 0,75 L.min⁻¹.

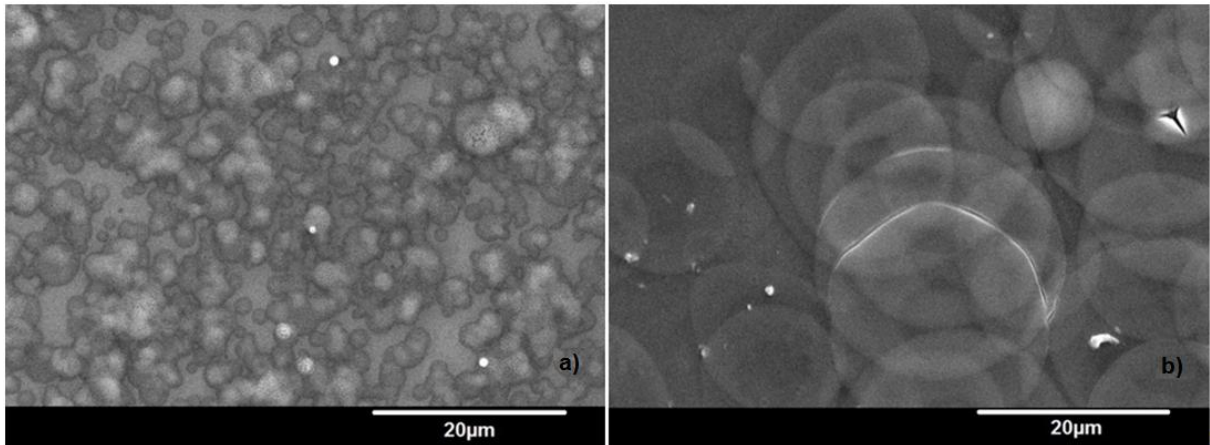


Figura 6.29: Imagens por MEV das gotas formadas pelo *spray*-pirólise com os seguintes parâmetros: temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido de 40 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 30 segundos; fluxo de ar de 1,7 L.min⁻¹; concentração total da solução de 0,025M (a) usando nitrato de cério e amônio e acelitacetonato de gadolínio como sais precursores; (b) usando oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio como sais precursores.

A Figura 6.30 compara o valor médio dos diâmetros de gota para os filmes de CGO e YSZ medidos através das figuras de MEV, pela qual se constata que o tamanho médio das gotas dos filmes de YSZ é por volta de três vezes maior do que o tamanho médio das gotas que formaram os filmes de CGO.

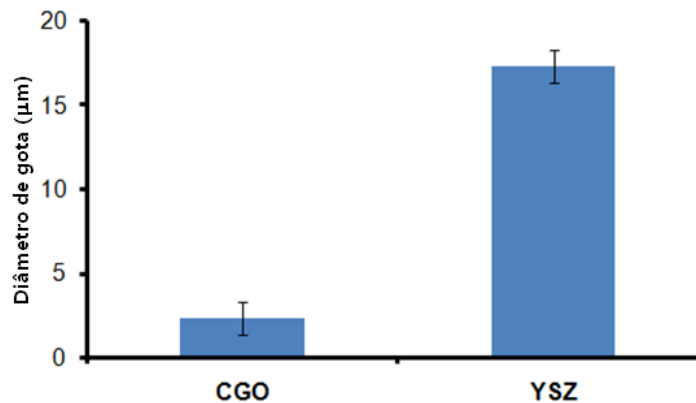


Figura 6.30: Gráfico com os seguintes parâmetros: temperatura inicial 600°C; fluxo de líquido de 40 mL.h⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 60 mm; tempo de deposição 30 segundos; fluxo de ar de 1,7 L.min⁻¹; concentração total da solução de 0,025M (a) usando nitrato de cério e amônio e acelitacetonato de gadolínio como sais precursores; (b) usando oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio como sais precursores.

6.2.2 Influência da temperatura, do tipo de solventes e do tipo de substrato

Filmes foram depositados usando diferentes substratos (vidro, anodo NiO-YSZ polido e anodo NiO-YSZ poroso), a diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 600°C), com diferentes solventes (água, butil carbitol, glicerina) para a avaliação da deposição por *spray*-pirólise de uma solução de 0,025M de oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio.

A Figura 6.31 imagens por MEV dos filmes obtidos com diferentes combinações de substratos e solventes, depositados com a temperatura a 400°C. Como se pode constatar, todos os filmes apresentaram-se fissurados. Alguns filmes (notoriamente Figura 6.32c e 6.32f) apresentaram também furos na superfície, provavelmente ocasionados pela evolução de fase gasosa da decomposição do filme, considerando que a maior parte da decomposição está acontecendo na superfície do substrato e não durante o percurso percorrido pela gota entre o aspersor e o substrato.

A Figura 6.32 imagens por MEV dos filmes obtidos com diferentes combinações de substratos e solventes, depositados com a temperatura a 500°C. Pode-se ver que o filme depositado com água é aderente ao vidro e apresenta-se altamente poroso. A água, por sua alta tensão superficial, produz gotas maiores, se comparadas com as de outros solventes – com tensões superficiais menores (ver Tabela 5.1), o que provavelmente ajuda o solvente presente na gota não evaporar totalmente durante o percurso entre o aspersor e o substrato além de propiciar uma melhor adesão ao substrato. Provavelmente, existe ainda uma influência do efeito de Leidenfrost, segundo o qual as gotas podem formar uma camada fina de vapor em volta do líquido e assim ajudar a essa gota a sobreviver por um tempo maior antes de evaporar [135]. Esse comportamento sugere que as gotas secam no formato de anel, e assim o filme depositado fica poroso. Ao mesmo tempo em cima do substrato poroso como a superfície não é lisa como o vidro, isso pode instabilizar a formação da gota e o efeito Leidenfrost pode não ocorrer.

A *spray*-pirólise com butil carbitol resultou em depósitos descontínuos e não aderentes aos substratos (Figura 6.32d, Figura 6.32e e Figura 6.32f). No entanto, os filmes depositados usando glicerina como solvente (Figura 6.32 g, h, i) apresentaram-se denso em todos os substratos. Deve-se considerar que o fluxo de líquido é menor devido à alta viscosidade do solvente.

A Figura 6.33 mostra os filmes depositados com o forno aquecido a 600°C. Pode-se ver que as gotas usando água como solvente não permaneceram sobre o substrato

poroso. No filme sobre substrato de vidro, pode-se ver o contorno das gotas (formato em forma de anel) e uma fina camada de filme (Figura 6.33b). Já as gotas provenientes da solução usando butil carbitol como solvente (Figura 6.33d, e, 6.34f) não promoveram a formação do filme, já que somente algumas partículas foram depositadas em cima do substrato. No entanto, a deposição usando glicerina como solvente (Figura 6.33 g, h, i) levou à formação de um filme denso sobre os substratos.

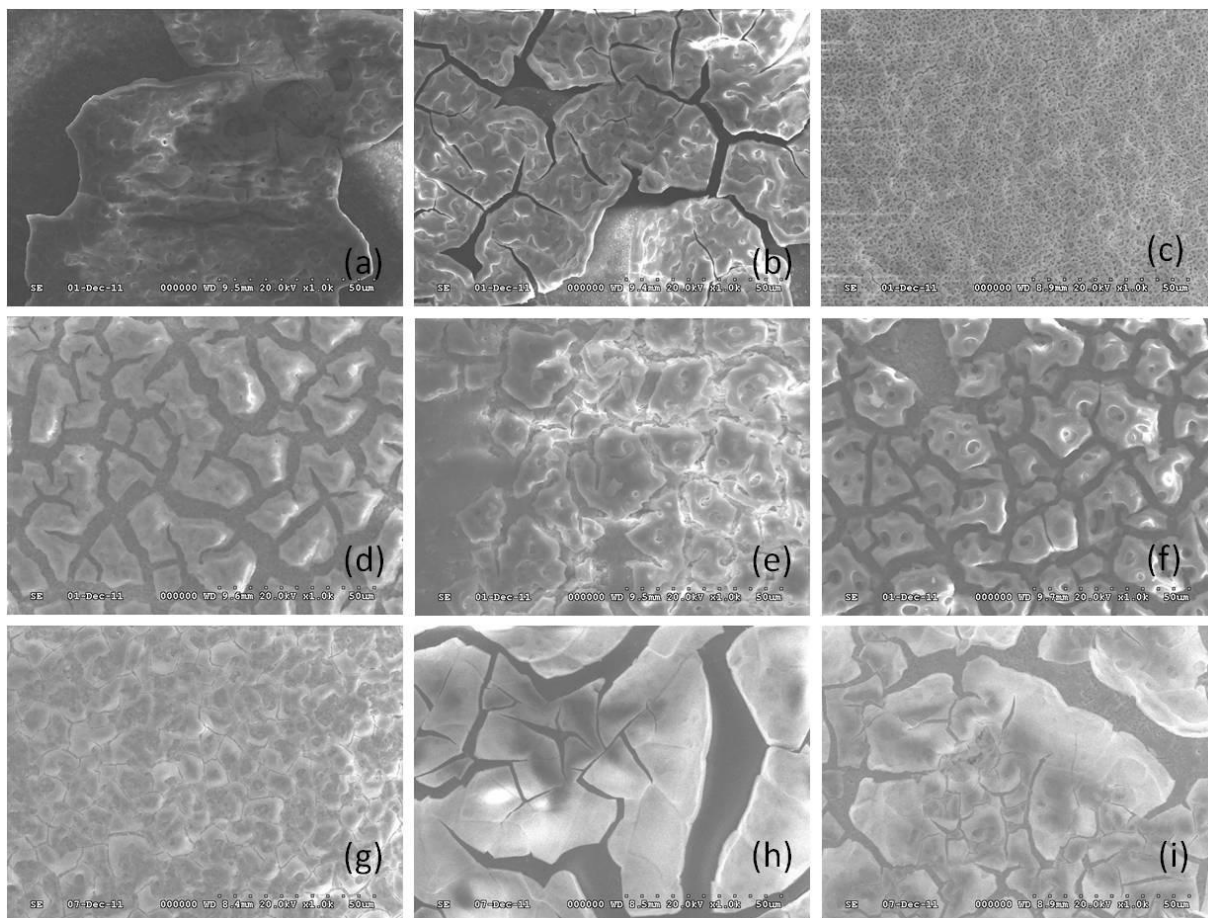


Figura 6.31: Micrografia por MEV (aumento de 1000x) dos filmes depositado com o forno aquecido a 400°C nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,025M; fluxo de líquido 20 mL.h⁻¹ com exceção da solução de glicerina que a bomba de infusão conseguiu colocar no máximo 12 mL.h⁻¹ devido a viscosidade da solução; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 10 minutos e T_s 277-225°C: (a) água como solvente e substrato poroso; (b) água e vidro como substrato; (c) água e anodo polido como substrato; (d) butil carbitol e anodo como substrato; (e) butil carbitol e vidro como substrato; (f) butil carbitol e anodo polido como substrato; (g) glicerina e anodo como substrato; (h) glicerina e vidro como substrato; (i) glicerina e anodo polido como substrato.

Comparando esses resultados com base nos dados dos solventes utilizados (ver Tabela 5.1), pode-se inferir uma influência do ponto de ebulição dos solventes, assim como de sua tensão superficial e viscosidade da solução na deposição por *spray*-pirólise dos filmes de YSZ.

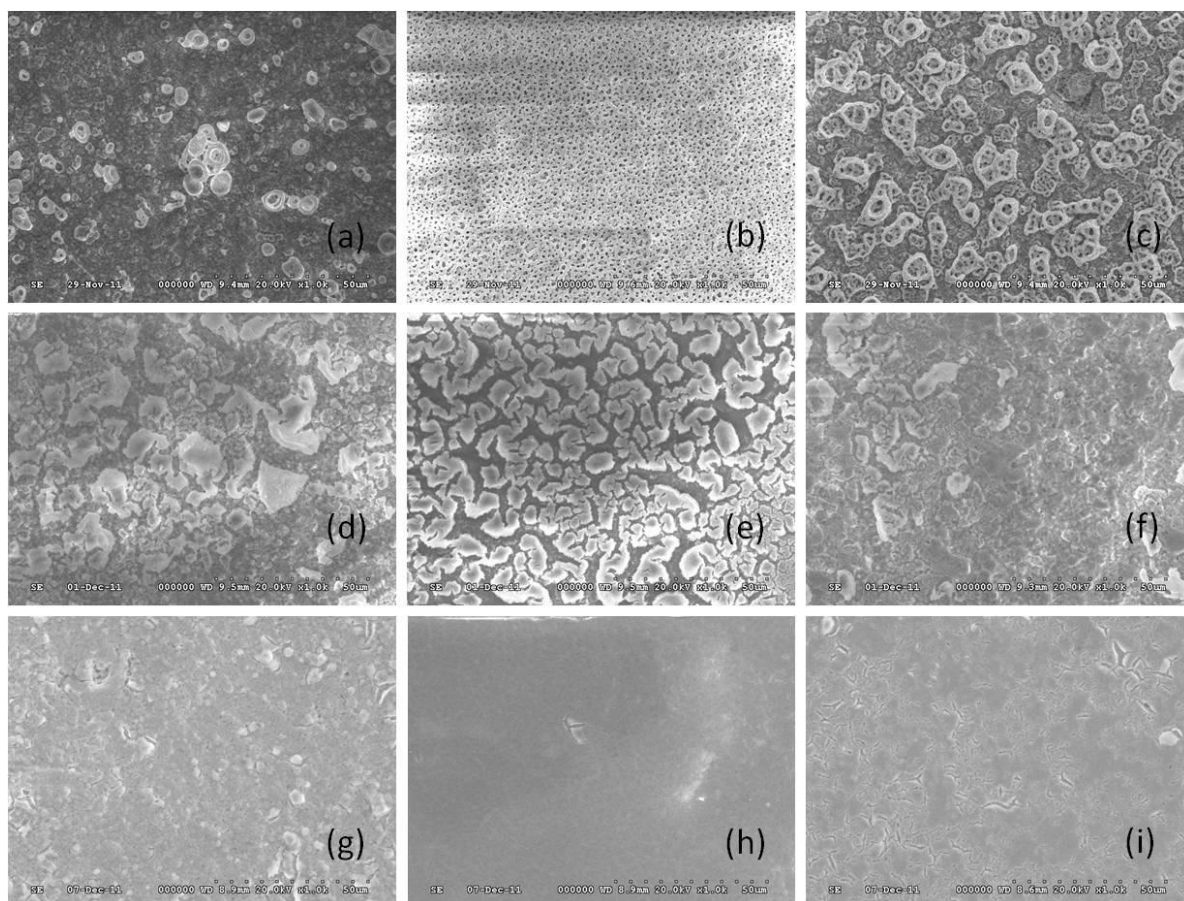


Figura 6.32: Micrografia por MEV (aumento de 1000x) dos filmes depositado como o forno aquecido a 500°C nos seguintes parâmetros: oxo-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usado como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,025M; fluxo de líquido 20 mL.h⁻¹ com exceção da solução de glicerina que a bomba de infusão conseguiu colocar no máximo 12 mL.h⁻¹ devido a viscosidade da solução; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 10 minutos e T_s 319-269°C: (a) água como solvente e substrato poroso; (b) água e vidro como substrato; (c) água e anodo polido como substrato; (d) butil carbitol e anodo como substrato; (e) butil carbitol e vidro como substrato; (f) butil carbitol e anodo polido como substrato; (g) glicerina e anodo como substrato; (h) glicerina e vidro como substrato; (i) glicerina e anodo polido como substrato.

A Figura 6.34 mostra o corte transversal dos filmes depositados com glicerina a 500°C e 600°C. Como é possível perceber, o filme depositado a 600°C é razoavelmente mais fino do que o filme depositado a 500°C. Isso permite inferir que quando a temperatura é

aumentada, menor é a quantidade de material que alcança o substrato. Pode-se constatar também que o filme é contínuo, embora existam algumas descontinuidades entre o filme e o substrato, o que indicariam uma menor aderência do filme ao substrato. Isso é indesejável, principalmente para a condução iônica.

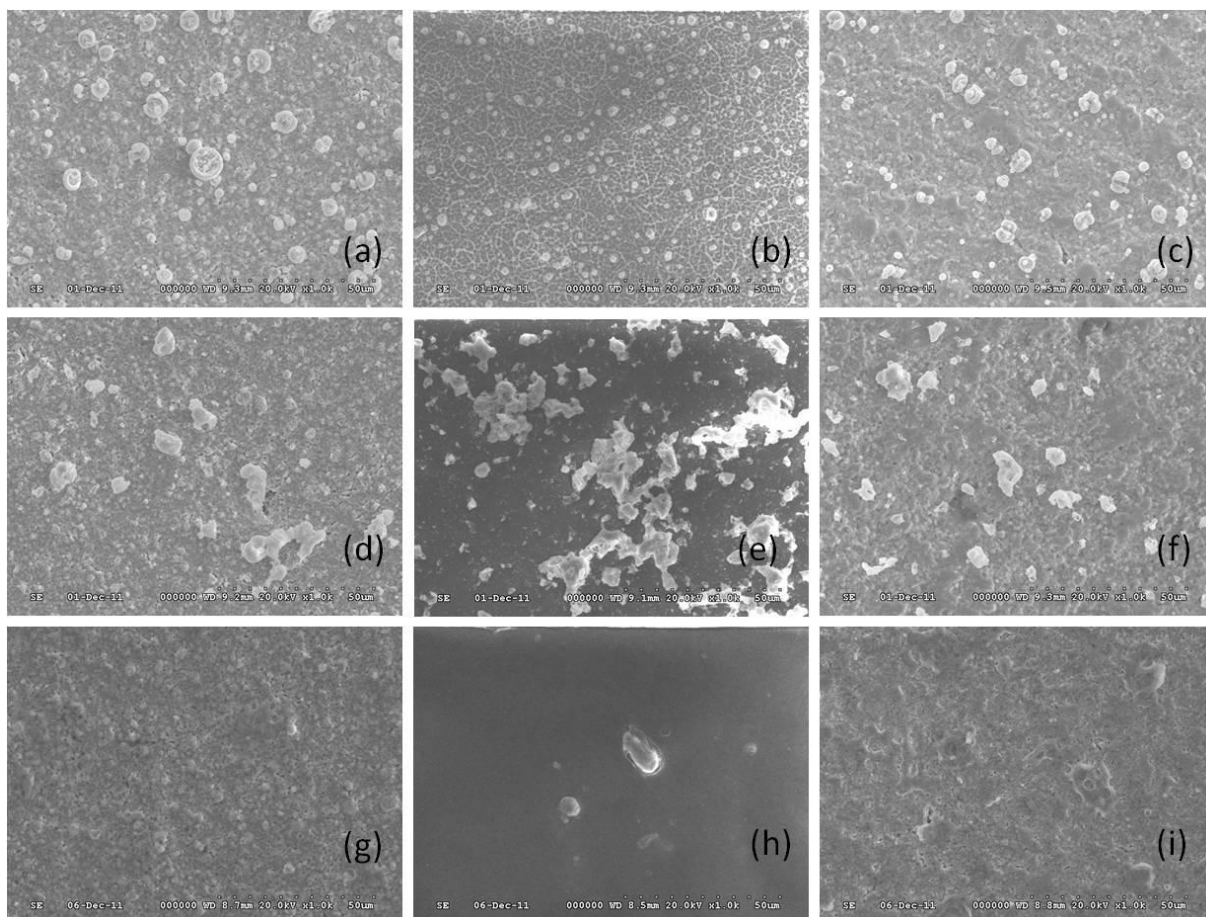


Figura 6.33: Imagens por MEV (aumento de 1000x) dos filmes depositado como o forno aquecido a 600°C nos seguintes parâmetros: oxi-cloreto de zircônio e nitrato de ítrio usado como sais precursores; concentração total dos sais precursores 0,025M; fluxo de líquido 20 mL.h⁻¹ com exceção da solução de glicerina que a bomba de infusão conseguiu colocar no máximo 12 mL.h⁻¹ devido a viscosidade da solução; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 10 minutos e T_s 362-324°C: (a) água como solvente e substrato poroso; (b) água e vidro como substrato; (c) água e anodo polido como substrato; (d) butil carbitol e anodo como substrato; (e) butil carbitol e vidro como substrato; (f) butil carbitol e anodo polido como substrato; (g) glicerina e anodo como substrato; (h) glicerina e vidro como substrato; (i) glicerina e anodo polido como substrato.

A Figura 6.35 apresenta imagens por MEV de um filme depositado usando uma mistura de 40% glicerina, 40% etanol e 20% água para balancear viscosidade, tensão superficial e ponto de ebulição, no intervalo de temperatura de 411-308°C. Como apresentado

no procedimento experimental através das análises térmicas dos precursores (Figura 5.6 e Figura 5.7) é nesse intervalo de temperatura que grande parte das reações de decomposição ocorrem.

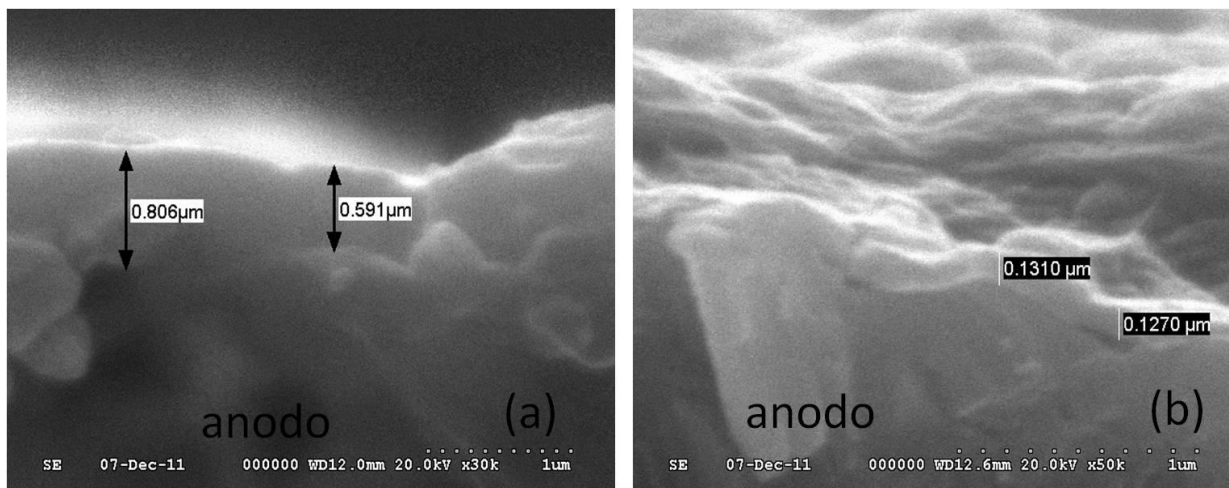


Figura 6.34: Imagem por MEV do corte transversal: (a) Figura 6.32g e (b) Figura 6.33g.

A grande maioria das pesquisas em *spray*-pirólise é feita com o aspersor estático, e isso faz com que o filme não tenha uma variação significativa na temperatura. Os filmes irão apresentar defeitos significativos somente no tratamento térmico, onde essas reações de decomposição e cristalização acontecerão. Ao contrário disso, quando se tem o aspersor em movimento, a temperatura durante a deposição pode variar vários graus durante a formação do filme, pois ao mesmo tempo em que o aspersor está esfriando a superfície do substrato com ar, o substrato está sendo constantemente aquecido na parte de baixo e quando o aspersor se move, a temperatura tende a subir imediatamente com toda a potência das resistências. Durante esse estudo, pode-se notar que no caso dos filmes de zircônia quando a temperatura de deposição variou entre 450 e 300°C, foram obtidas camadas de YSZ com poros entre essas camadas, como pode ser visto na Figura 6.35b.

Esses resultados sugerem que nessa faixa de temperatura acontece grande parte das reações de decomposição que produzem gases. Esses gases, por sua vez, não tiveram tempo suficiente para evaporar completamente e ficaram aprisionados entre as camadas do filme que estava se formando. Quando os filmes foram depositados em temperaturas mais baixas (<300°C), esses gases não têm energia suficiente para evaporarem de forma crítica. E nesse caso, é de se esperar que o filme formado seja denso. Porém, ao térmico da deposição, a temperatura aumenta rapidamente atingindo 600°C em poucos segundos. Esse aumento da

temperatura faz com que a decomposição e a cristalização aconteçam de forma rápida e catastrófica, provocando fissuras no filme (Figura 6.36).

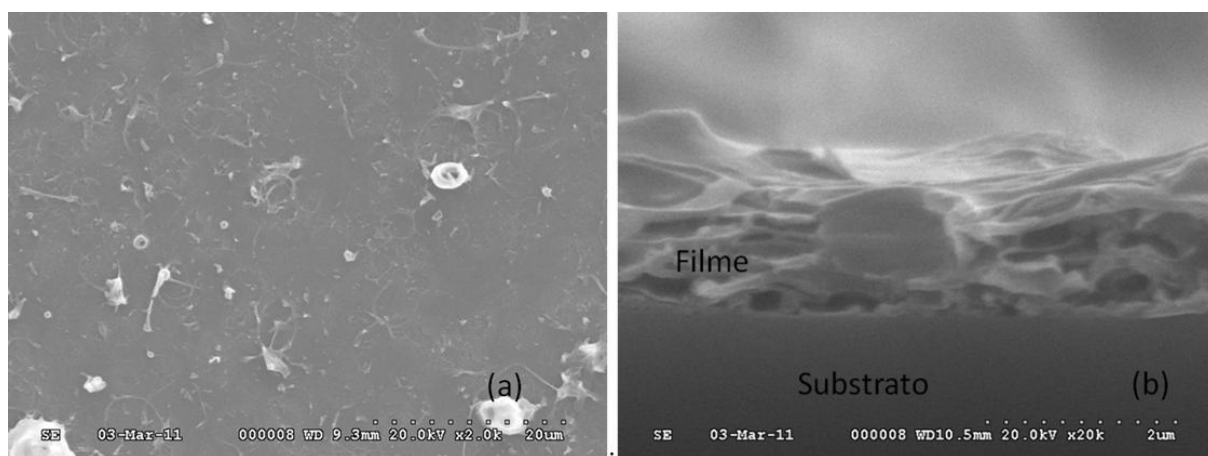


Figura 6.35: Imagem por MEV do filme depositado sobre lamínula de vidro nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 30 minutos e T_s 411-308°C (a) micrografia de topo (x2000) (b) corte transversal (x20k).

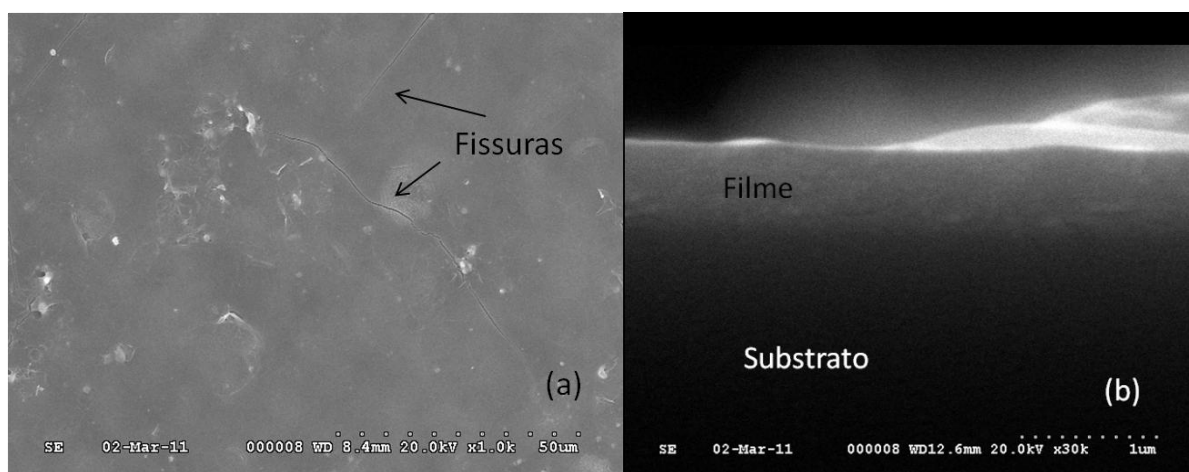


Figura 6.36: Imagem por MEV do filme depositado sobre lamínula de vidro nos seguintes parâmetros: oxi-nitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos e T_s 274-230°C (a) micrografia de topo (x1k) (b) corte transversal (x30k).

A Figura 6.37 mostra o filme usando uma mistura de 40% glicerina, 40% etanol e 20% de água sobre substrato poroso. Através dessa figura é possível notar “ilhas” depositadas em cima do substrato poroso, porém sem uma continuidade. Filmes descontínuos

podem ser depositados quando as primeiras gotas se depositam aleatoriamente sobre o substrato. As gotas ao invés de continuarem se depositando aleatoriamente até cobrirem o substrato formando um filme, tendem a se depositar em cima das gotas previamente depositadas, formando assim essa descontinuidade no filme [107].

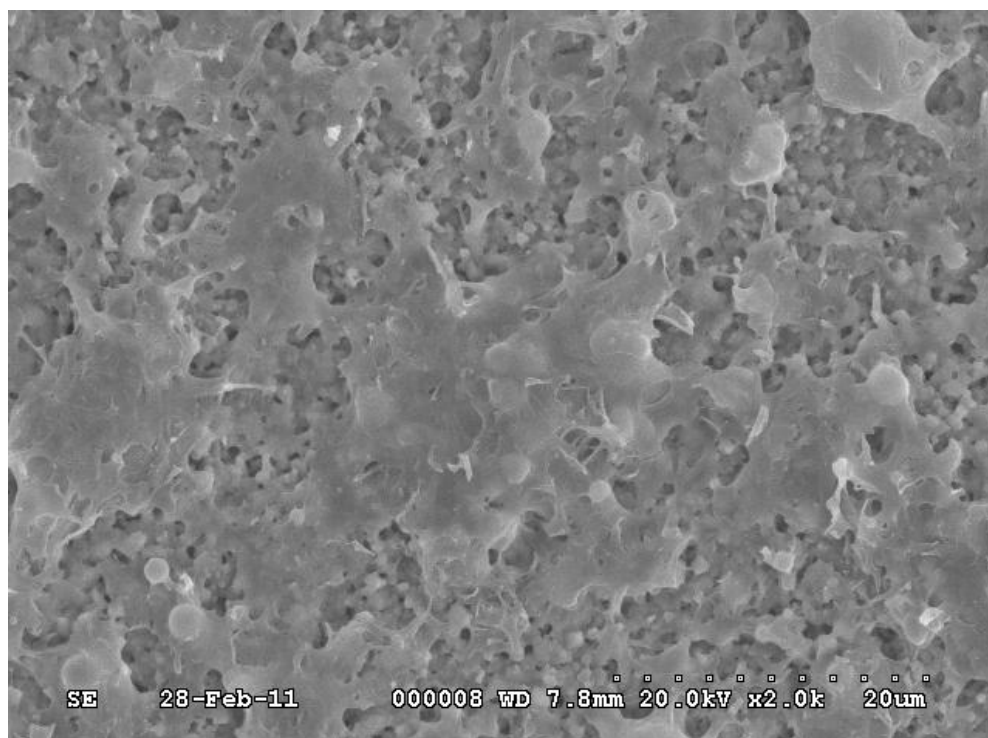


Figura 6.37: Imagem por por MEV (x 2k) do filme depositado nos seguintes parâmetros: oxinitrato de zircônio e nitrato de ítrio usados como sais precursores; 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; 50%NiO/50% YSZ poroso como substrato; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos e T_s383-303°C.

6.2.3 Influência de tratamento térmico na morfologia e no tamanho de cristalito

A Figura 6.38 apresenta a análise de difração de raios X do filme após a deposição sem tratamento térmico posterior. Como é possível observar, o filme apresenta dois picos cristalinos que pode ser atribuídos às fases cúbica/tetragonal do óxido de zircônio, pois ambas estruturas exibem picos de difração sobrepostos [25,62,136]. Todos os filmes se apresentaram cristalinos sem um tratamento térmico subsequente.

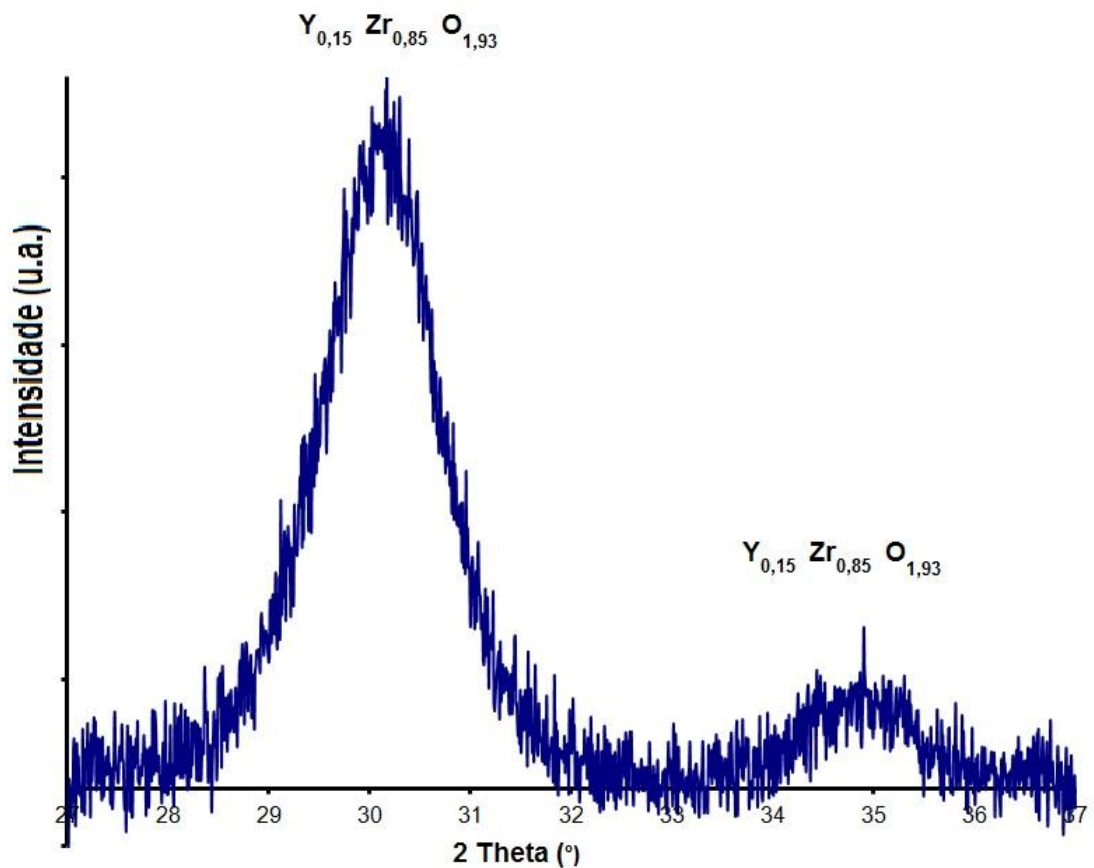


Figura 6.38: Difração de raios X do filme após a deposição sem tratamento térmico subsequente.

Através da Figura 6.39 pode-se observar a análise de difração de raios X dos filmes após o tratamento térmico. Nota-se também que os picos são largos, indicando que o material continua nanocristalino. Isso foi confirmado através do cálculo da média do tamanho de cristalito. Através da fórmula de Scherrer, a média do tamanho de cristalito encontrado foi de 10nm (Figura 6.40).

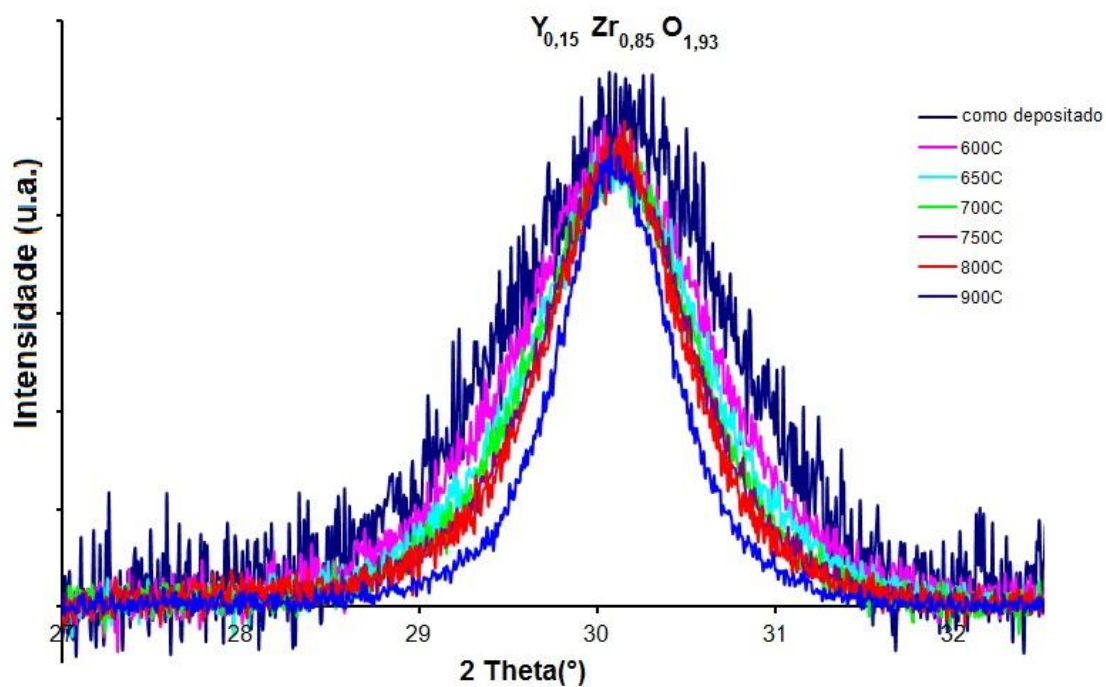


Figura 6.39: Difração de raios X do filme de YSZ após tratamento térmico nas temperaturas de 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C e 900°C.

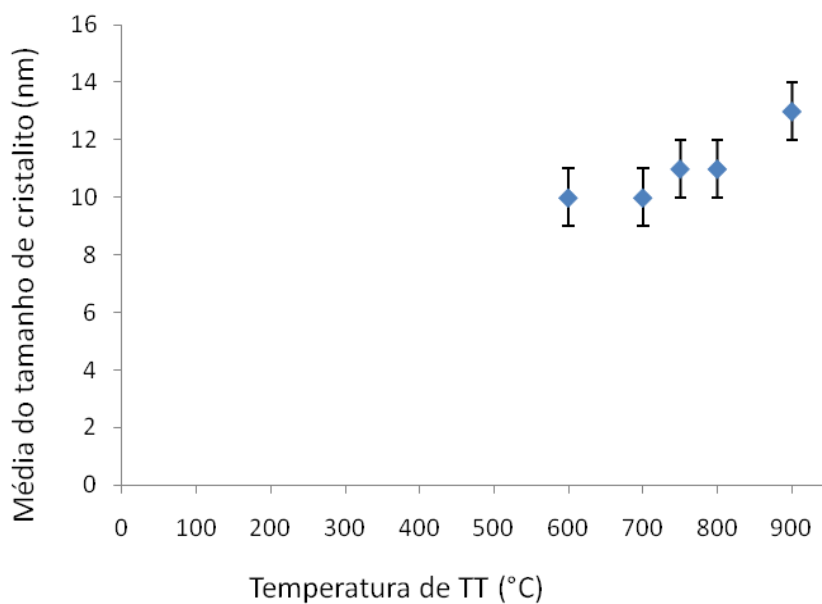


Figura 6.40: Média do tamanho de cristalito calculado pela fórmula de Scherrer nas temperaturas de 600°C (sem tratamento térmico), 700°C, 750°C, 800°C e 900°C.

6.2.4 Medida de resistividade/condutividade pela técnica de van der Pauw

Seguindo a mesma técnica que já foi explicada na seção 6.1.6, a condução iônica do filme foi analisada por van der Pauw.

A variação da condutividade em função da temperatura é mostrado na Figura 6.41, pelos resultados constata-se que o filme obtido neste estudo apresenta uma condutividade de $0,33\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à temperatura de 900°C . Essa condutividade cai para $0,09\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 800°C e para $0,01\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, quando a temperatura é 700°C , indicando que a resistência interna do eletrólito de YSZ, mesmo sendo fino, ainda é muito grande.

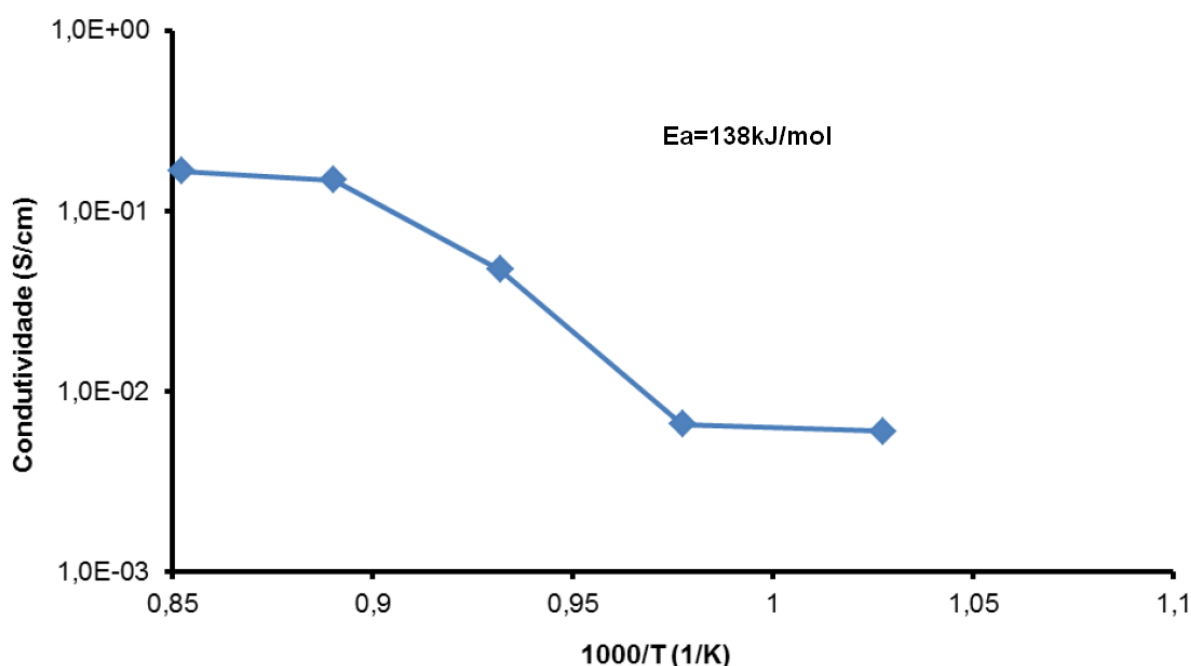


Figura 6.41: Gráfico da condutividade em função $1000/T$ (temperatura em Kelvin) do filme de YSZ depositado sobre substrato de alumina nos seguintes parâmetros: 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido $02\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$; fluxo de ar $1,70\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos.

Através da Figura 6.42 é possível observar que o filme apresenta uma base densa com alguns defeitos e com uma espessura média de 200 nm da base (que é a parte que realmente interfere na condução iônica medida por van der Pauw).

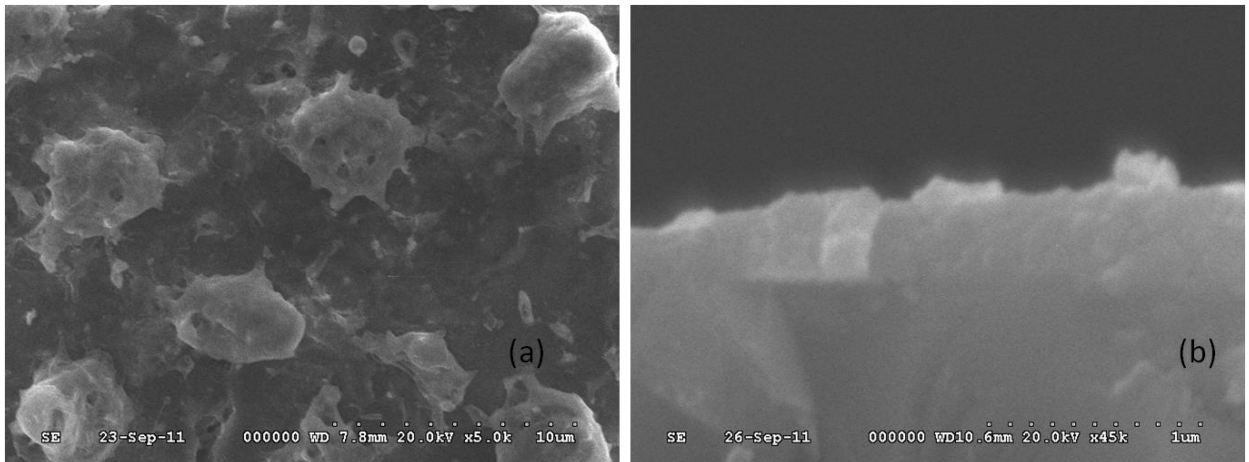


Figura 6.42: SEM do filme de YSZ após a análise de van der Pauw depositado sobre substrato de alumina nos seguintes parâmetros: 40% glicerina 40% etanol e 20% água como solvente; concentração total dos sais precursores 0,1M; fluxo de líquido 02 mL.h⁻¹; fluxo de ar 1,70 L.min⁻¹; distância entre o aspersor e o substrato 70 mm; tempo de deposição 40 minutos: (a) SEM de topo (b) corte transversal.

6.2.5 Condutividade eletroquímica a alta temperatura usando um eletrólito de dupla camada (YSZ + CGO)

Para avaliar a qualidade do filme depositado de YSZ como barreira para os elétrons que percorrem o eletrólito (devido à característica semicondutora do CGO, que é intensificada em atmosfera redutora), foram depositadas sobre a superfície do anodo uma camada protetora de YSZ usando os mesmos parâmetros descritos na Figura 6.42, em dois ciclos pelo tempo total de 1 hora e após essa deposição foi feita a deposição do filme de CGO cinco ciclos de duas horas cada por um tempo total de 10 horas. Após a deposição foi testada a permeabilidade a gás onde se constatou que não havia passagem de gás pelo eletrólito. Após, a camada de cátodo de SCo foi depositada por *screen printing* e essa amostra foi colocada na célula de teste eletroquímico. O procedimento de sinterização do catodo seguido da redução do anodo foi mantido o mesmo como já discutido na seção 5.3.5. O filme de dupla camada obtido foi caracterizado eletroquimicamente nas seguintes temperaturas: 600°C, 650°C e 700°C.

Através do gráfico mostrado na Figura 6.43, pode-se perceber que a tensão de circuito aberto do eletrólito composto pela camada de YSZ e CGO apresenta-se mais elevada do que a dos filmes usando só o eletrólito de CGO. Isso sugere que a camada de YSZ foi eficiente na barreira dos elétrons passante pelo eletrólito de CGO. Entretanto, a camada de YSZ não foi contínua e ainda apresentou camadas lamelares como as mostradas na Figura

6.35b. Com isso, o desempenho da célula foi muito abaixo do esperado, indicando que camadas de YSZ não contínuas causaram uma forte resistência ôhmica na célula (Figura 6.44).

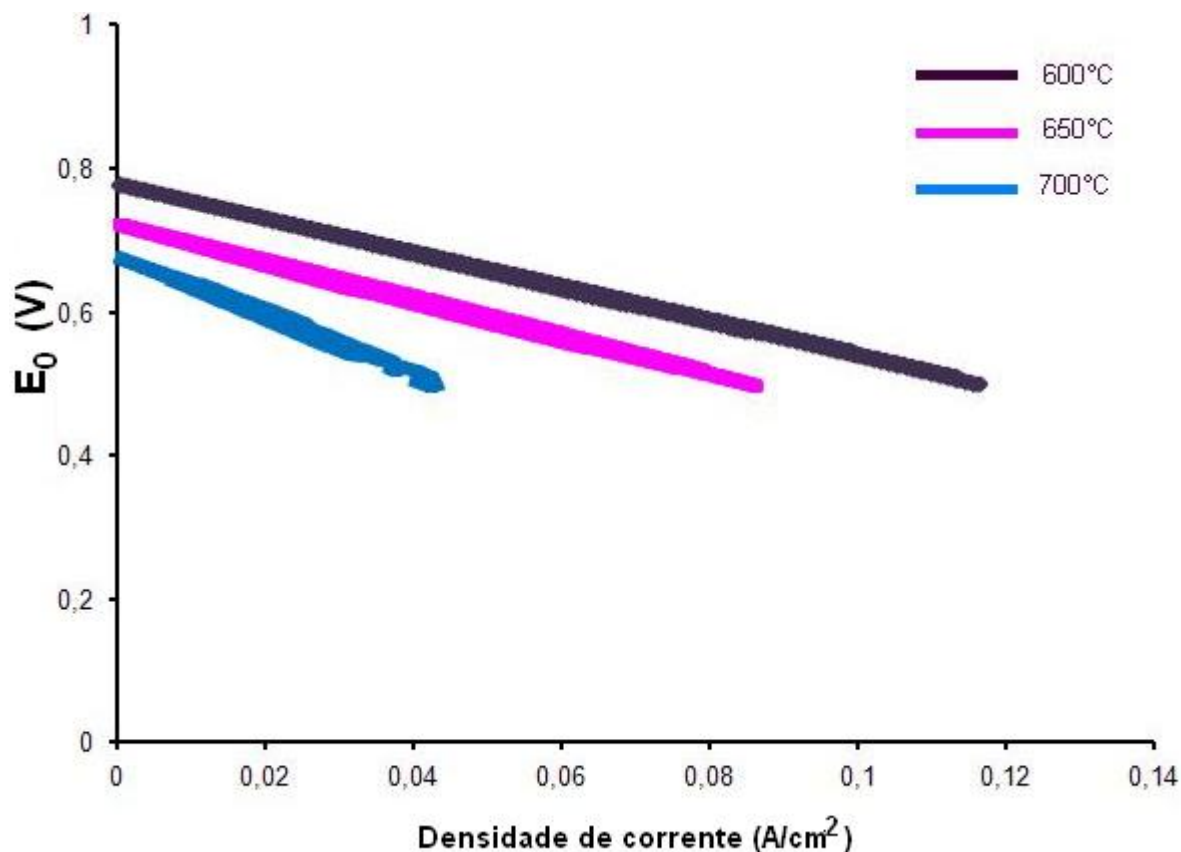


Figura 6.43: Variação da voltagem da célula em 600, 650 e 700°C em função da densidade de corrente da amostra usando uma camada fina de YSZ como barreira de elétrons e o filme de CGO como eletrólito da SOFC.

Como é possível observar no gráfico da Figura 6.44, a máxima potência obtida para essa célula foi de menos de $90mW.cm^{-2}$ para a temperatura de 600°C e conforme a temperatura aumenta a *performance* cai ainda mais. É possível que a 600°C as resistências ôhmicas do filme de YSZ tenham predominado e, com o aumento da temperatura, os elétrons passantes pela camada do eletrólito tenham afetado de forma negativa ainda mais a célula.

A Figura 6.45 mostra o corte transversal do eletrólito misto após a caracterização eletroquímica. Como é possível verificar, o filme de YSZ apresenta poros e é descontínuo, formando uma interface anodo/eletrólito descontínua, menos propícia ao

transporte de cargas do que a interface anodo/eletrólito com somente o filme de CGO (Figura 6.22).

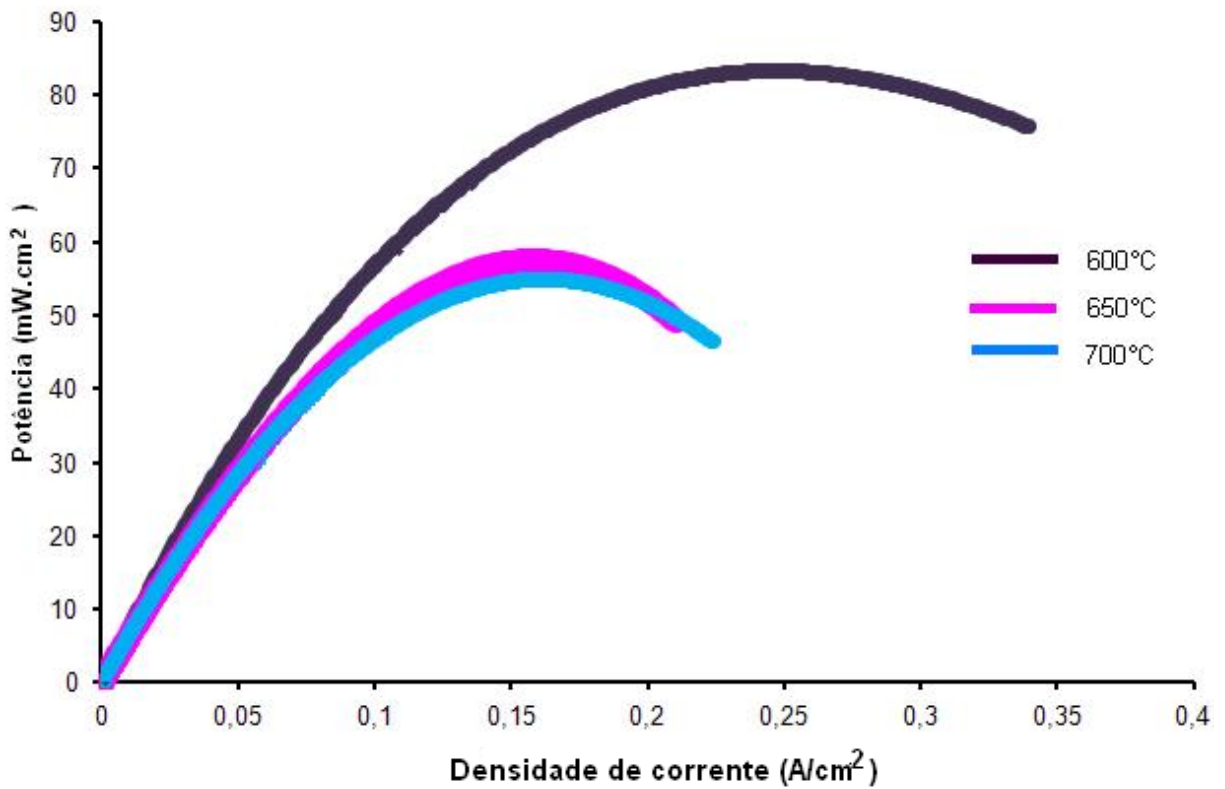


Figura 6.44: Variação da densidade de potência em função da densidade de corrente da célula feita com eletrólito misto CGO/YSZ.

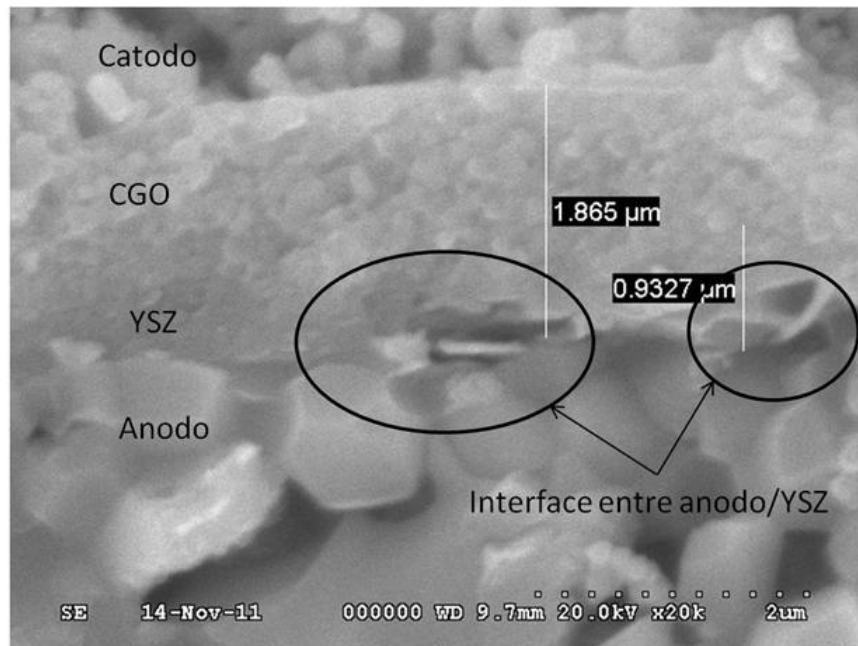


Figura 6.45: Microscopia por MEV da transversal da célula após a caracterização eletroquímica usando camada mista de YSZ e CGO como eletrólito.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

7.1 Quanto à obtenção de filmes de céria dopada com gadolína

-Foi possível depositar filmes de céria dopada com gadolína pela técnica de *spray*-pirólise em camada única e em multicamadas;

-Os filmes depositados em camada única tiveram morfologia densa, porém com a presença de fissuras. Já os filmes depositados em multicamadas foram densos, livres de fissuras, porém com maior quantidade de partículas individualizadas sobre a superfície, aumentando não uniformemente a espessura da camada;

-Os parâmetros usados nesse trabalho propiciaram a cristalização dos filmes de CGO durante a deposição, dispensando um posterior tratamento térmico. Após seis horas de deposição em cima do anodo poroso (57%NiO 43%YSZ), os filmes apresentaram impermeabilidade a gases, desejável para emprego como eletrólito de célula a combustível de óxido sólido em temperatura intermediária;

-A condutividade medida pela técnica de van der Pauw mostrou-se comparável com os valores encontrados na literatura de filmes depositados por outras técnicas que necessitam de sinterização em altas temperaturas (1500°C) impossibilitando o uso de interconectores metálicos;

-A tensão de circuito aberto apresentada nesse trabalho mostra que o filme de CGO apresentou uma condução mista (iônica e eletrônica) e a condutividade eletrônica fez com que a tensão de circuito aberto fosse menor do que a tensão de circuito em aberto teórica. Com o aumento da temperatura, essa diminuição tornou-se mais evidente;

-A máxima potência apresentada pelas células usando o eletrólito de CGO depositados por *spray*-pirólise foi para o filme depositado durante 25 horas e alcançou 500mW.cm⁻² a uma temperatura de 650°C.

7.2 *Quanto à obtenção de filmes de zircônia estabilizada com ítria*

-Foi possível obter filmes de zircônia estabilizada com ítria sobre diferentes substratos. A qualidade dos filmes variou de acordo com o tipo de substrato, a temperatura de deposição, e com o tipo de solvente utilizado, em função de sua tensão superficial, viscosidade e ponto de ebulição;

-A utilização do solvente 40% de glicerina + 40% etanol + 20% água em volume, levou a obtenção de filmes contínuos e densos, quando depositados sobre substratos densos (vidro, alumina e silício monocristalinos. Quando depositados sobre o anodo, não obtiveram a mesma qualidade;

-As gotas do *spray* usando os precursores dos filmes de YSZ foram em média três vezes maiores do que as gotas produzidas na deposição dos filmes de CGO, fazendo com que os filmes de YSZ se fissurassem e se desprendessem do substrato com maior facilidade do que os filmes de CGO;

-Filmes de YSZ apresentaram-se menos reprodutíveis ao serem depositados com sucesso através da técnica de *spray*-pirólise em multicamadas, usando o aspersor desenvolvido no *Institute for Fuel Cell Innovation-NRC*, Vancouver, Canadá;

-A condutividade iônica dos filmes YSZ medida por van der Pauw alcançou $0,33 \text{ S/cm}^2$ a 900°C , porém esse valor diminuiu para $0,01\text{S/cm}^2$ quando a temperatura é baixada para 700°C . A energia de ativação desse filme foi de 138 kJ/mol .

7.3 *Eletrólito misto CGO/YSZ*

-Foi possível produzir um eletrólito misto, formado por um filme de YSZ sobre o anodo Ni/YSZ e uma camada impermeável de CGO sobre o filme YSZ, ambos filmes depositados por *spray*-pirólise;

-A tensão de circuito aberto apresentada pela célula usando esse eletrólito misto foi mais elevada do que a da célula usado somente o CGO como eletrólito, porém, com o filme de YSZ se apresentando descontínuo e poroso, as resistências ôhmicas se elevaram e a *performance* da célula diminuiu consideravelmente em relação à célula usado somente CGO como eletrólito;

-A tensão de circuito aberto da célula usando o eletrólito misto alcançou um valor mais elevado do que as usando somente o eletrólito de CGO. Porém, a *performance* em uma célula de teste quando usado em eletrólito misto foi de 90 mW.cm^{-2} a 600°C , mostrando que as resistências ôhmicas de eletrólito misto é muito maior do que quando usado só o eletrólito de CGO.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho permitem fazer as seguintes sugestões de temas para trabalhos futuros:

- Otimizar os parâmetros de deposição dos filmes de YSZ sobre o anodo Ni/YSZ;
- Otimizar o *design* do aspersor para aumentar a eficiência de deposição;
- Deposição por *spray*-pirólise de filmes de CGO com maior espessura;
- Melhorar a interface entre os filmes de YSZ e o anodo Ni/YSZ e entre os filmes de CGO e o filme de YSZ, obtidos por *spray*-pirólise;
- Melhorar a interface entre CGO e o catodo em termos de integridade para a condutividade iônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Midilli, I. Dincer, Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption (2008) 33, 4209-4222.
- [2] D. Weisser, Costing electricity supply scenarios: A case study of promoting renewable energy technologies on Rodriguez, Mauritius (2004) *Renewable Energy*, 29, 1319-1347.
- [3] F. Manzano-Agugliaro, A. Alcayde, F.G. Montoya, A. Zapata-Sierra, C. Gil, Scientific production of renewable energies worldwide: An overview (2013) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 134-143.
- [4] C.M. Halmenschlager, M.J. Andrade, D.P. Tarragó, C.F. Malfatti, Nanostructured Materials for Energy Applications, *Nanostructured Materials for Engineering Applications* (2011) Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, edited by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Chapter 5, ISBN: 978-3-642-19130-5.
- [5] M. Leijon A., Skoglund, R. Waters, A. Rehn, M. Lindahl, On the physics of power, energy and economics of renewable electric energy sources - Part I (2010) *Renewable Energy*, 35, 1729-1734.
- [6] http://ec.europa.eu/energy/renewables/targets_en.htm, acessado em 30 de Janeiro de 2013.
- [7] P.M. Fonte, G.X. Silva, J.C. Quadrado, Wind Speed Prediction using Artificial Neural Networks (2005) *Proceedings of the 6th WSEAS*, 134-139.
- [8] A. Skoglund, M. Leijon, A. Rehn, M. Lindahl, R. Waters, On the physics of power, energy and economics of renewable electric energy sources - Part II (2010) *Renewable Energy*, 35, 1735-1740.
- [9] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid Oxide Fuel Cells (Sofcs): A Review Of An Environmentally Clean And Efficient Source Of Energy.(2002) *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6, 433-455.
- [10] D. Hotza, Artigo Revisão: Colagem de Folhas cerâmicas (1997) *Cerâmica*, 43, 159-166.
- [11] H. Moon, S. D. Kim, S. H. Hyun, H. S. Kim, Development of ITSOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing (2008) *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1758-1768.
- [12] S. Siracusano, V. Baglio, N. Briguglio, G. Brunaccini, A. Di Blasi, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A.S. Aricò, An Electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis (2012) 37, 1939-1946.
- [13] N.V. Dale, M.D. Mann, H. Salehfar, Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics (2008) 185, 1348-1353.
- [14] M.D. Farrington, Rechargeable alkaline manganese dioxide cells. A test report (1997) *Journal of Power Sources*, 65, 87-92.
- [15] A. Stani, W. Taucher-Mautner, K. Kordesch, J. Daniel-Ivad, Development of flat plate rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc cells (2006) *Journal of Power Sources* 153, 405-412.

-
- [16] C. Wannek, I. Konradi, J. Mergel, W. Lehnert, Redistribution of phosphoric acid in membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells (2009) *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9479-9485.
- [17] L. Feng, W. Cai, C. Li, J. Zhang, C. Liu, W. Xing, Fabrication and performance evaluation for a novel small planar passive direct methanol fuel cell stack (2012) *Fuel*, 94, 401-408.
- [18] J.G. Liu, T.S. Zhao, Z.X. Liang, R. Chen, Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells (2006) *Journal of Power Sources*, 153, 61-67.
- [19] H.V.P. Nguyen, S.A. Song, D. Seo, J. Han, S. P. Yoon, H. C. Hamb, S. W. Namb, M. R. Othman, J. Kim, Hydrogen sulfide-resilient anodes for molten carbonate fuel cells (2013) *Journal of Power Sources*, 230, 282-289.
- [20] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora, Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review (2013) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 430-442.
- [21] S. P. S. Badwal, K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review (1996) *Ceramics International*, 22, 257-265.
- [22] N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology—features and applications (2004) *Solid State Ionics*, 174, 271-277.
- [23] W. G. Coors, Protonic Ceramics Fuel Cells for High-Efficiency Operation with Methane (2003) *Journal of Power Sources*, 118, 150-156.
- [24] C. Sun, U. Stimming, Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells (2007) *Journal of Power Sources*, 171, 247-260.
- [25] C. M. Halmenschlager, Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray-pirólise (2009) *Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- [26] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, Materiais Cerâmicos para Células a Combustível (2004) *Cerâmica*, 50, 275-290.
- [27] D. Stöver, H.P. Buchkremer, S. Uhlenbruck, Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC) (2004) *Ceramics International* 30, 1107-1113.
- [28] L. Conceição, M. M. V. M. Souza, N. F. P. Ribeiro, J. G. M. Furtado, Estudo da Preparação de Eletrodos para as Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) (2007) *Brasil H₂ Fuel Cell Expo/Seminar*, disponível em <http://www.celulaacombustivel.com.br/prtlh2/images/artigos/a65.pdf>, acessado em 09 de outubro de 2008.
- [29] H. A. Hamedani, Investigation of deposition parameters in Ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of Solid oxide fuel cell cathode (2008) *Tese (Mestrado) Georgia Institute of Technology*.
- [30] S. A. Hajimolana, M. A. Hussain, W.M. A. W. Daud, Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review (2011) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1893-1917.

-
- [31] X. Zhang, S. H. Chan, G. Li, H.K. Hob, J. Li, Z. Feng, A review of integration strategies for solid oxide fuel cells (2010) *Journal of Power Sources*, 195, 685-702.
- [32] S. McIntosh, R. J. Gorte, Direct Hydrocarbon Fuel Cells (2004) *Chemical Reviews*, 104, 4845-4865.
- [33] M. Mogensen, K. Kammer, Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells (2003) *Annual Reviews of Materials Research*, 33, 321-331.
- [34] J. P. P. Huijsmans, Ceramic in Solid Fuel Cells (2001) *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 317-323.
- [35] A. Choudhury, H. Candra, A. Arora, Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review (2013) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 430-442.
- [36] A. C. Nascimento, N. D. S. Mohallem, Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido (2009) *Cerâmica*, 55, 46-52.
- [37] F.J. Gardner, M.J. Day, N.P. Brandon, M.N. Pashley, M. Cassidy, SOFC technology development at Rolls-Royce (2000) *Journal of Power Sources*, 86, 122-129.
- [38] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells (2003) *Materials Science and Engineering A*, 362, 228-239.
- [39] H.-N. Im, S.-Y. Jeon, M.-B. Choi, H.-S. Kim, S.-J. Song, Chemical stability and electrochemical properties of $\text{CaMoO}_{3-\delta}$ for SOFC anode (2012) *Ceramics International*, 38, 153-158.
- [40] F. Yi, H. Li, H. Chen, R. Zhao, X. Jiang, Preparation and characterization of La and Cr co-doped SrTiO_3 materials for SOFC anode (2013) *Ceramics International* 39, 347-352.
- [41] D.P. Fagg, V.V. Kharton, J.R. Frade, A.A.L. Ferreira, Stability and mixed ionic-electronic conductivity of $(\text{Sr,Lu})(\text{Ti,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites (2003) *Solid State Ionics*, 156-45-57.
- [42] F. Gao, H. Zhao, X. Li, Y. Cheng, X. Zhou, F. Cui, Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency (2008) *Journal of Power Sources*, 185, 26-31.
- [43] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate (2002) *Solid State Ionics*, 149, 21-28.
- [44] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, W. Zhou, J. T. S. Irvine, Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation (2006) *Nature*, 439, 568-571.
- [45] C. Kuroda, K. Zheng, K. Świerczek, Characterization of novel $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ perovskites for application in ITSOFC cells (2013) *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1027-1038.
- [46] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, Functional materials for the ITSOFC (2007) *Journal of Power Sources*, 173, 657-670.
- [47] C. F. Setevich, L. V. Mogni, A. Caneiro, F. D. Prado, Optimum cathode configuration for ITSOFC using $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (2012) *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14895-14901.

-
- [48] X. Zhang, M. Robertson, S. Yick, C. Decès-Petit, E. Styles, W. Qu, Y. Xie, R. Hui, J. Roller, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathode for cermet supported thin $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600 °C (2006) *Journal of Power Sources*, 160, 1211-1216.
- [49] E. Ivers-Tiffe, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components (2001) *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1805-1811.
- [50] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells (2000) *Solid State Ionics*, 131, 79-96.
- [51] N. I. Karageorgakis, A. Heel, T. Graule, L. J. Gauckler, Flame spray deposition of nanocrystalline dense $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ thin films: Deposition mechanism and microstructural characterization (2011) *Solid State Ionics*, 192, 464-471.
- [52] C. Ding, H. Lin, K. Sato, T. Hashida, A simple, rapid spray method for preparing anode-supported solid oxide fuel cells with GDC electrolyte thin films (2010) *Journal of Membrane Science*, 350, 1-4.
- [53] M. G. Chourashiya, S. R. Bhardwaj, L. D. Jadhav, Fabrication of 10%Gd-doped ceria (GDC)/NiO-GDC half cell for low or intermediate temperature solid oxide fuel cells using spray pyrolysis (2010) *Journal of Solid State Electrochemical*, 14, 1869-1875.
- [54] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films (2000) *Solid State Ionic*, 136-137, 1225-1233.
- [55] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, B.E. Buegler, P. Núñez, L.J. Gauckler, SOFC test using $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ electrolyte (2006) *Solid State Ionics*, 177, 2143-2147.
- [56] J. Xue, Y. Shen, Q. Zhou, T. He, Y. Han, Combustion synthesis and properties of highly phase-pure perovskite electrolyte Co-doped $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ for ITSOFCs (2010) *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 294-300.
- [57] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez, Performance of XSCoF (X = Ba, La and Sm) and LSCrX' (X' = Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for ITSOFC (2007) *Electrochimica Acta*, 52, 2950-2958
- [58] A. H. Heuer, L.W. Hobbs, Science and technology of Zircônia, *Advances in Ceramic* (1984), vol. 3.
- [59] B. Benali, A.M. Huntz, M. Andrieux, M. Ignat, S. Pisonnet, Internal stresses and stability of tetragonal phase in zirconia thin layers deposited by OMCVD (2008) *Applied Surface Science*, 254, 5807-5813.
- [60] G. Stefanic, M. Didovic, S. Music, The influence of thermal treatment on the phase development of ZrO_2 -NiO precursors (2007) *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 435-444.
- [61] T. Falcade, D.P. Tarrago, C.M. Halmenschlager, V.C. Sousa, C. T. O. C. F. Malfatti, Elaboration of Ytria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates (2010) *Materials Science Forum*, 660-661, 707-711.
- [62] T. Nguyen, E. Djurado, Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition (2001) *Solid State Ionics*, 138, 191-197.

-
- [63] A. Princivalle, D. Perednis, R. Neagu, E. Djurado, Microstructural investigations of nanostructured La(Sr)MnO_{3-δ} films deposited by electrostatic spray deposition (2004) *Chem. Mater.*, 16, 3733-3739.
- [64] T. Talebi, B. Raissi, A. Maghsoudipour, The role of addition of water to non-aqueous suspensions in electrophoretically deposited YSZ films for SOFCs (2010) *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9434-9439.
- [65] D. Beckel, A. Dubach, A. R. Studart, L. J. Gauckler, Spray pyrolysis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin film cathodes (2006) *Journal Electroceramica*, 16, 221–228.
- [66] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php, acessado em 05 de Fevereiro de 2013.
- [67] G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milcius, Formation of Gadolinium Doped Ceria Oxide Thin Films by Electron Beam Deposition (2007) *Materials Science*, 13, 23-26.
- [68] H. C. Jang, D. S. Jung, J. H. Kim, Y. C. Kang, Y. H. C., J.-H. Lee, Characteristics of samaria-doped ceria nanoparticles prepared by spray pyrolysis (2010) *Ceramics International*, 36, 465–471.
- [69] <http://www.pnas.org/content/103/10/3518/F1.expansion.html>, acessado em 10 de Fevereiro de 2013.
- [70] E. Rossinyol, E. Pellicer, A. Prim, S. Estrade, J. Arbiol, F. Peiro, A. Cornet, J. R. Morante, Gadolinium doped Ceria nanocrystals synthesized from mesoporous silica (2008) *Journal of Nanoparticles Research*, 10, 369–375.
- [71] S. J. Hong and A. V. Virkar, “Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes (2005) *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 433–439.
- [72] M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T.R.S. Prasanna, P. Gopalan, Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate (2011) *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 559–568.
- [73] T. Kosaka, K. Sato, Gadolinium Doped Ceria Solid Solutions (2010) *Journal of Nanomaterials*, ID 935146, 5 pages.
- [74] M.G. Chourashiya, S.R. Bharadwaj, L.D. Jadhav, Synthesis and characterization of electrolyte-grade 10%Gd-doped ceria thin film/ceramic substrate structures for solid oxide fuel cells (2010) *Thin Solid Films* 519, 650–657.
- [75] H. Shi, W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, Comparative study of doped ceria thin-film electrolytes prepared by wet powder spraying with powder synthesized via two techniques (2010) *Journal of Power Sources*, 195, 393–401.
- [76] H.-T. Lim, A. V. Virkar, Measurement of oxygen chemical potential in Gd₂O₃-doped ceria-Y₂O₃-stabilized zirconia bi-layer electrolyte, anode-supported solid oxide fuel cells (2009) *Journal of Power Sources*, 192, 267–278.
- [77] W.A. Bryant, The fundamentals of chemical vapour deposition (1977) *Journal of Materials Science*, 12, 1285-1306.
- [78] K.L. Choy, Chemical Vapour Deposition of Coatings (2003) *Progress in Material Science*, 57-170.

-
- [79] R. Arès, S. P. Watkins, P. Yeo, G. A. Horley, P. O'Brien, A. C. Jones, Growth Mechanisms in atomic layer epitaxy of GaAs (1998) *Journal of Applied Physics*, 83, 3390-3397.
- [80] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, TiO₂ thin films by novel sol-gel processing for gas sensor applications (2000) *Sensor and Actuators B*, 68, 189-196.
- [81] C. Liu, P.K. Nayak, Z. Lin, K. Jeng, The effects of sintering temperature on preparation, resistivity, and thermopower of c-axis oriented Ca₃Co_{3,95}Fe_{0,05}O_{9+δ} films fabricated using sol-gel spin coating method (2008) *Thin Solid Films*, 516, 8564-8568.
- [82] R. Ota, S. Seki, Y. Sawada, M. Ogawa, T. Nishide, A. Shida, M. Ide, Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride (2003) *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 521-524.
- [83] C. L. Chang, C. S. Hsu, B. H. Hwang, Unique porous thick Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ solid oxide fuel cell, cathode films prepared by spray pyrolysis (2008) *Journal of Power Sources*, 179, 734-738.
- [84] R. Nédélec, S. Uhlenbruck, D. Sebold, V.A.C. Haanappel, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering (2012) *Journal of Power Sources*, 205, 157-163.
- [85] J. H. Song, S. Park, J. H. Lee, H. S. Kim, Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for ITSOFC (2008) *Journal of Materials Processing Technology*, 198, 414-418.
- [86] R. Hansch, M. R. R. Chowdhury, N. H. Menzler, Screen printing of sol-gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application (2009) *Ceramics International*, 35, 803-811.
- [87] D. Perednis, Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells (2003) Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [88] A. R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tijburg, H. X. Willems, Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons (1996) *Philips Journal of Research*, 50, 365-373.
- [89] W. Yoon, K. Y. Chung, K. Nam, K. Kim, Characterization of LiMn₂O₄-coated LiCoO₂ film electrode prepared by electrostatic spray deposition (2006) *Journal of Power Sources*, 163, 207-210.
- [90] M. Konarova, I. Taniguchi, Preparation of LiFePO₄/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties (2008) *Materials Research Bulletin*, 43, 3305-3317.
- [91] F. L. Yuan, C. H. Chen, E. M. Kelder, J. Schoonman, Preparation of zirconia and yttria-stabilized zirconia (YSZ) fine powders by flame-assisted ultrasonic spray pyrolysis (FAUSP) (1998) *Solid State Ionics*, 109 (1-2), 119-123.
- [92] S. C. Zhang, G. L. Messing, Synthesis of solid, spherical zirconia by spray pyrolysis (1990) *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1), 61-67.

-
- [93] T. Q. Liu, O Sakurai, N. Mizutani, M Kato, Preparation of spherical zircônia fine ZnO particles by spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques (1986) *Journal of Materials Science*, 21(10), 3698-3702.
- [94] N. H. J. Stelzer, J Schoonman, Synthesis of Terbia-doped yttria-stabilized-zircônia thin films by electrostatic spray deposition (ESD) (1996) *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4 (6), 429-438.
- [95] H. F. Yu, W. H. Liao, Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis (1998) *International Journal of Heat Mass Transference*, 41, 993-1001.
- [96] K. L. Choy, B. Su, Growth Behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapour deposition (ESAVD) process (2001) *Thin Solid Films*, 388, 9-14.
- [97] C. H. Chen, K. N. Varhaug, J. Schonman, Coatings yttria-stabilized-zircônia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GCO) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique (1996) *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4(3), 189-194.
- [98] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route: Thickness control (8–80 μm) (2006) *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3153–3160.
- [99] P. Charpentier, P. Fraugnaud, D. M. Schleich, C. Lunot, E. Gehain, Preparation of cathode for thin film SOFCs (1997) *Ionics*, 3, 155-160.
- [100] A. Kufferath, B. Wende, W. Leuckel, Influence of liquid flow conditions on spray characteristics of internal-mixing twin-fluid atomizers (1999) *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 20, 513-519.
- [101] I. Taniguchi, D. Song, M. Wakihara, Electrochemical properties of $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn, Co, Al}$ and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method (2002) *Journal of power Sources*, 109, 333-339.
- [102] K. D. Kihm, N. Chigier, Effect of shock waves on liquid atomization of a two-dimensional airblast atomizer (1991) *Atomization and Sprays*, 1, 113-136.
- [103] H. F. Yu, W. H. Liao, Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis (1998) *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41 (8-9), 993-1000.
- [104] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put and J. Schoonman, Morphology control of thin LiCoO_2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique (1996) *Journal of Materials Chemistry*, 6(5), 765-771.
- [105] O. Stryckmans, T. Segato, P. H. Duvigneaud, Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β -diketonate (1996) *Thin Solid Films*, 283 (1-2), 17-25.
- [106] H. Ruiz, H. Vesteghem, A. R. Giampaolo, J. Lira, Zircônia coatings by spray pyrolysis (1997) *Surface and Coatings Technology*, 89 (1-2), 77-81.
- [107] C.M. Halmenschlager, R. Neagu, L. Rose, C.F. Malfatti, C.P. Bergmann, Influence of the process parameters on the spray pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped-ceria thin film (2013) *Materials Research Bulletin*, 48, 207-213.

-
- [108] H. A. Hamedani, K. Dahmen, D. Li, H. Peydaye-Saheli, H. Garmestani, M. Khaleel, Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis (2008) *Materials Science and Engineering B*, 153, 1-9.
- [109] A. M. Worthington, On the form assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate (1876) *Proc. Royal Soc. London*, 25:261-271.
- [110] T. M. S. Bica, Comportamento Térmico e Dinâmico de Gotas Incidentes em Superfícies Micro-Estruturadas (2011) *Dissertação (Mestrado)*, Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa.
- [111] M. Ohring, *Materials Science and Thin Films: deposition & structure* (2001) 2 ed, Unites State of American: Academic Press, 2001.
- [112] L.D. Jadhav, M.G. Chourashiya, A.P. Jamale, A.U. Chavan, S.P. Patil, Synthesis and characterization of nano-crystalline $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ($x = 0-0.30$) solid solutions (2010) *Journal of Alloys and Compounds* 506, 739-744.
- [113] I. Valov, C. Korte, R.A. De Souza, M. Martin, J. Janek, Electrochemical Incorporation of Nitrogen into a Zirconia Solid Electrolyte (2006) *Electrochemical and Solid State Letter*, 9, F23-F26.
- [114] C.S. Krishnan, D. Chakravorty, Electrical conductivity in cubic $Y_2O_3-ZrO_2$ solid solutions (1971) *Materials Research Bulletin*, 6, 91-96.
- [115] L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape (1958) *Philips Research Reports*, 13, 1-9.
- [116] J. Van Herle, A. J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi, Conductivity measurements of various yttria-stabilized zirconia samples (1994) *Journal of Materials Science*, 29, 3691-3701.
- [117] C.W. Hall, *Laws and Models: Science, Engineering and Technology* (2000) CRC Press LLC.
- [118] Y.J. Kim, J.G. Han, Numerical Analysis of flow characteristics of an atmospheric plasma torch (2009) *Cornell University ArXiv*.
- [119] E.S. Barr, *An index to biographical fragments in unspecialized scientific journals*, (1973) University of Alabama Press.
- [120] Meriam Instrument LFE Data Sheet, pg. 2, 90°F (2010) Meriam Instrument.
- 121 X. Zhang, M. Robertson, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Hui, W. Qu, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, Solid Oxide Fuel Cells with bi-layered electrolyte structure (2008) *Journal of Power Sources*, 175, 800-805.
- [122] D. Ding, M. Gong, C. Xu, N. Baxter, Y. Li, J. Zondlo, K. Gerdes, X. Liu, Electrochemical characteristics of samaria-doped ceria films infiltrated strontium-doped LaMnO₃ cathodes with varied thickness for yttria-stabilized zirconia electrolytes (2011) *Journal of Power Sources* 2551-2557.
- [123] M. M. Hamasha, K. Alzoubi, J. C. Switzer III, S. Lu, S. B. Desu, M. Poliks, A study on crack propagation and electrical resistance change of sputtered aluminum thin film on poly ethylene terephthalate substrate under stretching (2011) *Thin Solid Films*, 519, 7918-7924.

-
- [124] U. P. Muecke, N. Luechinger, L. Schlagenhauf, L. J. Gauckler, Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis — Nickel oxide, cerium gadolinium oxide and mixtures thereof (2009) *Thin Solid films*, 517, 1522-1529.
- [125] J. L. M. Rupp, T. Drobek, A. Rossi, L.J. Gauckler, Chemical Analysis of Spray Pyrolysis Gadolinia-Doped Ceria Electrolyte Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (2007) *Chem. Mater.*, 19, 1134-1142.
- [126] B.B. Patil, S.H. Pawar, Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nano-crystalline CeO₂ thin films (2011) *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 414–420.
- [127] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films (2000) *Solid State Ionics*, 136-137, 1225-1233.
- [128] J. L.M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler, Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics (2006) *Acta Materialia*, 54, 1721-1730.
- [129] F.Zhao, A. V. Virkar, Effect of morphology and space charge on conduction through porous doped ceria (2010) *Journal of Power Sources*, 195, 6268–6279.
- [130] L. D. Jadhav, S. H. Pawar, M. G. Chourashiya, Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of gadolinium doped ceria (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}) (2007) *Bulletin Materials Science* 30, 97-100.
- [131] K. Muthukkumaran, P. Kuppusami, E. Mohandas, V. S. Raghunathan, S. Selladurai, Ionic conductivity measurements in gadolinia doped ceria (2004) *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*, 1-8.
- [132] T. Miyashita, Loss of Gibbs Energy using Sm-doped ceria electrolytes in SOFCs considering local equilibrium while ion hopping (2009) *The Open Materials Science Journal*, 3, 47-49.
- [133] C. Ding, H. Lin, K. Sato, K. Amezawa, T. Kawada, J. Mizusaki, T. Hashida, Effect of thickness of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} electrolyte films on electrical performance of anode-supported solid oxide fuel cells (2010) *Journal of Power Sources*, 195, 5487-5492.
- [134] H. Lin, C. Ding, K. Kumada, K. Sato, Y. Tsutai *et al.* NiGDC Anode supported Ceria Electrolyte film and Its Application in Solid Oxide Fuel Cells (2008) *AIP Conf. Proc.*, 987, 54.
- [135] J. Walker, Boiling and the Leidenfrost effect, Cleveland State University, http://darkwing.uoregon.edu/~linke/papers/Walker_leidenfrost_essay.pdf, acessado em 20 de dezembro de 2011.
- [136] H.B. Wang, C.R. Xia, G.Y. Meng), D.K. Peng, Deposition and characterization of YSZ thin films by aerosol-assisted CVD (2000) *Materials Letters*, 44, 23–28.