

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

**OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE FILME FINO DE
DUPLO ELETRÓLITO (YSZ/CGO) COM ARQUITETURA
MULTICAMADA (METAL-CERÂMICO) VIA DEPOSIÇÃO POR *LASER*
PULSADO**

Raquel Pereira Reolon

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

Porto Alegre

2017

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

**OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE FILME FINO DE
DUPLO ELETRÓLITO (*YSZ/CGO*) COM ARQUITETURA
MULTICAMADA (METAL-CERÂMICO) VIA DEPOSIÇÃO POR *LASER*
PULSADO**

Raquel Pereira Reolon

Mestre em Engenharia de Materiais
Eng^a Química

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

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Annelise Kopp Alves

Dra. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Sergio Cava

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos as muitas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado.

Quero começar agradecendo a força maior que nos guia, que me deu saúde, força, coragem, vontade e determinação de buscar o que acredito e persistência para continuar seguindo em frente diante dos desafios. Pois mar calmo nunca fez um marinheiro experiente! Agradeço a cada fase da minha vida até hoje que me trouxe até aqui! E a jornada em busca deste doutorado me adornou com muitas descobertas pessoais e profissionais. “A mente que passa por uma experiência se abre e jamais consegue voltar à dimensão anterior”. Obrigado

Aos meus queridos pais, por me darem a base do essencial e de me lançarem à vida com firmeza, apoio e determinação. Ambos exemplos de coragem e realização de seus sonhos. Obrigado por estarem comigo a todos os momentos, seja esta presença de várias formas representada. A toda a minha família, meu muito obrigado.

Ao meu marido Bruno Lehmann, que me apoiou durante todo o momento dessa jornada, que compreendeu que para a realização deste trabalho a distância se fez necessária, distância que só nos fortaleceu estreitando ainda mais nossa compreensão, conhecimento mútuo e relação. Fazendo assim com que acreditássemos cada vez mais na força e no apoio mútuo pela busca de nossos sonhos.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação ao longo deste trabalho e por todos os anos anteriores que me trouxeram até este momento de realização, pelo incentivo e pelo apoio durante todos esses anos. Sempre estive pronto para me auxiliar e ensinar. Meu muito obrigada.

Aos meus orientadores na *Technical University of Denmark (DTU)*, em especial Prof. Dr. Vincenzo Esposito, por toda a orientação, oportunidade e apoio. Por me mostrar que a simplicidade é a chave para muitas coisas assim como na ciência. Um pesquisador não precisa de artifícios complexos para exprimir o seu conhecimento, mas sim precisa ser apenas compreendido em seu trabalho, que este é o ganho da ciência como um todo.

Ao Prof. Dr. Nini Pryds, pela orientação, ensino e oportunidade de fazer parte de uma equipe cheia de grandes pesquisadores.

Ao Dr. Simone Sanna, pelas orientações e treinamento no *PLD*, ao Dr. Sune Veltz pela incansável parceria na programação dos equipamentos de medição e dos reatores de análise das células.

Ao querido Prof. Dr. Nicolaos Bonanos, com o qual tive o prazer de fazer parte da sua última turma de Impedance analysis na DTU. Por todo ensinamento tanto na aula ou durante o desenvolvimento deste trabalho, quanto sua energia e alegria sendo companheiro para tomar um bom chimarrão e discutir as análises realizadas.

Dra. Severine Rasmousse, pelo exemplo de pesquisadora e profissional, que me acolheu na sua equipe, sou grata pelos seus ensinamentos em vários sentidos.

Aos meus queridos colegas da DTU, Yu Xu, Dechan Angmo, Belma Talic, Maria Navasa, Apiwat Dankeaw, Cristine Grings Schmidt, Rafael Silva, que me ajudaram a superar os desafios com mais alegria e satisfação, me dando força para seguir, me sentindo acolhida e em casa. A vida é simples, só não é fácil, porém com bons amigos a jornada se torna muito mais prazerosa. Obrigada!

Aos meus colegas do LACER-UFRGS por toda a ajuda e companheirismo. Em especial, ao Ramaugusto da Porciúncula Vieira que sempre esteve presente sendo como amigo ou colega que sem medir esforços sempre esteve ao meu lado não importando a distância e a Dr^a Cibele Halmeschleger pela amizade e por sempre estar presente quando eu precisei, ambos igualmente longe estiveram comigo por onde fui. Nossa amizade sempre foi maior do que a distância física. Obrigada por tudo!

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

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, tanto na concessão da bolsa sanduíche pelo Programa Ciência Sem Fronteiras, como na bolsa de doutorado no país.

“I learned that the way of progress is neither swift nor easy”.
(Marie Sklodowska Curie)

Essa tese é dedicada aos meus pais,

Márcia e Paulo.

E ao meu marido Bruno Lehmann.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	7
3	LIMITAÇÕES DA PESQUISA	8
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
4.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	9
4.1.1	TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	13
4.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	14
4.2.1	MATERIAIS E PROPRIEDADES ELÉTRICAS	16
4.3	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE FILME FINO (TF-SOFC)	18
4.3.1	ELETRÓLITO DE FILME FINO	22
4.3.2	ÂNODO DE FILME FINO	24
4.3.3	CÁTODO DE FILME FINO	25
4.3.4	SUPORTE	26
4.3.5	TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE FILME FINO	28
4.4	REFORMADORES.....	33
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
5.1	MATERIAIS	38
5.1.1	REAGENTES.....	38
5.1.2	SUPORTES METÁLICOS POROSOS.....	38
5.1.3	ALVOS DO <i>PLD</i>	42
5.2	METODOLOGIA.....	42
5.2.1	INTEGRAÇÃO DO REFORMADOR (CuO-CeO ₂) VIA <i>SPRAY</i> PIRÓLISE.....	43
5.2.2	INTEGRAÇÃO DO REFORMADOR (CuO-CeO ₂) VIA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO.....	45
5.2.3	INTEGRAÇÃO DO REFORMADOR / <i>BUFFER</i> VIA DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO.....	46
5.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	52
5.3.1	MORFOLOGIA DOS FILMES	52
5.3.2	CRISTALINIDADE.....	52
5.3.3	RUGOSIDADE SUPERFICIAL	53
5.3.4	MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO	53
5.3.5	REATOR DE ANÁLISE DE CONVERSÃO ENERGÉTICA	53
5.3.6	AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA - TÉCNICA DE VAN DER PAUW.....	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1	SUPORTE METÁLICO POROSO MONOCAMADA	57
6.1.1	METODOLOGIA (a1)-POLIMENTO E IMPREGNAÇÃO A VÁCUO	57
6.1.2	METODOLOGIA (a2) - REFORMADOR INTEGRADO VIA <i>SPRAY</i> PIRÓLISE.....	61
6.1.3	DESAFIOS DE INTEGRAÇÃO - COMPARAÇÃO DE DESIGN DE INTEGRAÇÃO VIA TÉCNICAS APLICADAS PARA SUBSTRATO POROSO MONOCAMADA.....	74
6.2	SUPORTE METÁLICO POROSO MULTICAMADA	74
6.2.1	REFORMADOR INTEGRADO VIA <i>SPRAY</i> PIRÓLISE.....	74

6.2.2	INTEGRAÇÃO DIRETA <i>TF SOFC</i> VIA <i>PLD</i>	84
6.2.3	DESAFIOS DE INTEGRAÇÃO - COMPARAÇÃO DE DESIGN DE INTEGRAÇÃO VIA TÉCNICAS APLICADAS PARA SUBSTRATO POROSO MULTICAMADA.....	90
7	CONCLUSÕES	94
7.1	QUANTO À INTEGRAÇÃO DE <i>TF-SOFC</i> SOB SUPORTE METÁLICO POROSO MONOCAMADA ...	94
7.1.1	QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DO REFORMADOR CuO-CeO_2 VIA TÉCNICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO/ DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO:.....	94
7.1.2	QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DO REFORMADOR CuO-CeO_2 VIA TÉCNICA DE <i>SPRAY</i> PIRÓLISE/ DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO:.....	94
7.2	QUANTO À INTEGRAÇÃO DE <i>TF-SOFC</i> SOB SUPORTE METÁLICO POROSO MULTICAMADA...	95
7.2.1	QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DO REFORMADOR CuO-CeO_2 VIA TÉCNICA DE <i>SPRAY</i> PIRÓLISE	95
7.2.2	QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DE <i>BUFFER</i> VIA TÉCNICA DIRETA DE <i>PLD</i>	96
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Papel das células a combustível como recurso de energia renovável [3]

Figura 1.2 Empresas detentoras de patentes em energia renovável com base no tipo de energia renovável investida e as 4 principais detentoras de patentes de energia renovável (Toyota, GM, GE e Samsung)[6].

Figura 1.3 Representação gráfica da rugosidade superficial do suporte metálico poroso e suas limitações quando aplicado em deposição de filmes finos via deposição de laser pulsado.

Figura 1.4 Gráfico correlacionando as publicações mostradas no website Science Direct referentes a publicações em áreas de estudo como: célula a combustível de óxido sólido, célula a combustível de filme fino, suporte metálico poroso, reformadores internos, células a combustível a baixa temperatura, eletrólito dupla camada YSZ/CGO e a aplicação da técnica de deposição por laser pulsado entre 2009 até 2018.

Figura 4.1 Esquema baseado nos dois tipos de célula a combustível mais relevantes dependendo do íon móvel através do eletrólito (a) H^+ , (b) O^{2-} . As diferentes sub reações são descritas para cada caso.[26]

Figura 4.2 Curva I-V característica mostrando a voltagem de uma célula a combustível ideal e real (extraída [26]).

Figura 4.3 Representação esquemática de curva I-V-P mostrando efeitos típicos da polarização de células de combustível de óxido sólido com diminuição de temperatura e a curva de densidade de energia de célula combustível correlacionada.

Figura 4.1 Esquema das interfaces eletrodo-eletrólito e TPB.

Figura 4.5 Esquema do mecanismo de condutividade iônica nos sistemas fluorita.

Figura 4.6 Gráfico comparativo de energia específica e densidade de energia de várias fontes de energia portáteis, extraído de [59]. Valores estimados como ainda em desenvolvimento.

Figura 4.7 Gráfico Arrhenius de materiais típicos de eletrólito de SOFC que mostram a espessura e temperaturas ideais para obter um eletrólito ASR máximo abaixo de $0,15 \Omega cm^2$ e materiais possíveis para técnicas de suporte e deposição compatíveis com a temperatura de operação e a espessura do eletrólito.[66]

Figura 4.8 Representação esquemática da célula com suporte cerâmico e da célula com suporte metálico [87].

Figura 4.9 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 [98].

Figura 4.10 Representação esquemática da técnica de PLD. [101]

Figura 4.11 Desenho descritivo do balanço/equilíbrio entre matrizes cerâmicas utilizadas em reformadores, assim como dopantes em relação a valores econômicos e viabilidade de preço e reforma com alta eficiência de combustíveis líquidos.

Figura 4.12 Descrição de ciclo de reforma do metanol com reformador a base de céria e cobre.

Figura 5.1 Fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

Figura 5.2 Suportes metálicos porosos utilizados neste trabalho: (a) Suporte metálico monocamada (aço inox), (b) Suporte metálico multicamada (Ni/ Ni- YSZ).

Figura 5.3 Imagens por MEV do suporte metálico poroso monocamada: (a) Topografia do suporte; (b) Zoom in na topografia do suporte; (c) Imagens por MEV do corte transversal do suporte.

Figura 5.4 Perfilômetro-análise superficial da rugosidade: Gráfico 3D da região superficial do suporte metálico poroso monocamada.

Figura 5.5 Perfilômetro-análise superficial da rugosidade: Gráfico análise linear das médias rugosidade superficial do suporte metálico poroso monocamada.

Figura 5.6 Imagem por MEV do suporte metálico poroso multicamada.

A Figura 5.7 Imagens de MEV suporte metálico monocamada: (a) transversal total do suporte,(b) detalhe da camada superior,(c) detalhe da camada intermediária,(d) detalhe da camada inferior.

Figura 5.8 Desenho descritivo de proposta de integração de reformador via spray pirólise e layout final da TF SOFC com reformador interno.

Figura 5.9 Fotografias do equipamento de spray pirólise: (a) visão geral do equipamento,(b) foto com vista frontal da chapa desenvolvida para esta pesquisa, (c) foto do controlador da chapa de aquecimento,(d) foto com vista lateral da chapa de aquecimento, (e) foto com vista de topo da chapa de aquecimento com a amostra.

Figura 5.10 Descrição detalhada de metodologia de impregnação a vácuo aplicada sobre suporte metálico poroso monocamada(b) detalhe reformador dentro dos poros por impregnação a vácuo.

Figura 5.11 Fotografias do equipamento de PLD utilizado neste trabalho na DTU: (a)Visão geral interna da câmara de PLD,(b) Foto do suporte com amostra sendo retirada do equipamento., (c) Detalhe interno das resistências de aquecimento do substrato, (d) Alvo para PLD sendo instalado no suporte do carrossel da câmara.

Figura 5.12 Difratoograma de raios X dos pós co-precipitados utilizados para o desenvolvimento do alvo para o PLD.

Figura 5.13 Descrição detalhada da metodologia (a) aplicada para o suporte metálico poroso monocamada e dividida em (a1) impregnação a vácuo do reformador e (a2) integração do reformador via spray pirólise. Após ambas técnicas de integração aplicadas foram em seguida integradas via PLD com a TF-SOFC.

Figura 5.14 Descrição detalhada da metodologia (b) aplicada para o suporte metálico poroso multicamada e dividida em (b1) integração do reformador via spray pirólise e (b2) direta

deposição de buffer por PLD. Após ambas técnicas de integração aplicadas foram em seguida integradas via PLD com a TF-SOFC.

Figura 5.15 Fotografias do reator de análise utilizado neste trabalho: (a) Estação de análise FUELCON, (b) layout interno da casa de alumina para análise com a célula 5 x 5 cm, (c) célula acoplada e selada, (d), (e) e (f) modificações nos contatos e layout interno do reator para as TF SOFC.

Figura 5.16 Demonstração de selagem e preparação da célula para ser acoplada e analisada no reator de análise de conversão energética. (a) selagem da célula na placa inferior de alumina, (b) selagem superior das bordas, (c) área reativa da célula com diâmetro de 7 mm, (d) desenho esquemático de layout final da célula sanduichada e selada para análise, (e) acoplamento da célula no reator.

Figura 5.17 Fotografias do equipamento utilizado para a análise de van der Pauw: a) mostra suporte de análise da amostra a ser acoplado no forno tubular. (b) mostra os quatro pontos de contatos do holder, (c) forno tubular do equipamento.

Figura 6.1 Imagem por MEV de topo do suporte metálico poroso impregnado a vácuo com solução precursora do reformador CeO_2 - CuO .

Figura 6.2 (a) Imagem por MEV da seção transversal do suporte metálico impregnado a vácuo e (b) detalhe da imagem de MEV indicando a impregnação dentro da porosidade superficial do suporte.

Figura 6.3 Imagens por MEV de seção transversal do suporte metálico poroso monocamada impregnado a vácuo com deposição da camada do reformador via deposição de laser pulsado em região sem porosidade do suporte: (a) 30 min PLD; (b) 1h PLD

Figura 6.4 Difrátogramas de raio-X do reformador obtido por deposição de laser pulsado sob suporte metálico poroso monocamada e monocristal MgO . Azul: 30 min PLD; Preto: 1h PLD suporte metálico; Vermelho: 30 min no suporte monocristal MgO .

Figura 6.5 Imagem por MEV da seção transversal do suporte metálico poroso monocamada impregnado a vácuo com deposição da camada do reformador via deposição de laser pulsado em região sob poros.

Figura 6.6 Análise de van der Pauw da condutância dos reformadores em função das diferentes concentrações de cobre no reformador para as diferentes temperaturas de operação em TF-SOFC com atmosfera redutora de 9 % H_2 (gás de segurança).

Figura 6.7 Imagem por MEV topográfica dos filmes de reformador obtidos via técnica de spray pirólise com parâmetros variável da vazão de deposição: a) 0,85 mL/min; b) 1 mL/min, c) 1,5 mL/min.

Figura 6.8 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de spray pirólise com parâmetro variável da distância entre o suporte e o bico aspersor: a) 3 cm; b) 6 cm.

Figura 6.9 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de spray pirólise com parâmetro variável como pressão da solução aspergida: (a) 3kPa, (b) 5 kPa, (c) 9 kPa.

Figura 6.10 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de spray pirólise, com parâmetro variável como volume de solução: (a) 20mL, (b) 30mL, (c) 40 mL

Figura 6.11 Imagens por MEV da seção transversal dos reformadores obtidos via técnica de spray pirólise, com parâmetro variável como volume de solução: (a) 20mL, (b) 30mL, (c) 40 mL.

Figura 6.12 Imagens por MEV dos filmes obtidos via spray pirólise sob suporte metálico monocamada e correspondente reduções de rugosidade superficial: (a) Imagem de seção transversal: (a1) suporte original, (a2) deposição de 20 mL, (a3) deposição de 40 mL, (a4) deposição de 30 mL; (b) Imagem topográfica: (b1) topografia original com rugosidade média de 16,35 μm ; (b2) depositado com 20 mL com rugosidade média de 9,38 μm (b3) depositado com 40mL com rugosidade média de 5,92 μm e (b4) depositado com 30ml com rugosidade média de 4,73 μm .

Figura 6.13 (a) Imagem por MEV transversal mostrando todas as camadas depositadas por PLD como NiO Sc - YSZ, YSZ, CGO e LSC; (b) Imagem por MEV mostrando zoom in da morfologia típica dos filmes obtidos por PLD.

Figura 6.14 Imagem por MEV transversal mostrando todas as camadas depositadas por PDL sendo YSZ, CGO e LSC sobre suporte metálico poroso mono camada previamente recoberto por filme de reformador via técnica de spray pirólise.

Figura 6.15 Imagens por MEV da seção transversal, das camadas de célula a combustível de filme fino depositadas por PLD, sobre suporte metálico poroso previamente recoberto por filme de reformador via spray pirólise.

Figura 6.16 Imagens topográficas dos reformadores desenvolvidos via spray pirólise contendo como parâmetro variável a vazão da solução com volume fixo de 10mL: (a) 0,25mL/min, (b) 0,5 mL/min, (c) 1,0 mL/min

Figura 6.17 Imagens da seção transversal dos filmes do reformador obtidos via técnica de spray pirólise (a) 5 mL, (b) 7,5 mL, (c) 10 mL.

Figura 6.18 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de spray pirólise sob suporte metálico multicamada e correspondente reduções de rugosidade superficial: Imagem de seção transversal dos filmes (a1) deposição com 5mL, (a2) deposição com 7,5 mL, (a3) deposição com 10 mL; (b1) topografia original da amostra com rugosidade média de 4 μm ; (b2) topografia do filme depositado com 5 ml com rugosidade média de 2,05 μm (b3) topografia do filme depositado com 7,5 mL com rugosidade média de 1,61 μm e (b4) topografia do filme reformador depositado com 10mL com rugosidade média de 1,48 μm .

Figura 6.19 Imagens da seção transversal dos filmes do reformador obtidos via técnica de spray pirólise (layout de integração)

Figura 6.20 (a) Seção transversal indicando as camadas depositadas por PLD, (b) ampliação e (c) detalhe das camadas TF-SOFC em ampliação.

Figura 6.21 (a) Imagens da seção transversal da célula de filme fino sob suporte metálico poroso multicamada após análise eletroquímica e (b) detalhe da camada de reformador em interface com o eletrólito.

Figura 6.22 Difractogramas de raios X do filme de reformador CuO-CeO₂ após tratamento em análise van der Pauw em atmosfera redutora (9% H₂)

Figura 6.23 Imagens de topo dos filmes de reformador obtidos via spray pirólise, antes e após análise de redução do cobre em atmosferas redutoras (9% H₂): (a1) 5%Cu antes da redução; (a2) 5%Cu depois da redução; (a3) detalhe 5%Cu depois da redução; (b1) 15%Cu antes da redução; (b2) 15%Cu depois da redução; (b3) detalhe 15%Cu depois da redução; (c1) 25%Cu antes da redução; (c2) 25%Cu depois da redução; (c3) detalhe 25%Cu depois da redução; (d1) 35%Cu antes da redução; (d2) 35%Cu depois da redução; (d3) detalhe 35%Cu depois da redução; (e1) 40%Cu antes da redução; (e2) 40%Cu depois da redução; (e3) detalhe 40%Cu depois da redução.

Figura 6.24 Imagens de topo do filme reformador com 15% Cu após redução do cobre.

Figura 6. 25 (a) Imagem com análise de mapeamento da composição química da superfície do filme 15Cu% por MET; (b) Line scan da superfície do filme; (c) mapeamento de composição química da camada interna do filme após redução.

Figura 6.26 Imagens topográficas do suporte metálico multicamada e dos filmes buffer NiO/Sc-YSZ depositados via PLD variando tempo de deposição: (a) original do suporte; (a1) detalhe original do suporte; (b) 20 min de deposição; (b1) detalhe 20 min de deposição; (c) 30 min de deposição; (c1) detalhe 30 min de deposição; (d) 40 min; (d1) detalhe 40 min de deposição.

Figura 6.27 Imagens por MEV dos filmes de NiO/Sc-YSZ obtidos via PLD e correspondentes reduções de rugosidade superficial analisadas em profilômetro: (a1) transversal do filme depositado por 20 min, (a2) transversal do filme depositado por 30 min; (c3) transversal do filme depositado por 40 min; (b1) topografia original da amostra com rugosidade média de 4 µm; (b2) topografia do filme depositado durante 20 min com rugosidade média de 3,55 µm; (b3) topografia do filme depositado por 30 min com rugosidade média de 3,20 µm; e (b4) topografia filme depositado por 40 min com rugosidade média de 2,95 µm.

Figura 6.28 Imagens por MEV da seção transversal mostrando: a) Uma visão geral de todas as camadas depositadas para o TF-SOFC desenvolvido sem coletor de corrente Pt. (b) Uma imagem por MEV de zoom in das camadas depositadas. (c) zoom in medindo a espessura de cada camada. Para a medida de dimensões foi utilizado o software ImageJ. Os números indicados na imagem por MEV estão indexados à camada correspondente listada na Tabela 6.3

Figura 6.29 Imagens por MEV da seção transversal da célula de filme fino desenvolvida sobre suporte metálico multicamada : (a) mostra influência da superfície do suporte com partículas de níquel em posições randômicas- Filmes depositados mimetizam a morfologia da superfície (finger print); (b) influência do tamanho da partícula de níquel na superfície do suporte diante da deposição de filme finos por deposição de laser pulsado.

Figura 6.30 Gráfico I-V-P da análise de conversão energética em gás de segurança (9%H₂) na temperatura de 650 °C para TF-SOFC desenvolvida sobre suporte poroso multicamada.

Figura 6.31 Imagens de seção transversal das células de filme fino desenvolvidas: (a) com técnica direta por PLD de buffer sobre suportes porosos multicamada; (b) com técnica de deposição de reformador via spray pirólise sobre suporte poroso multicamada.

Figura 6.32 Imagens por MEV da seção transversal das células de filme fino desenvolvidas (comparativo) (a) técnica de PLD direto; (b) técnica de spray pirólise para desenvolver o reformador.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Reações de eletrodos , células a combustível e potenciais elétricos relacionados.

Tabela 4.2 Resumo das principais características dos diferentes tipos de células a combustível quanto ao material de composição do eletrólito, mobilidade de íons, combustíveis compatíveis e temperatura de operação típica.

Tabela 5.1 Reagentes empregados e suas funções.

Tabela 6. 1 Composição e função das diferentes camadas depositadas por deposição de laser pulsado analisadas por MEV sobre amostra transversal polida da célula de filme fino sobre reformador no suporte monocamada.

Tabela 6.2 Componentes da TF-SOFC com seus correspondentes CET para temperatura operacionais de células de filme fino.

Tabela 6.3 Composição e função das diferentes camadas depositadas por PLD, analisadas por MEV sobre amostra transversal polida da célula de filme fino sobre reformador no suporte multicamada.

Tabela 6.4 Descreve os grupos de pesquisa na área (TF-SOFC) Estado da arte de valores e a descrição dos componentes de suas TF-SOFC respectivamente desenvolvida.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

FC - Célula a combustível

θ - Ângulo difratado

AFC - Célula a combustível com eletrólito alcalino

CGO - Céria dopada com gadolínia

DFV- Deposição física por vapor

DMFC - Célula a combustível de metanol direto

DQV- Deposição química por vapor

DRX- Difração de raios X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

F - Constante de Faraday

I - Corrente aplicada

K - Constante de equilíbrio

E_{FC} - Potencial eletroquímico da célula a combustível

E_{FC}^0 - Potencial ideal padrão da célula

PLD - Deposição a laser pulsado

TF-SOFC - Células a combustível de óxido sólido de filme fino

MCFC - Célula a combustível de carbonato fundido

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

OCV - Tensão de circuito aberto

PO_2 - Pressão parcial de oxigênio

PAFC - Célula a combustível de ácido fosfórico

PEM - Célula a combustível com eletrólito polimérico

R- Constante dos gases ideais.

SDC - Céria dopada com samária

SOFC - Célula a combustível de óxido sólido

T- Temperatura

V- Voltagem

YDC - Céria dopada com ítria

YSZ- Zircônia estabilizada por ítria

LSC - Cobaltitas de lantânio estrôncio

LT-SOFC - Célula a combustível de baixa temperatura

MIEC - Condutor eletrônico e iônico misto

μ - SOFC - Micro célula a combustível de óxido sólido

MEMs – Micro sistemas eletromecânicos

PVD – Deposição física de vapor

ALD- Deposição de camada atômica

E_{oxi} – Potencial de oxidação

E_{red} – Potencial de redução

η_{act} - Perdas por ativação

η_{ohm} - Perdas ôhmica

η_{con} - Perdas por concentração

TPB – Limite de fase tripla

TEM- Microscopia eletrônica de transmissão

RESUMO

Neste trabalho foram investigados processos de otimização para integração de suportes metálicos porosos selecionados (mono e multicamada) para desenvolvimento de células a combustível de filme fino (*TF-SOFC*) via deposição de laser pulsado (*PLD*). A rugosidade superficial micrométrica dos suportes metálicos porosos é um fator de sensibilidade e limitação na utilização da técnica de *PLD* para a obtenção de filmes finos nanométricos de alta qualidade. Sendo assim, foram avaliadas técnicas de integração capazes de reduzir a rugosidade superficial próxima a uma escala nanométrica. Entre os processos de integração estudados, a técnica de *spray* pirólise foi aplicada para a integração de filme de reformador com base em céria e compostos de cobre (Cu-CeO₂), sob suportes metálicos porosos selecionados. No bico aspersor o ar comprimido foi usado como agente atomizador da solução precursora na obtenção do filme reformador. As soluções precursoras foram baseadas em água deionizada como solvente. O nitrato de cério e o nitrato de cobre foram usados como agentes precursores. Os filmes foram depositados em dois suportes porosos metálicos previamente desenvolvidos para servirem de suporte para células a combustível. Os parâmetros de deposição como pressão de ar, concentração do sal precursor nitrato de cobre, volume de solução depositado e distância do aspersor, foram investigados e associados à qualidade dos filmes. As etapas de preparação e as características microestruturais do reformador obtido, assim como a redução da rugosidade superficial dos suportes com sua incorporação, foram avaliadas de forma a viabilizar a integração a um design *TF-SOFC*. Os resultados mostram filmes com boa aderência sob os suportes, apresentando superfícies planas, diminuindo a rugosidade superficial original do mesmo e viabilizando a integração de *TF-SOFC* via *PLD*. A composição final apresentou uma mistura de duas fases (Cu-CeO₂) como esperado. Foi também investigada a impregnação a vácuo do reformador no suporte metálico monocamada, porém não foi satisfatório o nivelamento superficial dos poros de forma a viabilizar o desenvolvimento de filmes finos via *PLD* em sua superfície. Da mesma forma foi investigada a deposição direta de filme *buffer* de NiO/Sc-YSZ sob suporte metálico poroso multicamada. Apesar de não apresentar fácil reprodutibilidade via aplicação direta de filme *buffer* por *PLD*, foi possível a obtenção e a integração de célula a combustível de filme fino sobre o suporte metálico poroso com sucesso e sua análise de conversão energética foi de 400mW.cm⁻² a 650 °C em gás de segurança (9% H₂). Filmes nanométricos com características estruturais específicas foram obtidos via *PLD* juntamente com processos de integração eficientes sob suporte poroso metálico onde a arquitetura multicamada da célula de filme fino foi integrada e harmoniosamente estruturada.

ABSTRACT

In this work, optimization processes were investigated for the integration of selected porous metal supports (mono and multilayer) for the development of thin film fuel cells (TF-SOFC) via pulsed laser deposition (PLD). The micrometric surface roughness of the porous metal supports is a factor of sensitivity and limitation in the use of the PLD technique to obtain high quality nanometric thin films. Therefore, integration techniques capable of reducing surface roughness close to a nanometric scale were evaluated. Among the integration processes studied, the spray pyrolysis technique was applied for the integration of ceria-based reformer films and copper compounds (Cu-CeO₂), under selected porous metal substrates. In the spray nozzle the compressed air was used as atomizing agent of the precursor solution in obtaining the reforming film. The precursor solutions were based on deionized water as the solvent. Cerium nitrate and copper nitrate were used as precursor agents. The films were deposited on two metal porous supports previously developed to serve as support for fuel cells. The deposition parameters such as air pressure, copper nitrate precursor salt concentration, deposited solution volume and sprinkler distance were investigated and associated with the quality of the films. The preparation steps and the microstructural characteristics of the reformer obtained, as well as the reduction of the surface roughness of the supports with their incorporation, were evaluated in order to allow integration to a TF-SOFC design. The results show films with good adhesion under the supports, presenting flat surfaces, reducing the original surface roughness of the same and enabling the integration of TF-SOFC via PLD. The final composition presented a two-phase mixture (Cu-CeO₂) as expected. Vacuum impregnation of the reformer was also investigated in the monolayer metal support, however the superficial leveling of the pores was not satisfactory in order to allow the development of thin films via PLD on their surface. Likewise, direct deposition of NiO / Sc-YSZ buffer films on multilayer porous metal support was investigated. Although it did not present an easy reproducibility through direct application of PLD buffered film, it was possible to obtain and integrate thin film fuel cell onto the porous metal support successfully and its energy conversion analysis was 400mW.cm⁻² at 650 °C in safety gas (9% H₂). Nanoscale films with specific structural characteristics were obtained via PLD together with efficient integration processes under metal porous support where the multilayer architecture of the thin film cell was integrated and harmoniously structured.

1 INTRODUÇÃO

O fornecimento ininterrupto de energia com confiabilidade, mobilidade e com impacto ambiental minimizado é um requisito inquestionável que cresce de forma exponencial com os novos padrões de vida da sociedade atual [1]. Uma vez que se tem um crescimento dos dispositivos eletrônicos personalizados e a alta dependência da sociedade por energia portátil, vê-se necessária a renovação das diretrizes de fontes de energia e a investigação em novas alternativas de fonte energética sustentável. Há uma crescente preocupação com a segurança do suprimento energético futuro, preocupação esta que resultou em uma forte demanda por tecnologias mais limpas e eficientes. A realidade da demanda energética crescente vem ao encontro da realidade aplicável de fontes de energia com tecnologias confiáveis capazes de suprir tais exigências [2]. A consideração dos combustíveis fósseis como uma fonte de energia a longo prazo está se tornando difícil de justificar e não é somente baseado no esgotamento das reservas globais de petróleo, mas especificamente, falando em emissões de CO₂, óxidos nitrosos que são considerados os principais contribuintes para o aquecimento global.

Dentre as tecnologias renováveis em desenvolvimento, a célula a combustível tem se apresentado com vantagens em relação a outros sistemas sustentáveis devido à sua alta eficiência de conversão energética, sua flexibilidade de combustível e de acoplagem, sendo capaz de trabalhar também em conjunto com outros sistemas.

As células a combustível são dispositivos de conversão de energia eletroquímica que produzem eletricidade e calor combinando combustível e um oxidante. Os componentes básicos da célula a combustível incluem um eletrólito e dois eletrodos, um cátodo e um ânodo. São consideradas um dos melhores recursos sustentáveis que podem ser usados e aplicados de macro-escalas a nano-escalas. A Figura 1.1 mostra a flexibilidade de operação das células a combustível para gerar eficientemente energia a partir de hidrogênio, metanol, gás natural ou hidrocarbonetos superiores[2]. Também podem operar com combustíveis reformados (diesel, querosene), ou com combustíveis gasosos e líquidos renováveis, como bioetanol. A Figura 1.1 descreve também sua abrangência de aplicabilidade podendo ser construídas para um amplo espectro de aplicativos de geração de energia desde dispositivos portáteis, como carregadores de bateria [3] a automóveis, aeronaves, navios e usinas de energia em larga escala [4].

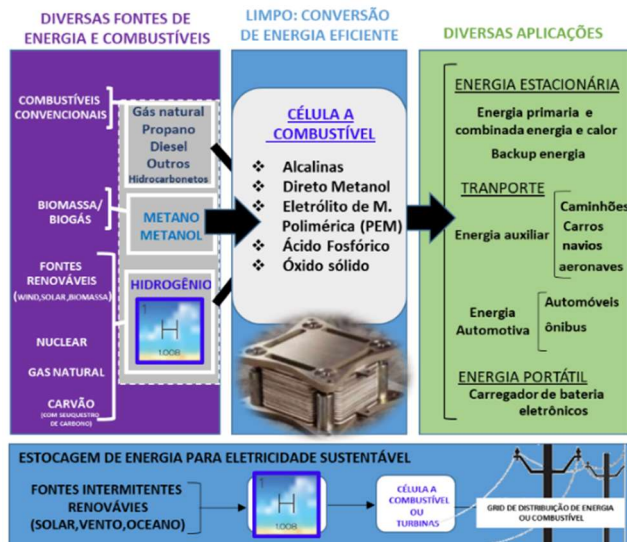


Figura 1.1 Papel das células a combustível como recurso de energia renovável [3].

Marcas líderes no mercado automobilístico e de dispositivos portáteis têm investido consistentemente em tecnologias sustentáveis. Pode-se provar isso avaliando suas patentes. A Figura 1.2 mostra descrição das patentes investidas por grandes marcas do mercado atual, sendo apresentada uma relação das Marcas das Empresas detentoras de patentes em energia renováveis nos EUA descrevendo a quantidade de patentes em cada tipo de energia renovável investida.

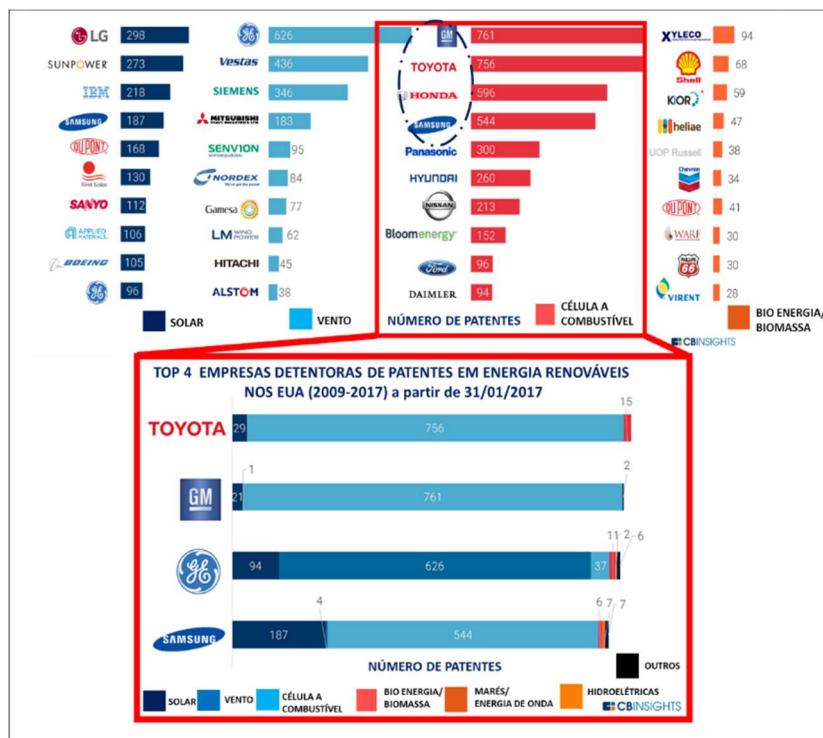


Figura 1.2 Empresas detentoras de patentes em energia renovável com base no tipo de energia renovável investida e as 4 principais detentoras de patentes de energia renovável (Toyota, GM, GE e Samsung)[6].

Pode-se constatar que as 4 maiores detentoras de patente são a Toyota, a GM, GE e a Samsung. Vê-se em destaque que de quase todas as patentes da Toyota, cerca de 95%, foram em tecnologias de células a combustível [5].

A Toyota, desenvolveu o primeiro veículo a hidrogênio vendido comercialmente no mundo, com tecnologia a célula a combustível, chamado de Mirai, palavra que significa futuro em japonês. São conhecidos, também, no setor de mobilidade automotiva sustentável o Clarity, da Honda ou mesmo o Tucson da Hyundai.

Desta forma, é de extrema importância o entendimento das dimensões desta tecnologia e sua grande gama de aplicabilidade. Em tempos de busca por energia associada à sustentabilidade e autonomia portátil, as células a combustível vêm se destacando.

As células a combustível de óxido sólido (*SOFC*), podem operar na faixa de 500-1000 °C, mas atualmente está na faixa de 600-900 °C [6]. A redução da temperatura operacional para células a combustível de óxido sólido abre possibilidades para novas aplicações, como sistemas miniaturizados para aplicações móveis [7,8].

Reduzir a temperatura operacional do *SOFC* para 400-500 °C é o grande desafio desta tecnologia, ou seja desenvolver células a combustível de filmes finos [9]. Para poder atingir um desempenho suficientemente bom a baixas temperaturas de operação, são necessárias uma baixa resistência ôhmica e a alta atividade eletroquímica, que pode ser alcançado se for reduzida a espessura do eletrólito e adaptada a porosidade, bem como a composição dos eletrodos. Os primeiros resultados de *TF-SOFC* mostraram-se encorajadores [10,11]. Reduzir a temperatura operacional abaixo de 600 °C melhora a estabilidade da célula a longo prazo e reduz o tempo de inicialização [12,13,14].

Devido à tendência tecnológica na miniaturização dos dispositivos, associada a uma redução de custos na fabricação dos mesmos, a utilização de materiais na forma de filmes finos cerâmicos tem surgido como alternativa no preenchimento dos seguintes requisitos: menores quantidades de reagentes, menores tempos de operação, menor consumo de energia consequentemente menor custo final.

Para tanto, faz-se necessário o estudo da composição de eletrodos e eletrólito como filmes finos para baixar a resistência ôhmica e as resistências do sistema como um todo. Zircônia estabilizada por ítria (YSZ) ou de céria dopada com gadolínia (CGO) são duas alternativas utilizadas como eletrólito que podem permitir que essa temperatura de operação seja diminuída.

A combinação entre esses dois materiais, isto é eletrólito com dupla camada (CGO / YSZ), pode levar a um eletrólito de alto desempenho e é geralmente adotado em SOFCs baseados em cátodo de cobaltitas de lantânio estrôncio (LSC). O uso de CGO no lado do cátodo dificulta a segregação de Sr para a camada YSZ e garante uma maior condutividade iônica total. No outro lado, a camada YSZ protege o CGO da redução química, evitando assim o estresse mecânico e vazamentos eletrônicos no eletrólito.

Processos convencionais de produção de células a combustível de óxido sólido como *tape casting* necessitam normalmente de um processo de sinterização a temperaturas altas como >1200 °C [15, 16] impossibilitando o uso de interconectores ou mesmo suporte metálicos para o desenvolvimento das mesmas. Assim, há um significativo interesse em novas técnicas para o desenvolvimento de células de filme fino a baixas temperaturas. O que é o caso da deposição a laser pulsado (*PLD*) que é particularmente atraente para a obtenção de filmes finos electrocerâmicos, por permitir um controle fino da espessura do filme, da composição, da temperatura de deposição e das características microestruturais. A técnica de *spray* pirólise é igualmente um método para a deposição de filmes finos a baixas temperaturas. Essa técnica quando comparada com os outros métodos de deposição oferece um baixo custo em equipamento e manutenção, principalmente quando comparado ao *PLD*.

Com o advento das baixas temperaturas de operação, o aço inox que originalmente era usado como coletor em células a combustível, está recentemente sendo aplicado como suporte para a mesma [17]. Esta nova aplicação do aço inox vem sendo investigada por agregar várias vantagens em relação ao suporte cerâmico como resistência mecânica e diminuição de custo. Porém, embora a integração do suporte metálico em FC como suporte seja vantajoso se faz necessário o estudo de sua integração. Neste caso a rugosidade superficial do suporte metálico é um grande desafio, pois tecnologias aplicadas para o desenvolvimento de filmes finos, como para o desenvolvimento de *TF-SOFC*, possuem requisitos nas técnicas como o *PLD* que necessita de uma nanoporosidade superficial, com pelo menos poros superficiais menores que 1µm. Assim, faz-se necessário um estudo de otimização de integração de suportes metálicos porosos para a incorporação dos mesmos como suporte para o desenvolvimento de *TF-SOFC* pela técnica de *PLD*, por exemplo. Considerando a capacidade das células de operar com flexibilidade de combustíveis, visando agregar valor e ao mesmo tempo solucionar as questões de rugosidade superficial dos suportes metálicos porosos foi proposto a integração de reformador sob suporte.

Isso reduziria a rugosidade superficial do mesmo e viabilizaria o desenvolvimento de *TF-SOFC* por *PLD*.

A Figura 1.3 descreve o desafio de integração de filmes finos em suporte poroso. Para a deposição dos filmes com a técnica de deposição por laser pulsado (*PLD*) são obtidos filmes finos em escala nanométrica necessitando uma superfície com pelo menos nanoporosidade.

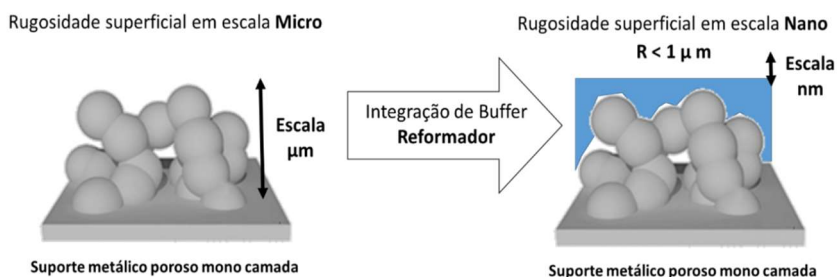


Figura 1.3 Representação gráfica da rugosidade superficial do suporte metálico poroso e suas limitações quando aplicado em deposição de filmes finos via deposição de laser pulsado.

O conceito eletroquímico da integração *TF-SOFC* com o reformador consiste em converter metanol ou etanol a energia química, em energia elétrica em um único dispositivo, aumentando as reações de um reator químico adequado e suas aplicações. Dada a capacidade de armazenamento de energia muito maior do metanol, em comparação com baterias, as *TF-SOFCs* mostram uma grande promessa como dispositivo de energia portátil com reformadores integrados e estima-se que podem ter até quatro vezes mais energia por unidade de volume e peso específico de energia por comparação com o estado da arte de baterias recarregáveis tais como baterias de Li e Ni metálico [18]. Neste sentido mostra-se interessante e promissora a linha de desenvolvimento de *TF-SOFC*, onde agrega eficiência e viabilidade de aplicação quando se tem o reformador integrado a mesma.

A Figura 1.4 mostra um gráfico comparativo do número de publicações ao longo dos anos investigados através do website *science direct*. São descritos os artigos publicados desde 2009 a 2018, sobre os assuntos relacionados a este trabalho como: publicações sobre *TF-SOFC*, *SOFC* e *FC* com operação a baixas temperaturas. Os mesmos apresentaram um salto de investigações e publicações ao longo dos anos desde 2009 e principalmente no último ano. Já para eletrólitos de dupla camada *YSZ/CGO* as investigações são mais restritas, porém mostra um maior interesse dependendo de sua aplicação. Apesar de apresentar aumentos nas publicações a integração de suporte metálico poroso a *FC* ainda está limitada, porque a investigação da capacidade da célula a operar a baixas temperaturas, é relativamente recente.

E finalmente para a investigação das publicações com PLD associado ao desenvolvimento de célula de filme fino vê-se crescente interesse nos últimos anos mostrando-se atrativa e viável.

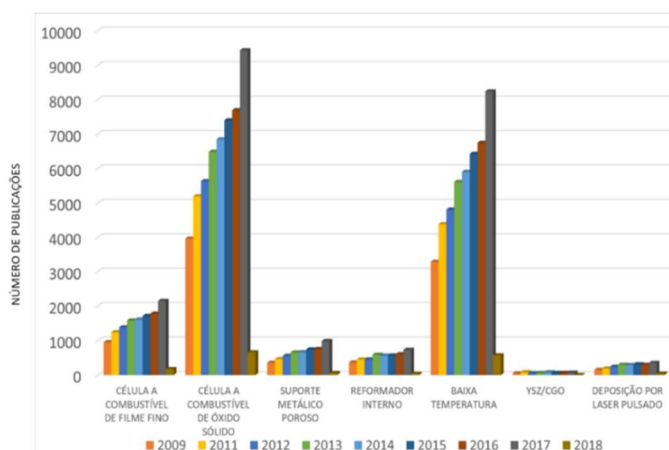


Figura 1. 4 Gráfico correlacionando as publicações mostradas no website Science Direct referentes a publicações em áreas de estudo como: célula a combustível de óxido sólido, célula a combustível de filme fino, suporte metálico poroso, reformadores internos, células a combustível a baixa temperatura, eletrólito dupla camada YSZ/CGO e a aplicação da técnica de deposição por laser pulsado entre 2009 até 2018.

Neste contexto, este trabalho se insere com o estudo da otimização de integração, com a avaliação da redução da rugosidade superficial de suportes metálicos porosos para viabilizar o desenvolvimento de *TF-SOFC* via *PLD* sobre os mesmos. Para tanto, técnicas de otimização para integração foram avaliadas, como, por exemplo, integração direta de reformador de etanol/metanol sob suporte metálico poroso beneficiando a sinergia significativamente da mesma a baixas temperaturas. O suporte metálico poroso quando integrado com um reformador de base cerâmica atenua os problemas termo-mecânicos relacionados a integração cerâmico-metal servindo como uma solução de interface cerâmica-cerâmica, onde permite alcançar melhor compatibilidade entre os componentes como os materiais para o *TF-SOFC*. Para a análise de integração otimizada de célula a combustível suportada por metal poroso, a seleção devida de diferentes materiais aplicados como metodologias para *SOFC* operando a baixas temperaturas foram aplicadas focando na sua eficiência e desempenho, ou seja, eletrólito CGO / YSZ de dupla camada, cátodo nanoestruturado $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC) cúbico e ânodo metálico poroso foram utilizados. Também, são destacados os critérios de design que foram levados em consideração para *TF-SOFC*, especialmente para células suportadas em metais porosos. Como estudo de caso, foi selecionada a configuração bem-sucedida de “arquitetura múltipla”. Esta configuração já mostrou resultados promissores [19,20,21,22] e os *SOFCs* suportados em metal têm várias vantagens em termos de custo, gerenciamento de calor e confiabilidade mecânica[23].

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é otimizar a integração de suporte metálico poroso via implementação de processos para a redução da sua rugosidade superficial viabilizando o desenvolvimento de células de filme fino (*TF-SOFC*) com duplo eletrólito (YSZ/CGO) via deposição de *laser* pulsado. Apresentar arquitetura multicamada (metal-cerâmico), e assim analisar a célula a combustível de filme fino obtida sobre suporte metálico poroso em relação às suas características microestruturais e arquitetura multicamada, assim como sua conversão energética.

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

i) Definir os parâmetros de deposição do filme de reformador sob suporte metálico poroso mono e multicamada via técnica de *spray* pirólise como: pressão de ar usada, espessura de camada; distância do aspersor, vazão da solução precursora e volume depositado;

ii) Determinar o percentual de redução de rugosidade possível a ser atingida com a metodologia de otimização de integração aplicada para os suportes metálicos porosos multi e monocamada para viabilizar o desenvolvimento de *TF-SOFC* via *PLD* sobre os suportes otimizados;

iii) Avaliar integração da célula de filme fino sob suporte metálico poroso otimizado via *PLD*;

iv) Caracterizar os filmes de reformador obtidos quanto a morfologia e redução química assim como analisar a condução elétrica e comportamento durante a análise *in situ*;

v) Analisar a conversão energética da célula a combustível de filme fino.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

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

i) As medidas do profilômetro são médias calculadas da área em análise. Como foram feitas várias avaliações sobre a mesma peça, antes e após certas análises, deve-se levar em conta que foram analisadas regiões aproximadas as avaliações anteriores, sendo que é muito improvável que a medição seja feita exatamente na mesma área original;

ii) A integração do reformador ao suporte metálico poroso monocamada via técnica de *spray* pirólise apresenta certa limitação em relação à avaliação de espessura ótima de obtenção. Uma vez que a rugosidade superficial do suporte é randômica e pouco reprodutiva, varia com o tamanho de porosidade, interferindo na escolha da espessura;

iii) A distância do bico aspersor no equipamento de *spray* pirólise em relação à chapa de aquecimento era um limitante da técnica, sendo a distância entre o bico e a chapa um parâmetro importante. A distância máxima de 60 mm restringiu a possibilidade de maior investigação neste parâmetro;

iv) Para a seleção de reagentes e possíveis filmes desenvolvidos como reformadores/*buffers* pela técnica de *spray* pirólise, foram avaliados juntamente com pesquisa bibliográfica os riscos em relação à inalação e vedação do *chamber* onde o *spray robot* era alocado. Foram utilizados reagentes que se adequavam com restrições de uso no equipamento. Outro ponto foi o solvente utilizado que no caso restringiu-se à água deionizada, devido a questões de segurança do equipamento;

v) As análises eletroquímicas de conversão energética das células de filmes finos a baixas temperaturas foram desenvolvidas com gás de segurança (9% H₂), segundo restrições de segurança de uso de hidrogênio puro ou de altas concentrações (90% H₂) para baixas temperaturas.

vi) A análise dos resultados de MEV transversal dos filmes finos podem ter sofrido certa influência durante manipulação e preparo das amostras para análise em microscópio. Uma vez que as mesmas passaram por corte em nitrogênio líquido, impregnação em Epoxi e polimento .

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica. As células são baseadas no princípio de confinamento de reações eletroquímicas complementares em dois eletrodos separados por um eletrólito [24]. A Figura 4.1 mostra a estrutura básica para uma célula a combustível, constituída por um eletrólito que divide a célula em dois eletrodos (cátodo e ânodo). As semi-reações formam-se durante o fluxo do combustível e do oxidante através do ânodo e do cátodo respectivamente. São as semi-reações a oxidação do combustível e os processos de redução de oxigênio que ocorrem nas interfaces entre os eletrodos/ eletrólito. O eletrólito transfere espécies iônicas de um eletrodo para outro. Durante a operação, a barreira eletrolítica deve ser permeável a uma das espécies (um específico íon dependendo do tipo de célula a combustível (Figura 4.1 a e Figura 4.1b)) gerado numa sub-reação, continuando eletronicamente isolado. Assim, estes íons fluem através da célula e os elétrons passam pelo circuito externo, fechando a reação e gerando o fluxo eletrônico [25] .

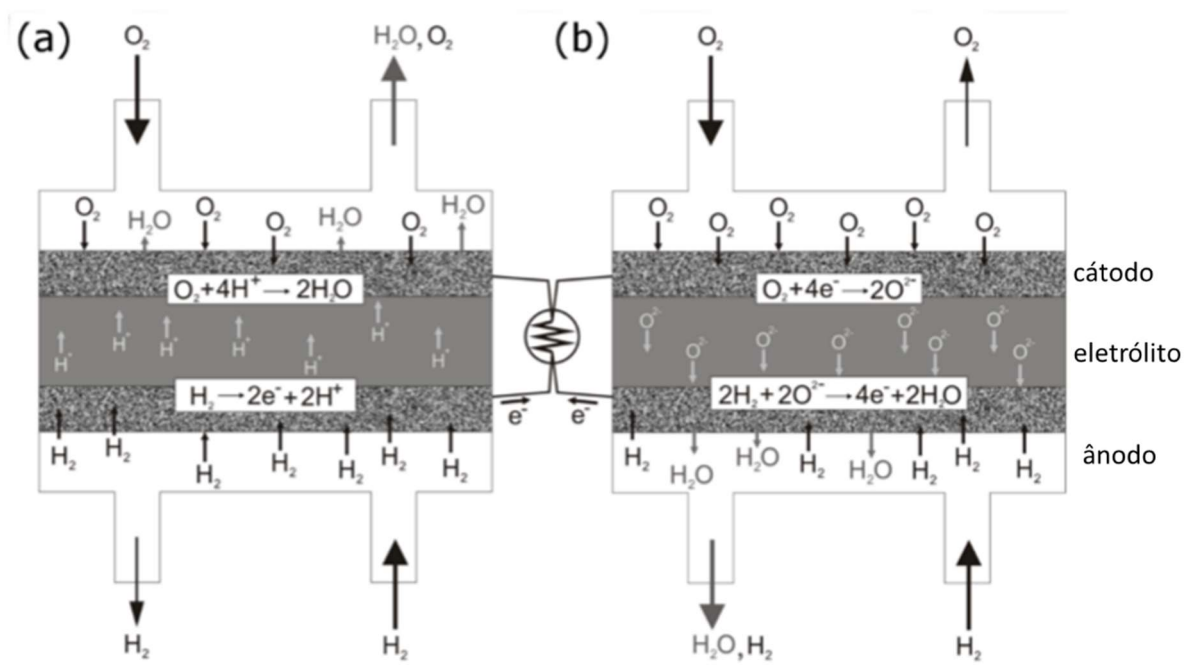
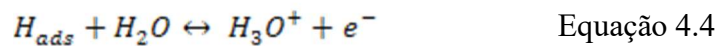
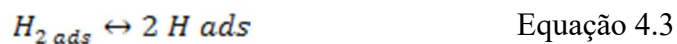


Figura 4. 1 Esquema baseado nos dois tipos de célula a combustível mais relevantes dependendo do íon móvel através do eletrólito (a) H^+ , (b) O^{2-} . As diferentes sub reações são descritas para cada caso.[26]

Assim, de uma forma geral uma célula funciona segundo a reação global descrita na Equação 4.1 [26, 27]

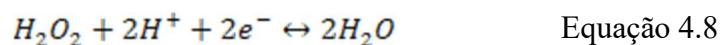
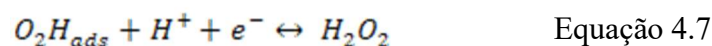
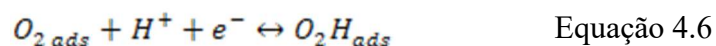


O efeito catalítico no ânodo é basicamente a ruptura e adsorção química da molécula de hidrogênio, descritas as reações de modo genérico nas Equações 4.2, 4.3 e 4.4:



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 [28, 28].

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:



O eletrólito da célula a combustível tem um papel fundamental que é prevenir a reação direta do combustível e do oxidante, isolando assim ambos os lados, 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 ânodo, 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 ânodo 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 [29].

O potencial eletroquímico da célula a combustível (E_{FC}) corresponde a medida de energia por unidade de carga que está disponível gerada nas semi reações de oxi-redução levando a célula a combustível a sua reação geral, que é dada pela equação de Nernst (Equação 4.11). Esta equação da relação entre o potencial ideal padrão da célula (E_{FC}^0):

$$E_{FC} = E_{FC}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Equação 4.11}$$

onde R é a constante universal de gases, T é a temperatura, n o número de moles de elétrons transferidos na resposta celular, F é a constante de Faraday e Q o quociente de ação, isto é, a função das atividades das espécies químicas incluídas na presente ação.

Em qualquer célula eletroquímica, o potencial da célula também pode ser calculado a partir dos potenciais de meia-célula específicos. Cada sub-reação possui um potencial de reação específico (E_{red}), que mede a capacidade do reagente (oxidante) ganhar elétrons, isto é O E_{red} para a reação $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ que é arbitrariamente definido como +0,00. De forma análoga, o potencial de oxidação E_{oxi} é a medida da capacidade do combustível de perder elétrons, e é calculado simplesmente como $E_{oxi} = -E_{red}$. Então, E_{FC} será definido por,

$$E_{FC} = E_{oxi} + E_{red} \quad \text{Equação 4.12}$$

A Tabela 4.1 mostra as reações dos eletrodos e das células a combustível para o combustível mais comum, hidrogênio. Os potenciais de redução de eletrodo (padrão) correspondentes e o potencial celular subsequente também estão incluídos. O hidrogênio é um dos combustíveis mais utilizados na maioria das aplicações de células a combustível, pois possui uma alta reatividade quando são utilizados catalisadores adequados ou temperatura de operação suficiente. No entanto, hoje em dia, existem inúmeras pesquisas em relação a utilização de combustíveis alternativos para serem usados em diferentes tipos de células como metanol para células a combustível operando a baixas temperatura, metano e outros hidrocarbonetos mais complexos para células a combustível operando a temperaturas mais altas.

Quando são utilizados outros combustíveis, o potencial elétrico da célula varia em função específica E_{red} em relação ao combustível utilizado (por exemplo, $E_{CH_3OH} = +0,13$) ou quando ocorre produção in situ de hidrogênio quando se tem um reformador interno junto ao ânodo (neste caso não afeta o potencial elétrico da célula). No lado do cátodo, o oxidante escolhido é sempre o oxigênio, devido a facilidade de manuseio e acesso (geralmente na forma direta de ar).

Tabela 4.1 Reações de eletrodos, células a combustível e potenciais elétricos relacionados.

	REAÇÕES		E^0 (V)
Ânodo	H ₂ oxidação	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	+0,00
Cátodo	O ₂ redução	$O_2 + 4e^- \leftrightarrow 2O^{2-}$	+1,229
Célula	Formação de H ₂ O	$O_2 + 2H_2 \leftrightarrow 2H_2O$	+1,229

É importante resaltar que a equação de Nernst (Equação 4.11) somente descreve os sistemas sob condições de equilíbrio, isto é, sem corrente circulando através da célula (voltagem de circuito aberto, OCV). Na prática, a voltagem real (V) medida para célula a combustível é menor que o valor do potencial padrão da célula devido a várias perdas cumulativas associadas a diferentes fatores físico-químicos que são identificados sob operação. Três principais perdas são registradas em células sob carga, dependendo da corrente através da célula. A primeira, seria perda por ativação quando baixa corrente passa através da célula devido à ativação de reações eletroquímicas (especialmente significativa em células a combustível de baixas temperaturas); a segunda perda seriam perdas ôhmicas, aumentando linearmente com a passagem da corrente devido a condutores iônicos e eletrônicos. E, por fim, a terceira seriam perdas por concentração que aparecem quando existe muita corrente passando pela célula, devido ao transporte de massa e limitações de distribuição de combustível. Nesse sentido, a real voltagem (V) da célula sob carga será determinada por:

$$V = E_{FC} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con}$$

Equação 4.13

onde η_{act} , η_{ohm} , η_{sem} correspondem às perdas de ativação, ôhmica e de concentração, respectivamente. Conforme mostrado na Figura 4.2, as três perdas são refletidas em diferentes regiões ao executar uma curva *Intensity-Voltage* (I-V) (variação de tensão com aumento da densidade de corrente). Portanto, as perdas têm uma correlação direta com o potencial final da célula a combustível (FC) ($P = I \cdot V$) e minimizá-los são de fundamental importância ao otimizar qualquer dispositivo FC.[26]

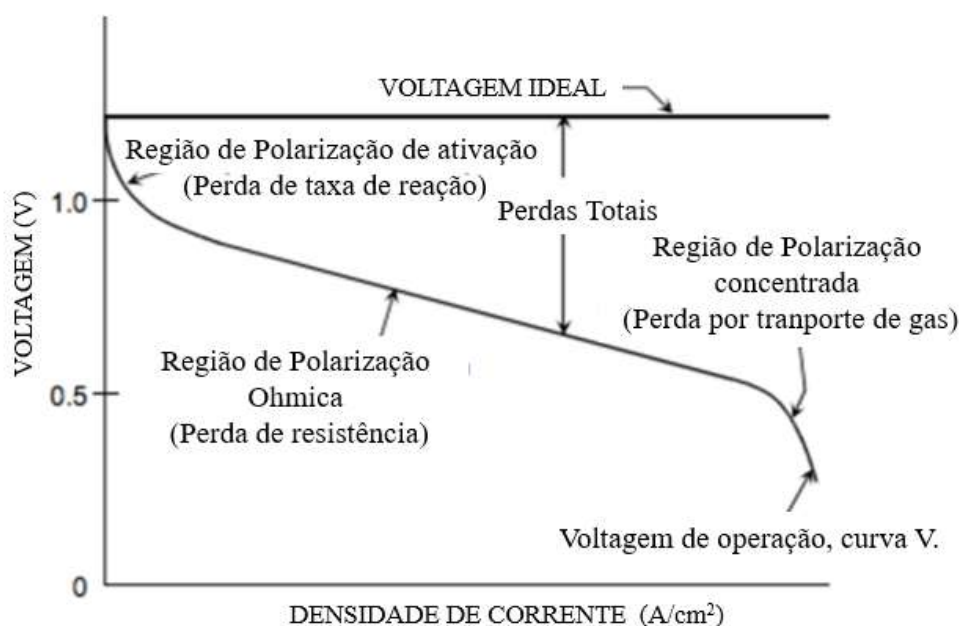


Figura 4. 2 Curva I-V característica mostrando a tensão de uma célula a combustível ideal e real (extraída [26]).

4.1.1 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível classificam-se de acordo com a especificação eletrônica e /ou os seus íons móveis associados sob operação eletroquímica ou consequentemente de acordo com a composição de seu eletrólito. Assim, podem ser classificadas como: células com eletrólito polimérico (*PEM*) [30,31], alcalinas (*AFC*) [32,33], ácido fosfórico (*PAFC*)[34], metanol direto (*DMFC*) [35,36], carbonato fundido (*MCFC*)[37] e células a combustível de óxido sólido (*SOFC*) [38,39].

Entre as células descritas, a *PEM* e a *SOFC* são as mais atraentes tecnologicamente, por causa da alta densidade de corrente.

Segundo a Tabela 4.2, pode-se ver que as células a combustível *AFC*, *PAFC* e *PEM* funcionam principalmente com hidrogênio puro, 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 as células descritas, a *PEM* e a *SOFC* são as mais atraentes tecnologicamente, por causa da alta densidade de corrente.

Tabela 4.2 Resumo das principais características dos diferentes tipos de células a combustível quanto ao material de composição do eletrólito, mobilidade de íons, combustíveis compatíveis e temperatura de operação típica.

Tipos de FC	Material do Eletrólito	Íon móvel	Compatibilidade de combustíveis	Típica temperatura de operação (°C)
<i>PEMFC</i>	Polímero hidratado	H ⁺	H ₂ , metanol	30-100
<i>AFC</i>	Solução de KOH	OH ⁻	H ₂	50-200
<i>PAFC</i>	H ₂ PO ₄ embebido na matriz	H ⁺	H ₂	200
<i>MCFC</i>	(LiK) ₂ CO ₃ em LiAlO ₂	CO ₃ ⁻	H ₂ , CH ₄	650
<i>SOFC</i>	cerâmico	O ²⁻	H ₂ , Hidrocarbonetos	700-1000

4.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

A célula a combustível de óxido sólido (*SOFC*) é um tipo de célula a combustível de estado sólido, que pode operar na faixa de 500-1000 °C, mas atualmente está na gama 600-900 °C [40]. O fato de todos os componentes serem sólidos faz com que seja possível que a célula possa ser construída em diferentes geometrias [41]. Se a temperatura de operação dessas células for abaixo dos 700°C, é possível usar interconectores e suportes metálicos, baixando significativamente o custo dessas células além de vantagens em aplicabilidade. Em contraste com as células de combustível à base de polímero, as *SOFCs* não precisam de metais caros, como Pt e Ru, mas sim usam materiais cerâmicos de alta temperatura que conduzem íons e reagem com gases, por exemplo, zircônia dopada com ítria, baseado em óxidos de lantânio e níquel metálico. As *SOFC* podem ser operadas com uma variedade de combustíveis, devido a sua maior resistência ao envenenamento por enxofre [42]. Elas podem tolerar compostos contendo uma maior quantidade de enxofre do que os outros tipos de células. As *SOFC* não são envenenadas pelo monóxido de carbono.

Reduzir a temperatura de células a combustível de óxido sólido pode abrir novos conjuntos de aplicações e, possivelmente, novos projetos para *SOFCs*, por exemplo, sistemas miniaturizados para aplicações móveis [9], onde o ciclo de arranque / paragem rápida e eficiente pode ser mantido em baixas temperaturas, mesmo gerando calor, o que pode levar a uma conversão eletroquímica autosustentável [10].

Para poder atingir um desempenho suficientemente bom a estas temperaturas de operação, os eletrodos precisam ser melhorados por meio do aumento da atividade eletroquímica em relação aos reagentes e, ao mesmo tempo, o eletrólito deve ter uma resistência ôhmica interna suficientemente baixa. Uma baixa resistência ôhmica e uma alta atividade eletroquímica podem ser conseguidas, reduzindo a espessura do eletrólito e adaptando a porosidade, bem como a composição dos eletrodos. Os primeiros resultados encorajadores mostraram que a *SOFC* baseada em filmes finos, ou seja, de centenas a poucas dezenas de nanômetros pode funcionar bem abaixo do limite convencional atual de 600 °C [12].

Como visto anteriormente, a polarização total de uma célula é a soma das perdas de polarização que ocorrem no ânodo e no cátodo e a resistência no eletrólito em condições operacionais. Além disso, como todos esses fatores são processos ativados termicamente, as perdas aumentam dramaticamente ao reduzir a temperatura de operação, o que resulta em uma diminuição da potência final da célula. A Figura 4.3 descreve na curva I-V-P os efeitos típicos na polarização da célula a combustível de óxido sólido quando há diminuição de temperatura de operação.

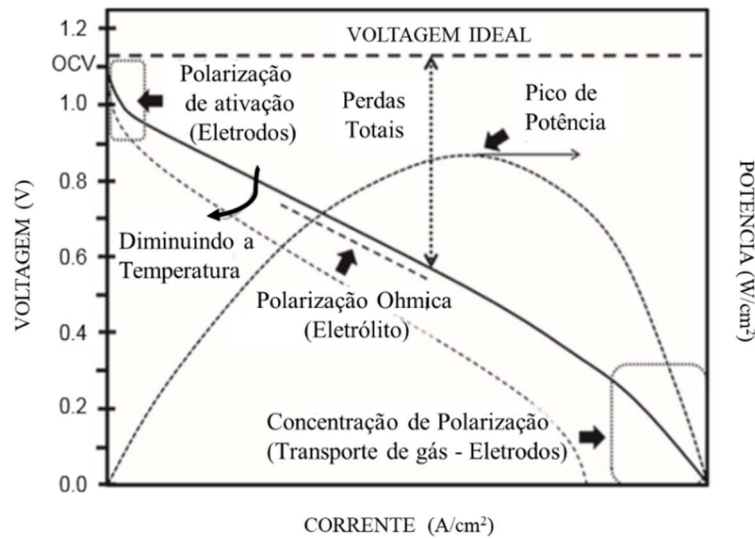


Figura 4.3 Representação esquemática de curva I-V-P mostrando efeitos típicos da polarização de células de combustível de óxido sólido com diminuição de temperatura e a curva de densidade de energia de célula combustível correlacionada.

No eletrólito, a polarização é devido à resistência ôhmica elétrica do condutor iônico e aumenta linearmente com o aumento da corrente da célula. O transporte iônico, no entanto, diminui exponencialmente com a redução das temperaturas. Nos eletrodos, as perdas de polarização são principalmente decorrentes de fatores químicos, como uma atividade limitada dos gases em direção aos materiais nos eletrodos e interfaces eletrodo / eletrólito.

A Figura 4.4 apresenta os locais eletroquimicamente ativos nos eletrodos os quais situam-se no limite entre os reagentes de gás e os condutores sólidos eletrônicos e iônicos (isto é, o limite de fase tripla ou *TPB*) [42]. O *TPB* desempenha um papel importante na polarização e na eficiência total da célula. As perdas de polarização nos eletrodos podem ser reduzidas aumentando o número de locais ativos, por exemplo, usando materiais altamente porosos bem interligados com o eletrólito [8].

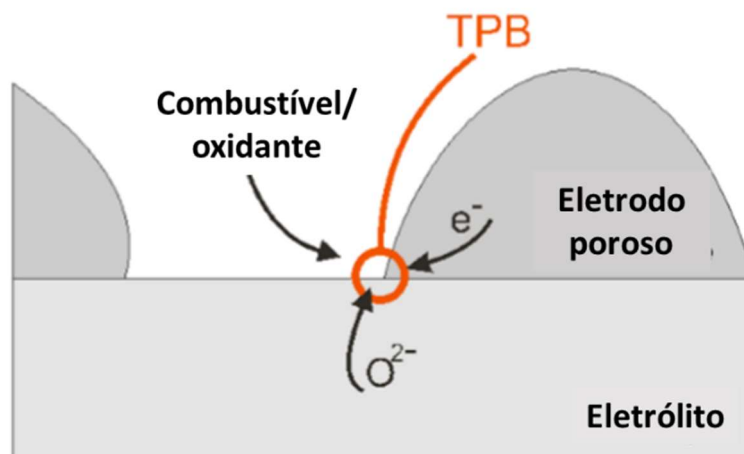


Figura 4.4 Esquema das interfaces eletrodo-eletrólito e TPB.

4.2.1 MATERIAIS E PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os componentes da *SOFC* são principalmente preparados de materiais cerâmicos com propriedades elétricas muito específicas capazes de conduzir cargas iônicas e eletrônicas através de seus defeitos na estrutura cristalina [43]. O transporte iônico e a condutividade eletrônica, embora muitas vezes inter-relacionados, ocorrem por diferentes mecanismos e podem variar em grande parte nos materiais cristalinos. Os materiais eletrolíticos de *SOFC* comuns são compostos iônicos, que apresentam uma estrutura altamente deficiente no oxigênio [44].

Para alcançar um alto desempenho *SOFC*, os materiais de eletrólitos, além da alta condutividade iônica, devem ter muito baixa (ou nenhuma) condutividade eletrônica, estabilidade sob oxidação, e compatibilidade química com outros materiais componentes. A condutividade iônica neste tipo de materiais consiste em migração de defeitos de oxigênio. As vacâncias de oxigênio, $[V_o^{\bullet\bullet}]$, são os portadores de carga positiva dupla que podem migrar na estrutura cristalina [45]. Comumente, a condutividade elevada é conseguida nestes materiais aumentando a concentração de defeitos formando soluções sólidas, onde são adicionados elementos dopantes diferentes para aumentar a população de defeitos de oxigênio e / ou estabilizar as fases mais condutoras. As estruturas de fluorita AO_2 , tais como a zircônia (ZrO_2) e ceria (CeO_2), são geralmente utilizadas como eletrólitos em *SOFCs* como condutores iônicos puros [8, 25]. Os materiais de estrutura perovskita, ABO_3 , também são usados [25]. A zircônia dopada é o material eletrólito mais usado. Na zircônia, os óxidos de metal de soluto típicos são Y_2O_3 , Sc_2O_3 e CaO [8]. Estes estabilizam a fase cúbica de alta condução e introduzem vacâncias de oxigênio. A Figura 4.5 mostra um esquema do mecanismo de condutividade iônica nos sistemas de fluorita.

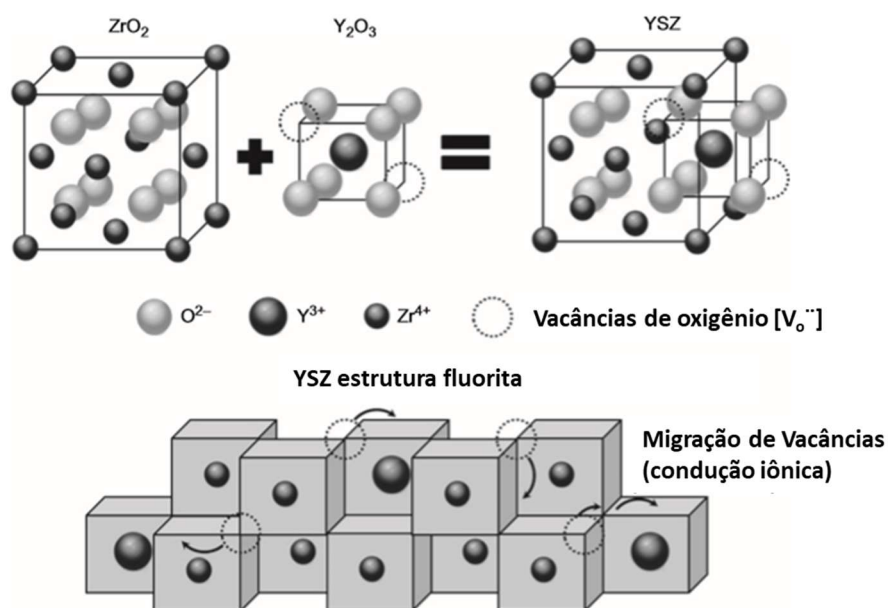


Figura 4.5 Esquema do mecanismo de condutividade iônica nos sistemas fluorita.

Em particular, o Y_2O_3 (8 M) - ZrO_2 estabilizado (8 YSZ) tem sido amplamente utilizado em *SOFCs*, mostrando uma condutividade de 0,14 S / cm a 1000 ° C. Devido à sua condutividade iônica pura e à estabilidade química relativa, o YSZ é o eletrólito mais utilizado também como um filme fino [8, 25]. Outro material promissor para operação a baixa temperatura de *SOFCs* é CeO_2 dopado com um óxido de terra alcalina ou de terras raras.

A ceria dopada é um condutor eletrônico iônico misto (*MIEC*) a alta temperatura e em condições redutoras, torna-se apenas iônico a baixa temperatura $<600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [46]. O uso de um eletrólito de dupla camada com $\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$ mostrou ser também uma solução muito eficaz [47,48,12]. Nos eletrodos, é crucial ter materiais altamente porosos com alta condutividade eletrônica, tanto para aumentar a difusão de gás (fácil chegada dos reagentes de gás aos locais de reação) quanto para garantir uma boa coleta de corrente, isto é, baixa resistência associada à condução de elétrons consumidos/produzidos nas reações. Os sistemas compostos com condutividade eletrônica e iônica mista são altamente benéficos como forma de aumentar a interface ativa / eletrólito ativo (TPB ampliado) [49].

Em temperatura intermediária, muitos materiais electrocerâmicos podem ser utilizados tanto no ânodo como no lado do cátodo em uma forma porosa, estes são geralmente chamados de compostos cerâmicos metálicos (cermets). Ni-YSZ e ceria dopada de Ni são consideradas as melhores escolhas [50]. As partículas de níquel dispersas em cerâmica são comumente usadas como catalisadores para o combustível, enquanto que a peça cerâmica fornece simultaneamente a corrente iônica e a compatibilidade da expansão térmica com o eletrólito.

4.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE FILME FINO (TF-SOFC)

Embora conceitualmente simples, o desenvolvimento de células a combustível de alto desempenho é uma tarefa desafiadora. Devido à natureza de ativação dos materiais portadores iônicos e eletrônicos, uma queda de temperatura de operação, como é desejado para dispositivos de energia em pequena escala, a partir da temperatura convencional de $800\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associada com o aumento de perda ôhmica e as perdas de polarização [51]. Enormes esforços têm sido feitos nos últimos anos para reduzir a temperatura de operação da *SOFC* com intuito de miniaturizar as mesmas e ao mesmo tempo ampliar a aplicabilidade das *SOFCs*. A célula baseia-se num conceito de filmes finos, em que o eletrólito e os eletrodos são constituídos por filmes finos de cerâmicas avançadas com medidas nanométricas possibilitando a sua miniaturização.

Deste modo, a perda ôhmica no eletrólito é reduzida, e a atividade catalítica dos eletrodos pode ser aumentada. Recentes células a combustível de óxido sólido demonstraram resultados de altas densidades de energia de cerca de dois watts por centímetro quadrado a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, juntamente com abastecimento flexível, permitindo assim maior eficiência na infraestrutura dos combustíveis atuais.

Foram, também, recentemente desenvolvidos, eletrólitos de alta condutividade e eletrodos nanoestruturados capazes de fornecer uma melhoria no desempenho das células em temperaturas menores, como até ~ 350 °C. Isto pode ser uma oportunidade de melhorar a maneira de converter e armazenar energia.

Recentemente, as células *SOFC* de baixa temperatura com base na micro-*SOFC* (μ -*SOFC*) foram investigadas e conceituadas em detalhe [52,53] e no estado da arte das μ -*SOFCs*, as mesmas mostraram-se capazes de produzir $1,3\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 450 °C[54]. Dada a capacidade de armazenamento de energia muito maior com metanol em células a combustível, em comparação com baterias comumente utilizadas, as μ -*SOFCs* são uma grande promessa como dispositivos de energia portátil e estima-se que possam ter até quatro vezes maior energia por unidade de volume e peso específico de energia em comparação com o estado da arte de baterias recarregáveis, tais como baterias de Li e Ni metálico [53]

Essa flexibilidade de combustível é única, associada com sua alta eficiência, e baixa emissão. Um grande obstáculo é a degradação catastrófica dos ânodos padrões a base de Ni quando os combustíveis que contêm carbono são alimentados à célula a combustível. Assim por isso ainda, as manifestações efetivas de combustível *SOFCs* flexíveis mostrando operação de longo prazo, utilizando diferentes combustíveis com desempenho comparável ao de hidrogênio são raramente encontrados. Porém, o hidrogênio apresenta também problemas relativos à sua produção, armazenamento e aplicação prática, o que tem incentivado um grande número de estudos sobre células *SOFC* operando com combustíveis alternativos [55,56,57]. O hidrogênio é um combustível químico sustentável, limpo capaz de ser produzido de várias maneiras como eletrólise da água, reformadores entre outros, porém ainda com problemas em questão de estocagem, distribuição e utilização direta. Já o etanol e o metanol, apresentam várias vantagens quando comparados a ele, pois os mesmos são líquidos a temperatura ambiente, fáceis de administrar e armazenar. O etanol é um biocombustível de fácil estocagem o qual carrega o hidrogênio em sua composição, tendo facilidades em sua manipulação como combustível alternativo para célula de óxido sólido.

Comparada com *SOFCs* tradicionais, a montagem de uma μ -*SOFC* requer novas abordagens em termos de componentes de fabricação, e é muito importante a escolha do substrato de trabalho [53,54]. De forma que para obter tais características, os principais requisitos para uma bem sucedida e eficiente miniaturização de células a combustível são:

- Alta densidade de energia por unidade de massa e volume. Alta densidade de energia é necessária em dispositivos menores e mais leves. A Figura 4.6 mostra uma comparação de densidade de energia específica por volume de (Wh/L) e massa (Wh/kg) de diferentes baterias e micro-célula a combustível [58]. Segundo o estado da arte das baterias íon-Li como uma referência, os valores esperados para a densidade energia por unidade volume e unidade massa de são para de 300-500 Wh/L e 200- 500 Wh/ kg, respectivamente.

- Rápido *start-up* e baixo consumo de energia. Neste sentido, operando em menores temperaturas e/ou reduzido tamanho do dispositivo. A diminuição da temperatura beneficia a célula a combustível em geral e especificamente sua eficiência, pois o processo de partida necessita menos energia. *Start-up* na ordem de segundos e com consumo de energia na ordem de mW são esperados.

- Fácil manuseio de combustível e disponibilidade. O uso de combustíveis pressurizados (tais como hidrogênio) não é recomendado devido a razões de segurança. Neste sentido, combustíveis líquidos tais como etanol ou metanol são preferidos.

- Baixo custo de fabricação e escalabilidade. O método de fabricação é crucial para redução de custos. Por exemplo, se o processo de fabricação da célula a combustível é capaz de produzir um lote de centenas de dispositivos micrométricos em paralelo com alta reprodutibilidade [59] facilitaria sua disseminação tecnológica.

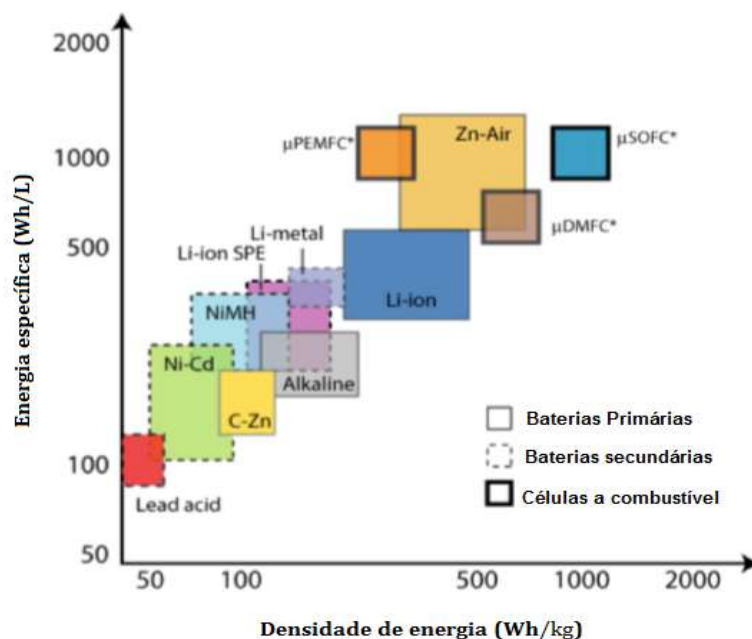


Figura 4.6 Gráfico comparativo de energia específica e densidade de energia de várias fontes de energia portáteis, extraído de [59]. Valores estimados como ainda em desenvolvimento.

Embora muitos estudos tenham como objetivo baixar as temperaturas de funcionamento das células a combustível de óxido sólido, a redução da temperatura resultante é acompanhada por uma diminuição da condução iônica do eletrólito e de densidade de potência. Uma abordagem para a melhoria do desempenho *SOFC* a temperaturas mais baixas é a introdução de materiais de eletrólito com maior condutividade iônica. Um candidato a um eletrólito de baixa ou temperatura intermediária para *SOFC* é o eletrólito de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2-3-\delta}$ (LSGM), o que tem demonstrado melhoraria na densidade máxima de energia da *SOFC* de $0,612 \text{ Wcm}^{-2}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Outro candidato é o $\text{Ce}_{0,085-2-\delta}\text{Sm}_{0,075}\text{Nd}_{0,075}$ (SNDC), que descreve uma densidade de energia de $0,32 \text{ W/cm}^2$ em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [60]. Estes eletrólitos exibem elevada condutividade iônica, no entanto, eles são menos estáveis do que os estabilizados com YSZ. Uma segunda abordagem para melhorar o desempenho *SOFC* é reduzir a espessura do eletrólito. Estudos recentes em μ -*SOFCs* demonstram reação e transporte cinético melhores a temperaturas relativamente baixas ($300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$), [61,62,63] indicando dispositivos *SOFC* de baixa temperatura como viável.

O uso de micro sistemas eletromecânicos (MEMS) de processamento permite a fabricação de eletrólitos *SOFC* independentes com micrômetros a nanômetros de espessura, capazes de reduzir as perdas ôhmicas durante as operações de células de combustível. Estes eletrólitos de zircônia à base de céria com espessura micrométrica são normalmente depositados por meio de técnicas químicas ou físicas como de deposição de vapor que são capazes de produzir filmes finos de alta qualidade sem rachaduras e falhas [64].

O conceito eletroquímico da integração da *TF-SOFC* com reformador consiste em converter metanol e etanol, isto é energia química, em energia elétrica em um único dispositivo, aumentando as reações de um reator químico adequado. No lado do ânodo da célula, o hidrogênio é produzido na reforma catalítica de metanol e etanol por uma reação endotérmica. O hidrogênio é consumido simultaneamente no ânodo da célula a combustível através da conversão eletroquímica (exotérmica) em água por reação com íons de oxigênio (O_2) que se difundem a partir do cátodo (ar). O íon-condutor, eletrólito força os elétrons a se moverem no circuito externo que conecta os dois eletrodos, o que leva à produção de energia elétrica. A água produzida no ânodo, sob condições de operação pode ser reutilizada na reforma do CH_3OH , e o CO produzido pode ser cataliticamente ou eletroquimicamente oxidado para CO_2 . O desenvolvimento de uma geração de energia eficiente para operação portátil utilizando etanol e outros combustíveis alternativos terá um impacto significativo no setor energético, pois é crescente a necessidade da sociedade por fontes de alimentação de energias móveis e renováveis.

Essas, apresentando grande potencial comercial e de substituição de bateria de alta densidade de potência. A utilização de etanol e metanol a partir de bio-fontes ajudará a reduzir as emissões de CO₂, e honrar os compromissos globais. Pode-se citar também que o conceito de integração *TF-SOFC* reformador pode ser estendido para um conceito mais amplo de uma integração direta de células a combustível com diferentes tipos de reatores químicos (foto-químicos, bio-químicos, entre outros) com o objetivo de produzir energia a partir de várias fontes químicas renováveis.

4.3.1 ELETRÓLITO DE FILME FINO

O eletrólito de filme fino é essencial para reduzir a temperatura de operação. Exemplos de valores de condutividade de eletrólitos sólidos para materiais como YSZ, CGO e LSGM são dados em um gráfico de Arrhenius na Figura 4.7 [65].

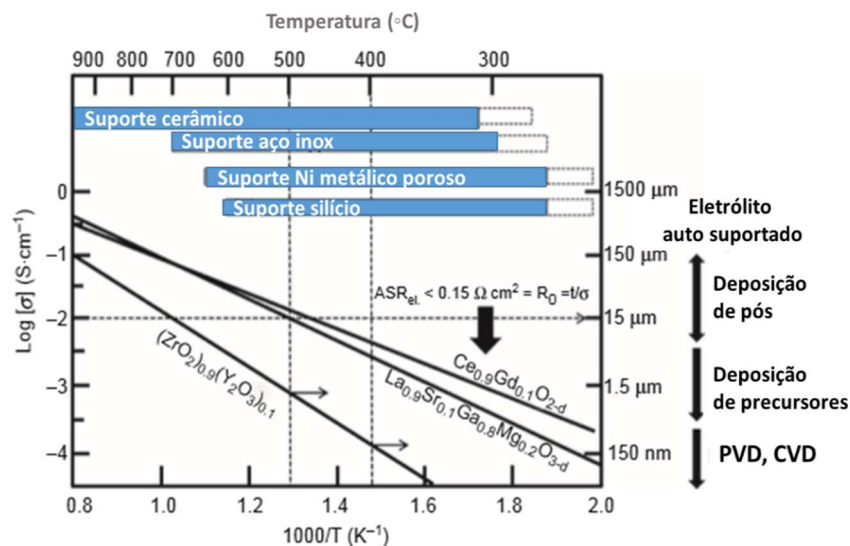


Figura 4.7 Gráfico Arrhenius de materiais típicos de eletrólito de *SOFC* que mostram a espessura e temperaturas ideais para obter um eletrólito ASR máximo abaixo de 0,15 Ωcm² e materiais possíveis para técnicas de suporte e deposição compatíveis com a temperatura de operação e a espessura do eletrólito.[66]

O componente do eletrólito não deve contribuir com mais que 0,15 Ω / cm² para a célula total ASR, então, para uma espessura de filme, t, de 15 μm para YSZ, a temperatura operacional deve estar acima de 700 °C; e para Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (CGO), a temperatura de operação deve estar acima de 500 °C (Figura 4.7). Os eletrólitos com espessura superior a 1,55 μm, as temperaturas de operação podem ser tão baixas quanto 500 °C ou mesmo 300 °C para YSZ e CGO, respectivamente.

Vários métodos de deposição para o desenvolvimento de eletrólito de filme fino são utilizados. Os métodos químicos baseiam-se principalmente em precursores de vapor, como CVD e EVD, ou com base em precursores líquidos, tais como sol-gel a *spray* pirólise. Os métodos físicos incluem diferentes técnicas de deposição a *spray*, como plasma *spray*, *spray* de arco elétrico e técnicas de *spray* de chama [66]. Os métodos de deposição física de vapor (PVD), com base na tecnologia do vácuo, muitas vezes permitem o controle total da composição e da microestrutura no nível atômico [67]. Entre os métodos PVD, a deposição de laser pulsado (*PLD*) e os vários métodos de pulverização catódica são certamente os mais utilizados para aplicações *SOFC* [68].

A deposição de camada atômica (ALD) foi proposta para depositar eletrólitos tridimensionais (isto é, ondulados) de filmes finos devido à sua capacidade de revestimento contínuo, por exemplo, para confiar a especificidade e a densidade de potência de *SOFC* suportados por silício [69].

Estes métodos de deposição são muitas vezes considerados difíceis de escalar em comparação com os métodos tradicionais de fabricação de cerâmica, tais como a fundição de fita, a serigrafia e a deposição por pulverização. Os filmes finos depositados por PVD frequentemente mostraram características cristalográficas, microestruturais e compositivas únicas que levaram rapidamente a escalar essas técnicas em direção à escala industrial [70]. A porosidade nanométrica e os grãos orientados por tais métodos são de interesse para a fabricação de eletrodos de filme fino com desempenho superior [71]. Em soluções sólidas baseadas em CeO_2 , a formação de defeitos resulta em domínios nanocristalinos substancialmente reduzidos, e isso resulta em níveis marcadamente aumentados de não-estequiometria e geração de transportador eletrônico.

No caso geral de filmes finos densos com colunas ou nanogramas, a condução eletrônica devido ao efeito de carga espacial nos limites de grãos pode ser crítica para o desempenho da célula, pois cria um caminho eletrônico, que pode facilmente atacar a célula. Por outro lado, a presença de elétrons móveis no eletrólito, especialmente no lado do cátodo, pode ter um efeito benéfico para a reação de redução de oxigênio [72]. Os eletrólitos de dupla-camada finos, isto é, YSZ (lado ânodo) / CGO (lado cátodo), recentemente apresentaram desempenho excepcional já a baixas temperaturas (400-500 °C) [12] e a funcionalização do eletrólito através de um design multicamadas pode ser a chave para alcançar um desempenho superior no FC. Outra questão associada aos nanocristais e grãos colunas é a difusão elementar de um eletrodo para o outro através do eletrólito [73].

Isso geralmente é conduzido por gradientes de concentração e mecanismos ativados eletroquimicamente, ou ambos, e é especialmente pronunciado em filmes finos com limite de grão transversal em relação ao substrato.

Na temperatura típica de operação de uma *SOFC* de temperatura intermediária ~ 650 °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 cátodo-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 200 a 500 nm) e o outro com a espessura um pouco maior (de 1-2 µm).

4.3.2 ÂNODO DE FILME FINO

A maioria dos circuitos elétricos, que utilizam combustíveis, geralmente com temperaturas baixas, e materiais utilizados para ativar a ação, têm os principais requisitos para serem estáveis no meio de redução do combustível, conduzem elétrons e íons e possuem porosidade suficiente para permitir o transporte do gás envolvido na conversão eletroquímica. Em *LT-SOFCs*, o ânodo é utilizado normalmente por deposição de filme fino de Pt e Pt-Pd ou Ni metálico depositado diretamente no eletrólito [67]. Embora os metais puros sejam efetivos e possam ser facilmente depositados, no caso do cátodo tendem a aglomerar-se durante longos tempos de operação [74]. Como possível solução, o ânodo pode ser feito de um composto de metal e cerâmica (*cermet*), feito de uma camada porosa com metal, com conexão eletrônica contínua (percolação eletrônica) com características catalíticas em direção ao combustível e uma cerâmica de condutor iônico. O *cermet* Ni / YSZ geralmente é adotado em *SOFCs* convencionais [134] e possui suporte para filtração de eletrólitos [12]. Nas condições de redução no lado do combustível, o NiO é reduzido ao Ni, com o conseqüente encolhimento volumétrico (40% vol.) do componente NiO e a formação de porosidade aberta [134]. O resultado final é um eletrodo poroso composto Ni / YSZ *cermet*, onde a parte metálica atinge o limite de percolação eletrônica, enquanto a cerâmica proporciona uma melhor adesão do eletrodo de combustível com o eletrólito.

No entanto, o componente cerâmico apenas evita parcialmente a aglomeração de Ni, mesmo em baixas temperaturas, e pode resultar em alta resistividade a baixas temperaturas operacionais [75]. Primeiro, os metais finos como o Pt ou Ru porosos permitem um alto desempenho inicial a baixas temperaturas ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) mas sua instabilidade microestrutural os faz ineficaz para sistemas estáveis a longo prazo. O segundo grupo consiste em compostos metálicos (*cermets*). O material mais estudado é o Ni mais CGO ou YSZ[76]. Em todos os casos, a principal dificuldade está relacionada à rápida degradação do ânodo, associada à aglomeração do metal. A redução parcial da Ce sob atmosferas redutoras (lado ânodo) aumenta sua condutividade eletrônica, tornando-se assim um MIEC. Ao mesmo tempo, a microestrutura permanece estável com o tempo em altas temperaturas. Essa abordagem promissora, no entanto, precisa de maior otimização, uma vez que os valores de ASR relatados ainda são muito altos para sua aplicação a temperaturas abaixo de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.3 CÁTODO DE FILME FINO

Os requisitos genéricos para os materiais para o cátodo são (1) alta condutividade elétrica, (2) compatibilidade térmica e química com o eletrólito e (3) atividade catalítica elevada para redução de oxigênio e estabilidade química em um ambiente oxidante. A adsorção / dessorção de oxigênio na superfície é um passo especialmente crucial na reação de redução de oxigênio e é necessária porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio molecular de gás para locais ativos de cátodo e para a interface eletrodo / eletrólito de ar. Estes mecanismos tornam-se uma restrição mais grave nas condições mais baixas. Portanto, filmes finos porosos de metais preciosos, como a platina, foram sugeridos como eletrodos em *LT-SOFCs* [76]. No entanto, quando formados como filmes muito finos, os metais apresentam sérios problemas de desfotização e aglomeração e sinterização das partículas, com conseqüente redução gradual dos locais ativos (TPB) e conseqüente degradação do desempenho [77].

A instabilidade microestrutural tem sido observada em vários metais e é controlada por mecanismos de difusão em massa, que são rápidos para metais às temperaturas de operação *LT-SOFC* ($T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), alguns materiais alternativos foram sugeridos: (La, Sr) CoO_3 (LSC) com diferentes razões La-Sr, (La, Sr) (Fe, Co) O_3 (LSCF), (Sm, Sr) CoO_3 (SSC), e (Ba, Sr) (Co, Fe) O_3 (BSCF).

São todas as fases MIECs, perovskita ou perovskita relacionadas, que possuem alta condutividade eletrônica e atividade catalítica em relação ao oxigênio com alta taxa de câmbio (k) e coeficiente de difusão (D) em baixas temperaturas. Além disso, uma vez que são óxidos metálicos, eles são compatíveis com os materiais do eletrólito e se encaixam bem com o suporte de eletrólitos, reduzindo assim a aglomeração e as dificuldades.

4.3.4 SUPORTE

A escolha do substrato para a construção de células de filme fino tem uma grande influência na qualidade dos filmes desenvolvidos no *TF-SOFC* quando influencia diretamente a qualidade do depósito de filme. Propriedades termomecânicas, como outra característica muito importante do substrato quando afetam muito as condições de estresse no eletrólito, levam facilmente à falha do depósito de filme fino no topo. Uma vez que o filme depositado tende a replicar seu substrato, a natureza e a morfologia do substrato desempenham um papel importante na qualidade final do eletrólito.

Isto é especialmente verdadeiro para os filmes finos de eletrólitos, que são depositados em substratos funcionais, como os eletrodos, onde os grãos grosseiros, as superfícies e as superfícies grossas afetam a qualidade da deposição.

Diferentes tipos de materiais de substrato, como silício, vidro ou cerâmica porosa, foram relatados até agora, relacionados a diferentes modelos de células. MIT e ETH iniciaram as pesquisas de fabricação de *TF SOFC* usando filme fino como eletrólito autosuportado em silício. Nos últimos anos, outros projetos de *SOFC* à base de filmes finos foram propostos como substratos alternativos (isto é, metais e vidros). Mais recentemente, o uso de eletrodos e suporte de eletrocerâmica, metais e / ou *cermet* também foram explorados para superar as desvantagens da temperatura operativa e os problemas de fragilidade.

SOFCs de filme fino podem dividir-se em dois conceitos básicos de arquitetura:

1. Substrato passivo - Membrana autônoma/autosuportada. O substrato para a deposição de película fina não é funcional, é apenas um suporte mecânico para o *TF-SOFC*. Este design é especialmente adotado no *TF-SOFC* em silício, alguns exemplos na literatura são [78,79,80,81,82]. No estado-da-arte da técnica em *TF-SOFCs* em suporte de silício, Jihwsem An *et al.* relatam a demonstração bem-sucedida de um *SOFC* de filme fino com arquitetura tridimensional atingindo uma densidade de potência de pico de $1,3 \text{ W.cm}^{-2}$ a 450 °C [54], sendo

este o *SOFC* com maior desempenho sobre suporte de silício relatado até agora. Outras abordagens do substrato passivo foram relatadas sobre vidro específico (Foturan)[83]. No entanto, não mostraram nenhuma vantagem particular sobre o silício até agora.

2. Substrato ativo - Suporte poroso. O suporte não é apenas um suporte mecânico, mas possui uma funcionalidade no design da célula de combustível. Neste caso, a composição e a microestrutura influenciam o desempenho. O exemplo proposto por Ho-Sung Noh *et al.* [84] demonstraram um eletrólito bi-camada YSZ / CGO de micro-célula de combustível construído em um suporte ânodo "multi-escala-arquiteturada" de cerâmica. Younki Lee *et al.* demonstraram uma μ -SOFC suportada em duas camadas metálicas de Ni poroso e aço inox poroso com também um eletrólito de bicamada YSZ / CGO. Eles obtiveram o valor da tensão de circuito aberto (OCV) em torno de 0,91 V após 112 h. O pico de densidade de potência é de 28 mW. cm⁻² a 450 °C.[136] Os materiais alternativos testados como substratos porosos para *SOFC* de filme fino incluem também Al₂O₃ ou níquel poroso totalmente metálico.

No primeiro caso, o substrato mais comum é o silício[85] mas o suporte de vidro também foi apresentado. De acordo com o estado da arte do *TF-SOFC*, as abordagens mais promissoras até agora relatadas são o uso de silício ou Ni-YSZ[85].

4.3.4.1 Suporte Metálico Poroso

Células a combustível convencionais desenvolvidas sob suporte cerâmico focam grande eficiência operando a altas temperaturas. Porém pesquisas no setor visam o melhor desempenho juntamente com o baixo custo de produção, buscando também uma diminuição de temperatura de operação e novas possibilidades de aplicação de combustíveis.

Com este advento, o aço inox que originalmente era usado como coletor em células a combustível, está recentemente sendo aplicado como suporte para a mesma. Esta nova aplicação do aço inox vem sendo investigada por agregar várias vantagens em relação ao suporte cerâmico como resistência sobre estresse mecânico, estresse térmico e redução do custo de processamento [86]. Na Figura 4.8, observa-se a representação do *layout* da célula com suporte cerâmico e a transição para o *layout* de célula sob suporte metálico poroso.

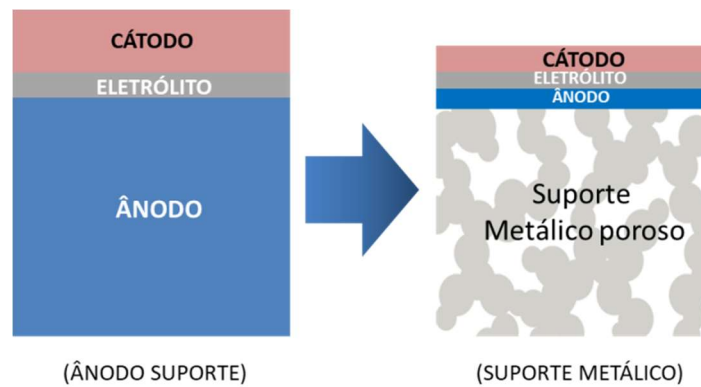


Figura 4.8 Representação esquemática da célula com suporte cerâmico e da célula com suporte metálico [87].

Um dos principais desafios da aplicação de suporte metálico poroso para o desenvolvimento de célula a combustível é a sinergia entre as camadas e o desenvolvimento das mesmas na sua superfície. O eletrólito, por exemplo, necessita ser sinterizado a altas temperaturas para a sua densificação. Nestas temperaturas acima de 1200 °C, tem-se sérios problemas com a corrosão do suporte metálico. Em virtude disso, pesquisadores do setor investigam novas rotas de desenvolvimento de eletrólitos densos como deposição de laser pulsante onde os mesmos podem ser desenvolvidos a baixas temperaturas como 600 °C. Esta técnica é aplicada neste trabalho para o desenvolvimento de eletrólitos densos sob substrato metálico em células a combustível de filme fino. Neste caso, a aplicação do suporte de aço inox poroso é extremamente conveniente para células a combustível de baixas temperaturas, pois a temperatura de operação não ultrapassa os 600 °C e o ganho em relação a resistência e a redução de custo são bastante significativos.

4.3.5 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE FILME FINO

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 como deposição a laser pulsante (*PLD*), 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) [87] e epitaxia de camada atômica (ALE) [88]. Deposições como *Spray-pirólise* [28], sol-gel [89], *spin-coating* [90] e *dip-coating* [91]. Esses processos de deposição por vapor normalmente são bastante onerosos, pois a técnica necessita de vácuo e reagente bastante puro [92].

A técnica de deposição a laser pulsante (*PLD*) é particularmente atraente para fazer filmes finos eletrocerâmicos, por permitir um controle fino da espessura do filme, da composição e das características microestruturais.

4.3.5.1 *Spray*-pirólise

Spray-pirólise é uma técnica com a qual se pode obter filmes densos ou porosos, 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. 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.

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 [93].

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 [94] (quando o *spray* da solução precursora é produzido através de um jato de ar), atomizador por campo elétrico [95] (quando o *spray* da solução precursora é feito através de um campo elétrico) e atomizador por ultrassom (quando o *spray* da solução precursora é produzido a partir de altas frequências).

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 [94].

Atomizadores a jato de ar comprimido, ultrassom e eletrostático são os atomizadores mais usados em *spray* pirólise. 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 [96].

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 da densidade [95].

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.

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.

Chen *et al.* [98] 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 concluíram 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.

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 se apresente de uma maneira mais porosa. Chen *et al.* [97] observaram quatro tipos de morfologia, como mostra a Figura 4.9: filmes com morfologia densa, filmes densos com partículas incorporadas, filme denso em baixo com uma camada porosa em cima e morfologia porosa.

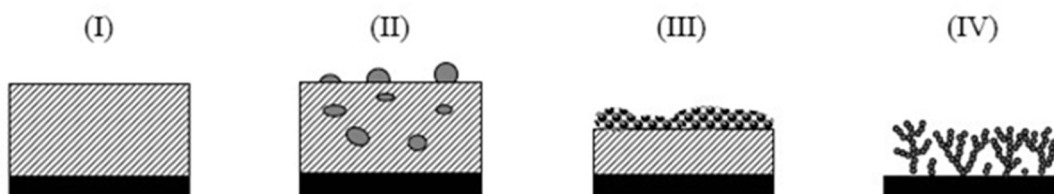


Figura 4.9 Tipos de morfologia obtidos por spray pirólise: (I) denso. (II) denso com partículas agregadas. (III) denso na camada de baixo e poroso no topo. (IV) poroso [98].

Ruiz *et al.* [98] 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. Filmes com baixa porosidade foram produzidos quando na solução precursora foi usado solvente com alta temperatura de ebulição. Isso foi atribuído a uma menor taxa de evaporação do solvente durante o transporte das gotas até o substrato e conseqüentemente uma menor taxa de precipitação do precursor.

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 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.

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 [99] 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.

4.3.5.2 Deposição por laser pulsado (PLD)

Na deposição por laser pulsado (PLD), pulsos de laser são focados em um material alvo, que fica tão quente que explode e emite uma névoa de plasma. Esta explosão é tecnicamente chamada de ablação, isto é remoção. Quando o plasma resultante da ablação atinge um substrato, se deposita na forma de uma camada fina.

Esta técnica pode ser empregada em várias linhas de materiais relacionados a conversão energética, como painéis fotovoltaicos, célula a combustíveis entre outros. Para outras aplicações, a camada depositada pode ser composta por ligas de metais, semicondutores, ou materiais orgânicos. Figura 4.10 pode ser visto uma representação esquemática da equipamento e técnica de PLD [100].

A deposição por laser pulsado é feita em uma câmara de vácuo (Figura 4.10), para evitar a dispersão do material ablaçionado e para criar as condições ideais para a deposição livres de contaminação. Se o processo de ablação for feito no ar, o plasma irá colidir rapidamente com as moléculas de ar e parar de se mover para frente. Além disso, os átomos e íons ejetados podem reagir facilmente com o oxigênio, água e outras moléculas de ar, de modo que o material pode ser alterado quimicamente.

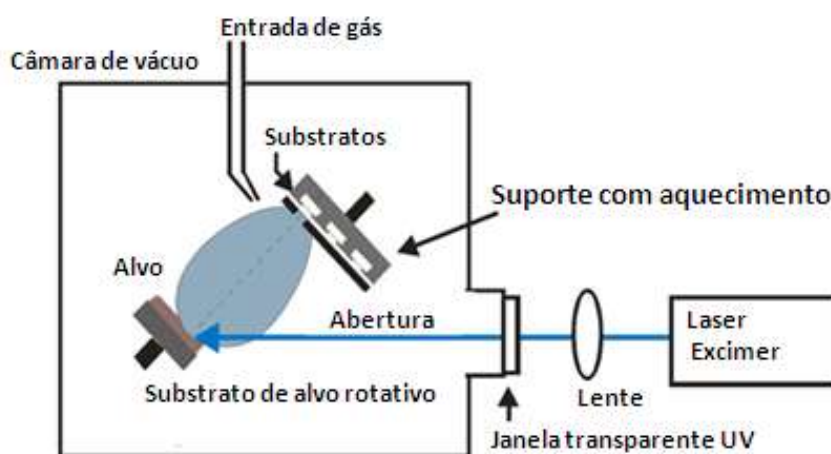


Figura 4.10 Representação esquemática da técnica de PLD. [101]

Os pulsos de laser podem variar entre femtosegundo (fs, 10^{-12} sec) e nanosegundos (ns, 10^{-9} sec) de duração. Diferentes comprimentos de onda de laser também podem ser utilizados, do infravermelho ao ultravioleta. Como se expande a nuvem de plasma e velocidades em direção ao alvo dependem destes parâmetros.

Um filme feito por deposição por laser pulsado pode estar entre cerca de 1 nm e alguns mm de espessura. Isto é perfeito para a deposição de filmes finos cerâmicos avançados, para aplicações em células solares e combustíveis. A vantagem de *PLD* é que a composição do filme pode ser controlada livremente. Isto é feito através da escolha do material alvo, a energia do pulso do laser, a temperatura do substrato, e a presença de um gás na câmara de vácuo, entre outros fatores.

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.

4.4 REFORMADORES

Uma série de diferentes abordagens estão sendo desenvolvidas para a produção de hidrogênio, como a eletrólise da água, reformar hidrocarbonetos, método fotocatalítico e tecnologia biológica [101,102]. Com base no desenvolvimento sustentável, existe um crescente interesse pela produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis tais como bio-óleo, bio-gás, bio-etanol ou bio-butanol, entre outros [103,104]. Entre as várias alternativas de matérias-primas renováveis, o etanol é considerado uma matéria-prima atrativa devido ao seu relativamente alto teor de hidrogênio, disponibilidade, baixa toxicidade, armazenamento ou manuseio e segurança [105]. A miniaturização de dispositivos conversores energéticos é atualmente uma área de crescimento rápido com muitas aplicações. O desenvolvimento e uso de microreatores e reformadores internos em células a combustível, vem se tornando atrativos em questões de viabilidade de tecnologia associadas a flexibilidade de combustível e minimização de impacto ambiental.

Sendo assim, numerosos óxidos tais como CeO_2 , Al_2O_3 , MgO e ZrO_2 foram investigados como suporte para a fase metálica como reformadores, a fim de garantir a melhor dispersão metálica e a estabilidade térmica, mas também para participar diretamente no processo catalítico [106,107]. Entre eles, o Al_2O_3 é o suporte mais comum por causa de sua estabilidade mecânica e térmica em condições de reação.

O CeO_2 é conhecido por sua propriedade redox e forte interação metal-suporte, também amplamente investigado como suporte em numerosos estudos de reforma do etanol considerando que a superfície com oxigênio e a mobilidade de OH no suporte desempenha um papel importante nos processos de reforma [108]. O efeito do promotor O CeO_2 está relacionado com a capacidade de (i) armazenar e liberar vacâncias de oxigênio à sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) que percebe a ativação de água e / ou oxigênio; (ii) dispersa e estabiliza metais ativos atuando como âncora. Ambas as funções foram grandemente influenciadas pela quantidade de vacâncias de oxigênio superficial que estão intimamente associadas ao tamanho e forma de partículas CeO_2 .

Os catalisadores desempenham um papel crucial em termos de conversão completa de etanol e maximização do rendimento de hidrogênio. Vários metais de fase ativa principalmente Ni, Co, Cu e metais nobres como Rh, Ru, Pt, Pd e Ir foram amplamente investigados considerando que todos estes, os metais possuem alta capacidade de clivagem de C-C, que é uma função indispensável para a conversão de etanol [109]. Além de metal ativo, o suporte, pode interagir com etanol e acelerar sua transformação, influenciando assim a atividade do catalisador. O suporte também pode promover a divisão de H_2O e / ou O_2 que são críticas para remoção de coque. Além disso, as interfaces suporte-metal fornecem *sites* altamente ativos para reações de ligações C-C e C-H [110]. O suporte (matriz cerâmica) atua como uma âncora de forma eficiente às partículas de metal em catalisadores metálicos altamente dispersos [111].

A Figura 4.11 mostra desenho descritivo do balanço/equilíbrio entre matrizes cerâmicas utilizadas em reformadores, assim como dopantes em relação a valores econômicos e viabilidade de preço e reforma com alta eficiência de combustíveis líquidos. O desenho deixa claro que para uma escolha coerente deve haver um balanço de valores econômicos nos materiais aplicados, juntamente com eficiência sem impactar o meio ambiente, quando se fala em reformadores aplicados para célula a combustível.

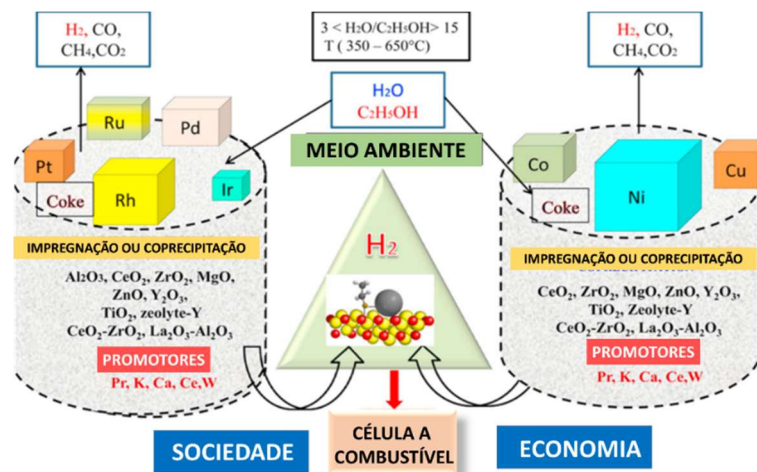


Figura 4.11 Desenho descritivo do balanço/equilíbrio entre matrizes cerâmicas utilizadas em reformadores, assim como dopantes em relação a valores econômicos e viabilidade de preço e reforma com alta eficiência de combustíveis líquidos.

Esforços de pesquisa foram relatados para melhorar a estabilidade anódica para superar o problema da deposição ou envenenamento por carbono em *SOFCS*. Por exemplo, a adição de vapor de água ou CO_2 pode melhorar a resistência ao carbono, mas isto faz com que reduza eficiência de reforma em energia [112]. Ru- CeO_2 (ou CeO_2 dopado) foi considerado como um material ânodo de alto desempenho [113] e foi aplicado para melhorar a tolerância ao carbono dos hidrocarbonetos em células a combustível [114]. No entanto, o alto custo do rutênio é um potencial obstáculo para a comercialização. A dupla composição Cu- CeO_2 / Ni-YSZ também foi considerado como um ânodo resistente ao carbono devido à excelente catálise de oxidação de CeO_2 e boa condutividade eletrônica de Cu [115]. É bem conhecido que Ce não é apenas um transportador inerte para espécies suportadas, mas também um modificador que afeta o grau de dispersão bem como o comportamento redox e atividade catalítica de catalisadores suportados. Os catalisadores de óxidos CuO- CeO_2 misturado, têm sido conhecidos como catalisadores eficientes para várias reações como a combustão de CO e metano [116, 117], a redução de SO_2 por CO, a síntese de metanol. Os catalisadores à base de cobre são reconhecidos como ativos para a reforma do metano (SRM) para a produção de hidrogênio ($\text{Eq}(\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2)$) [113]. Um estudo recente informou que Cu / CeO_2 catalisadores exibiram até mesmo uma atividade superior à do catalisador industrial. Cu / ZnO para reação MEV. No entanto, as correlações entre estrutura e atividade ainda não são suficientemente conhecidas.

A reforma de metanol também pode ocorrer no cobre e na interface do óxido de cerio. A atividade é racionalizada pela dispersão preferencial de cobre em ceria e a interface otimizada para o catalisador com baixo carregamento de cobre. As propriedades e superfície do CeO_2 podem ser modificadas pelo dopante. Os dopantes levam à formação de vacâncias de oxigênio, e condutividade iônica. O pré-tratamento de hidrogênio também favorece a formação de vagas do estado de oxidação dos aglomerados de cobre. Catalisadores à base de cobre foram reconhecidos como sendo cataliticamente ativos para reação de reforma do metanol, mas a natureza do sítio ativo, ou seja, se Cu^0 ou Cu^+ é mais ativo para a reação, ainda é uma questão aberta. Superfícies e a presença de oxigênio superficial é necessária para a decomposição de metanol para proceder eficientemente nas mesmas. No caso de $\text{Cu} / \text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, a estabilização de Cu^+ na interface pode aumentar a probabilidade de aderência do metanol. Durante a pré-redução de hidrogênio, a ceria mostra-se altamente reduzida e com mais vacância de oxigênio, mais ânions são criados na superfície da ceria.

Trimm *et al.*[118] relataram que Ce_2O_3 é um bom catalisador para decompor água em hidrogênio. Portanto, a água pode ser ativada pela ceria reduzida. Nota-se que a produção de CO_2 consome uma oxigênio superficial e, conseqüentemente, um oxigênio migra para a interface cobre-ceria para regenerar o esgotamento de oxigênio na superfície de cobre. A migração de oxigênio de ceria ao metal tem sido experimentalmente de oxigênio e a diminuição evidenciada pela dessorção programada pela temperatura de CO [119]. Portanto, a vacância de oxigênio é restaurada pela migração de oxigênio em ceria, ou seja, derramamento reverso de oxigênio.

Assim, postulado mecanismo de reação para um ciclo de reforma do metanol com reformador a base de céria e cobre representado esquematicamente na Fig.4.12 envolve as seguintes etapas: (i) a adsorção de metanol e água na interface Cu / CeO_2 ; (ii) a reação de superfície e dessorção de produtos gasosos; (iii) a migração de oxigênio de superfície de CeO_2 para a redução Cu (vazamento inverso de oxigênio); (iv) a regeneração de vacâncias parcialmente oxidadas de cobre e oxigênio.

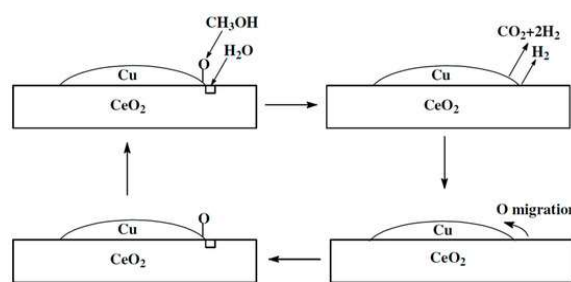


Figura 4.12 Descrição de ciclo de reforma do metanol com reformador a base de céria e cobre.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os seguintes critérios foram levados em consideração nos procedimentos aplicados: (i) A necessidade da redução da rugosidade superficial dos suportes metálicos porosos; (ii) A morfologia/composição do suporte poroso (integração de filme fino cerâmico e metal-poroso - combinação/ estresse termomecânico). A Figura 5.1 apresenta o fluxograma da parte experimental executada neste trabalho dividido em duas metodologias (a) e (b) (diferentes suportes metálicos).

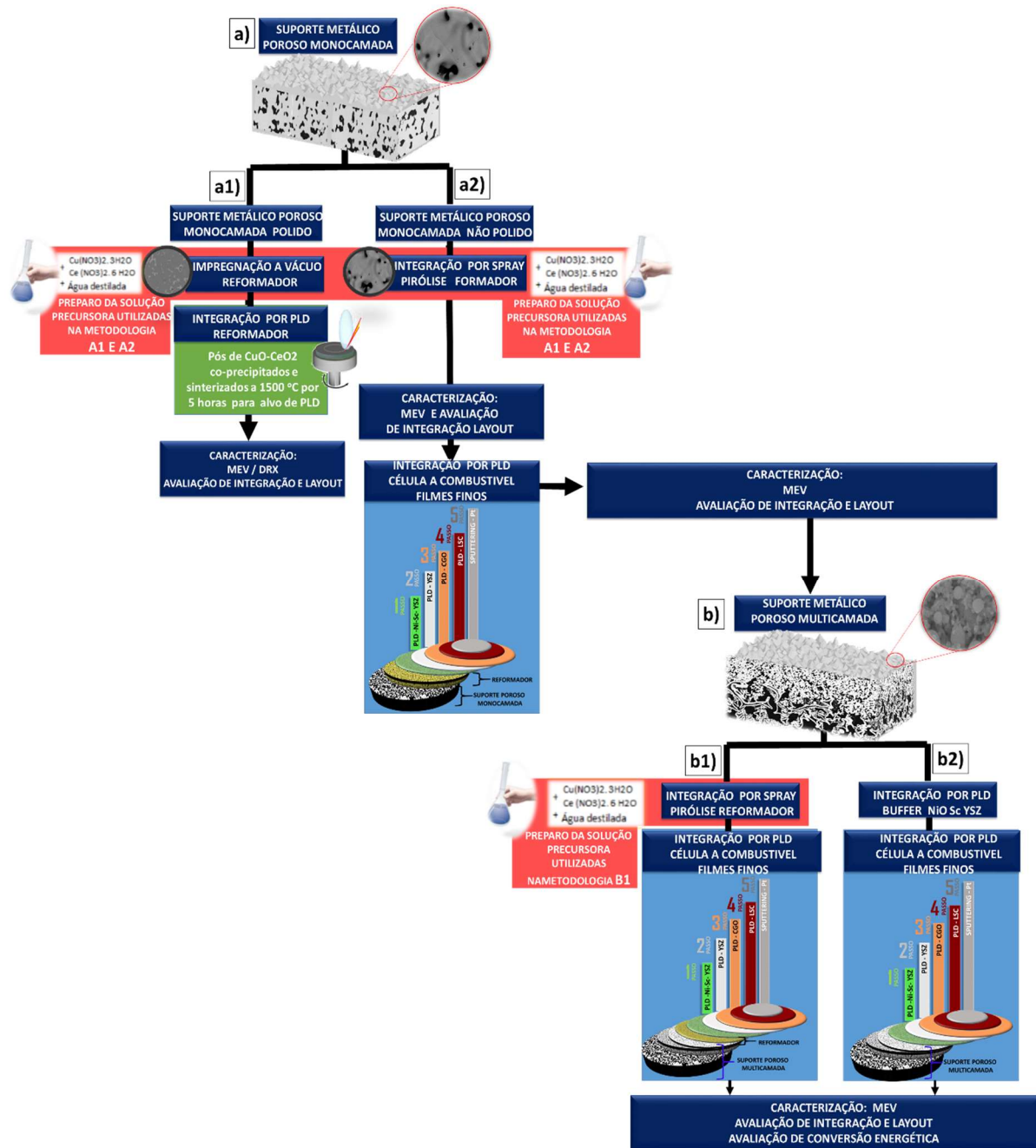


Figura 5.1 Fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 5.1, como o nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Os reagentes foram utilizados tanto para preparação das soluções precursoras para a técnica de *spray* pirólise quanto para a impregnação. Estes também foram utilizados para o desenvolvimento dos pós por co-precipitação para a construção do alvo para o *PLD*.

Tabela 5.1 Reagentes empregados e suas funções.

Reagentes (pureza)	Fornecedor	Função
Nitrato de cério (III) hexahidratado (99%)	Alfa Aesar	Precursor
Água deionizada	-	Solvente
Uréia (98%)	Alfa Aesar	Agente precipitante
Nitrato de cobre (II) trihidratado (99%)	Sigma-Aldrich	Precursor (dopante)

5.1.2 SUPORTES METÁLICOS POROSOS

Os materiais avaliados neste trabalho para viabilização de sua integração com *TF-SOFC* via *PLD* foram suportes metálicos porosos distintos em composição e morfologia. Faz-se necessário ressaltar que ambos os suportes investigados são em sua essência desenvolvidos para servirem de suporte para células a combustível, sendo suas características intrínsecas, tanto quanto composição, porosidade e permeabilidade de gases anteriormente estudadas nos respectivos Institutos (DTU/RIST – Antalum) onde os mesmos foram desenvolvidos. (Figura 5.2)

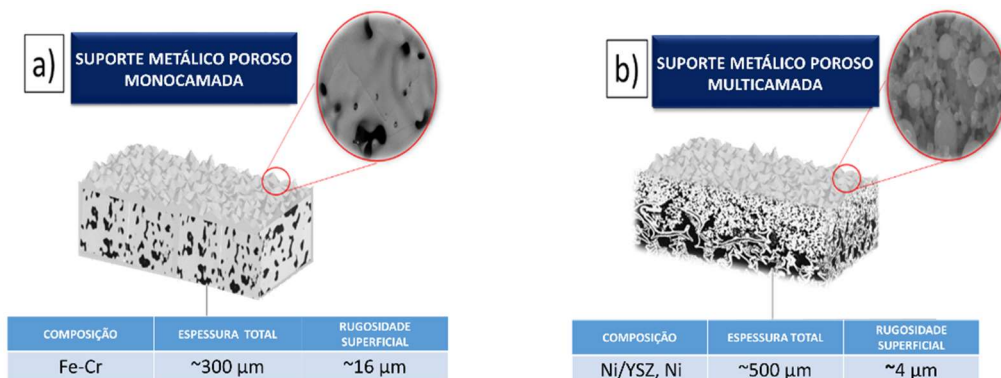


Figura 5.2 Suportes metálicos porosos utilizados neste trabalho: (a) Suporte metálico monocamada (aço inox), (b) Suporte metálico multicamada (Ni/ Ni- YSZ).

5.1.2.1 Suporte metálico poroso monocamada

O suporte metálico poroso monocamada utilizado neste trabalho foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU) [120,121,122]. Na fabricação do suporte metálico poroso, pós são selecionados com distribuição de tamanho de partícula suficiente para a técnica de *tape casting* adequada para a obtenção do suporte com qualidade pretendida. A mistura precursora é baseada em solventes orgânicos com pós de Fe-Cr (aço inoxidável à base de 22% Cr), ligante, agente plastificante e outros aditivos orgânicos necessários para o processo de fabricação. Os aços inoxidáveis ferríticos à base de Fe-Cr são materiais que apresentam baixo custo como suporte metálico, e apresentam coeficiente de expansão térmica (CET) com valores próximos aos CETs das camadas de eletrólito como YSZ, apresentando baixas taxas de oxidação adequadas para a longa vida de operação desejada para *SOFC* [123].

As Figura 5.3 (a) e 5.3 (b) mostram a imagem por MEV topográfica do substrato metálico poroso monocamada utilizado neste trabalho e a Figura 5.3 (c) apresenta sua respectiva imagem de MEV transversal. Os suportes foram cortados a laser com diâmetro de 16 mm para padronização do tamanho da amostra para análise posterior em reator. A superfície apresenta rugosidade irregular com poros em diversas dimensões e formatos que variam de 4 a 20 μm e sua espessura total é em torno de 300 μm . A porosidade do suporte pode variar de 26 - 30 % em volume.

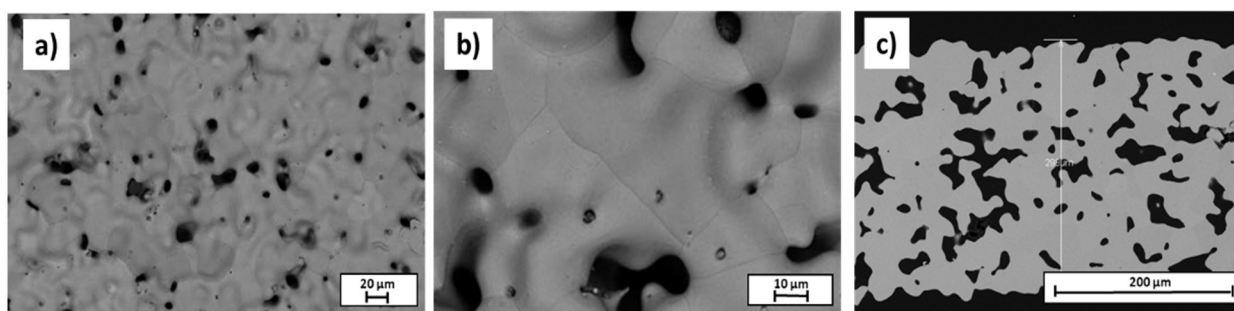


Figura 5.3 Imagens por MEV do suporte metálico poroso monocamada: (a) Topografia do suporte; (b) *Zoom in* na topografia do suporte; (c) Imagens por MEV do corte transversal do suporte.

A avaliação da rugosidade superficial do suporte metálico poroso monocamada foi feita em profilômetro antes e após as integrações dos filmes investigados. Na Figura 5.4, é apresentada a avaliação inicial da rugosidade superficial para o suporte metálico poroso monocamada em 3D.

A variação de sua rugosidade superficial é calculada baseada na média das alturas escaneadas em uma área de $1000\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m}$. A análise 3D da rugosidade superficial evidencia a vasta irregularidade superficial da amostra em escala micrométrica.

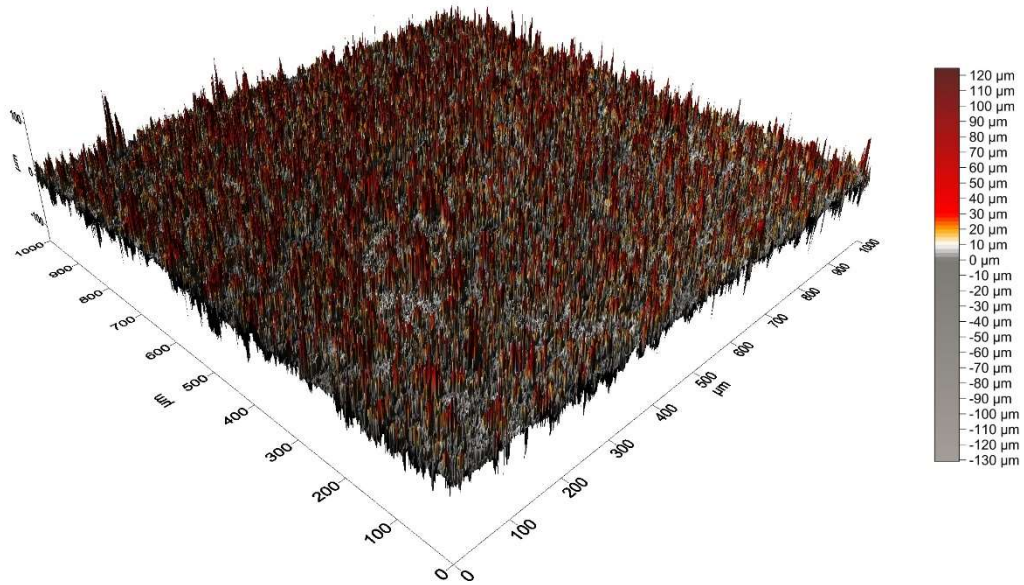


Figura 5.4 Análise superficial da rugosidade: Gráfico 3D da região superficial do suporte metálico poroso monocamada.

Na Figura 5.5 mostra-se um gráfico com os valores médios calculados linearmente. Dependendo da região escaneada a média da rugosidade superficial varia entre 14 a 16 μm .

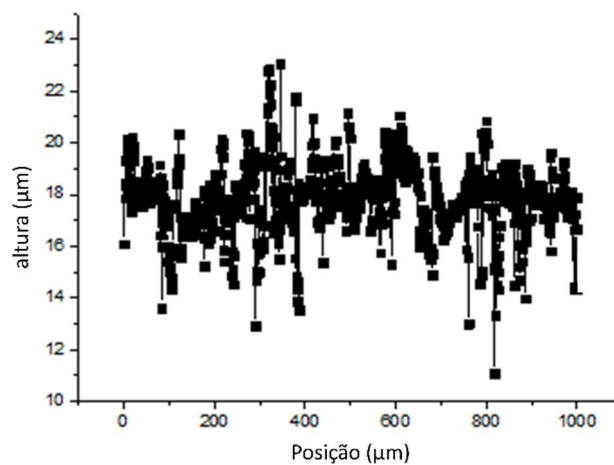


Figura 5.5 Análise superficial da rugosidade: Gráfico análise linear das médias rugosidade superficial do suporte metálico poroso monocamada.

5.1.2.2 Suporte metálico poroso multicamada

O suporte metálico poroso multicamada utilizado neste projeto foi desenvolvido e cordialmente cedido por pesquisadores da Antalum/RIST [124]. Este faz parte de pesquisa em andamento e é um produto que possui sigilo referente a método de obtenção, portanto o suporte será exposto com o devido respeito aos autores que o cederam para a presente investigação. O suporte metálico poroso multicamada com porosidade colunar gradual foi investigado para o desenvolvimento de célula a combustível de filme fino, por trazer algumas vantagens quando comparado ao suporte metálico previamente estudado. Figura 5.6 mostra micrografias do suporte metálico poroso multicamada.

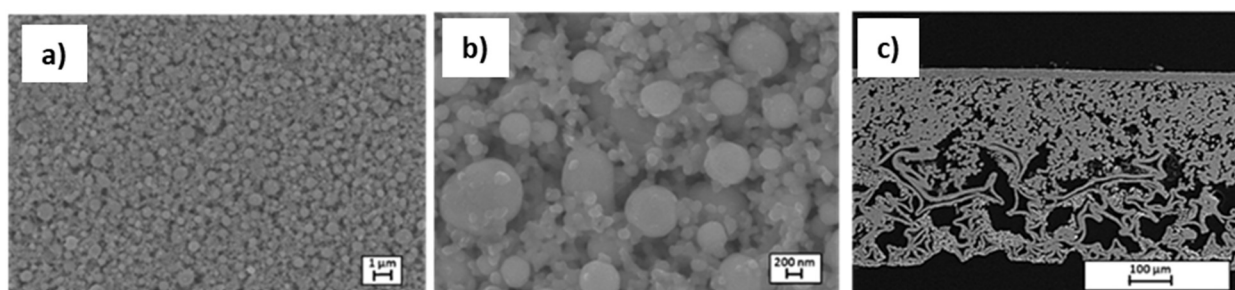
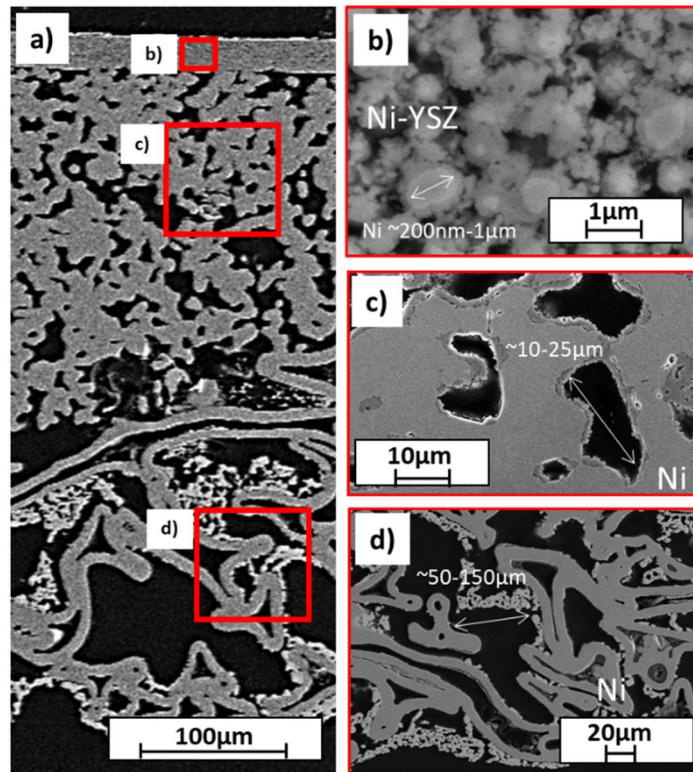


Figura 5.6 Imagem por MEV do suporte metálico porosos multicamada.

Primeiramente, o suporte metálico multicamada apresenta uma fina porosidade superficial com rugosidade média de 4 μm e espessura total de aproximadamente 500 μm. Sua porosidade colunar gradual auxilia a integração com camadas cerâmicas aliviando o estresse térmico durante processamento e é composto inicialmente por uma camada inferior de Ni metálico de espessura aproximada de 220 μm com larga porosidade de 50-150 μm, seguida por uma camada Ni de aproximadamente 250 μm intermediária com porosidade mais fina em torno de 10-25 μm e por fim uma camada de *cermet* Ni-YSZ com espessura aproximada de 30 μm e fina porosidade com partículas de níquel que variam de 200 nm a 1 μm de diâmetro (Figura 5.7).



A Figura 5.7 Imagens de MEV suporte metálico monocamada: (a) transversal total do suporte,(b) detalhe da camada superior,(c) detalhe da camada intermediária,(d) detalhe da camada inferior.

5.1.3 ALVOS DO PLD

Para o desenvolvimento do eletrólito dupla camada (YSZ/CGO) via *PLD* foi utilizado alvo com 20% em peso de céria dopada de gadolínio $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ (CGO) sinterizado a 1450 °C por 10 h em ar e zircônia estabilizada com ítria (YSZ), com 8% em moles de $Y_2O_3-ZrO_2$ (YSZ - Tosoh) sinterizados a 1450 °C durante 7 h em ar. Já para a camada *buffer* utilizou-se NiO (40% vol.) - Sc YSZ, Sc_2O_3 - $Y_2O_3-ZrO_2$ (NiO, Sc-YSZ, YSZ, Tosoh) sinterizados a 1450 °C durante 7 h em ar. Para o cátodo utilizou-se o $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (LSC; EMPA- Suíça) [125,126].

5.2 METODOLOGIA

A rugosidade superficial do suporte é crítica e limitada a escalas micrométricas de poros e imperfeições superficiais devendo ser reduzida para aproximadamente 1 µm. Para tanto, foram investigadas possíveis integrações de camada *buffer/reformador* a qual viabilizaria a redução da rugosidade superficial e associaria à célula certo benefício alternativo, como condutividade elétrica e flexibilidade de combustível para operação (Figura 5.8).

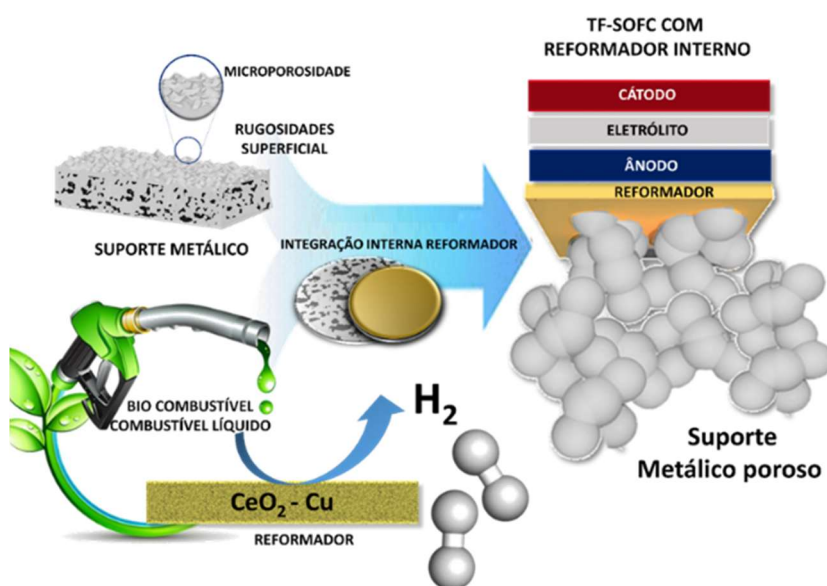


Figura 5.8 Desenho descritivo de proposta de integração de reformador e *layout* final da *TF SOFC* com reformador interno.

5.2.1 INTEGRAÇÃO DO REFORMADOR (CuO-CeO₂) VIA *SPRAY* PIRÓLISE

A metodologia utilizada para a obtenção do reformador de óxido de cério e óxido de cobre como reformador interno para ambos os suportes investigados envolveu as seguintes etapas: (I) Preparação da solução precursora para a técnica de *spray* pirólise; (II) Aplicação da técnica *spray* pirólise para obtenção dos filmes sobre suporte metálico não polido; (III) Estudo dos parâmetros de deposição (vazão, distância do aspersor, pressão e volume de solução depositada).

O processo de *spray* pirólise consistiu na aspersão da solução precursora, controlada por uma bomba peristáltica (Masterflex L/S modelo 77200-50), conectada a um bico aspersor sobre substrato sob aquecimento. Os substratos utilizados foram os substratos metálicos porosos descritos anteriormente. No bico aspersor o ar comprimido foi usado como agente atomizador na obtenção do filme reformador sob os suporte metálicos porosos. As soluções precursoras foram baseadas em água deionizada como solvente (ponto de ebulição 99,98 °C , viscosidade de 0,001 Pas e tensão superficial 72,8 mN.m⁻¹ em 20 °C). O nitrato de cério e o nitrato de cobre foram usados como agentes precursoras. Os parâmetros de deposição como pressão de ar, concentração do sal precursor nitrato de cobre, volume de solução depositado e distância do aspersor, foram investigados e associados à qualidade dos filmes.

O experimento foi realizado com o suporte sendo previamente aquecido em uma chapa de aquecimento mantida aproximadamente 300-350 °C [127,128](Figura 5.9). A pressão de ar aspergida foi variada e estudada de 3 - 9 kpa. A distância entre o bico aspersor e o substrato foi variada de 30 mm a 60 mm. Foi avaliada também a variação do teor de cobre nos filmes desenvolvidos por *spray* pirólise (5%, 15%, 25%, 35% e 40%) de forma a avaliar a contribuição do aumento da concentração do cobre da camada na condutividade elétrica do filme de reformador.

5.2.1.1 Preparação da solução precursora utilizada no *Spray* pirólise e impregnação (Ce/Cu)

A obtenção da solução precursora para emprego no *spray* pirólise foi baseado na hidrólise de sais inorgânicos. O sal precursor dos íons de cério foi o nitrato de cério hexahidratado e de cobre; o nitrato de cobre trihidratado. Primeiramente, o nitrato de cério e o nitrato de cobre foram pesados de modo a formarem uma solução de concentração total de 0,5 M com relação (Cu/(Cu + Ce)) com variação de porcentagem de 5%, 15%, 25%, 35% e 40% e dissolvidos em água deionizada sob agitação por 15 minutos para maior homogeneização.

A Figura 5.9 apresenta os equipamentos montados para a obtenção dos filmes reformadores via técnica de *spray* pirólise.

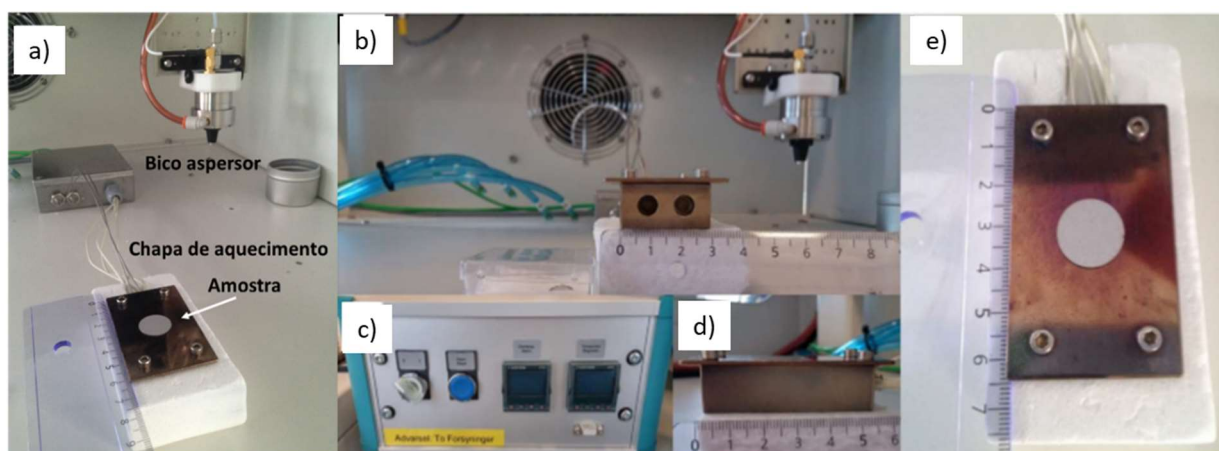


Figura 5.9 Fotografias do equipamento de *spray* pirólise: (a) visão geral do equipamento, (b) foto com vista frontal da chapa desenvolvida para esta pesquisa, (c) foto do controlador da chapa de aquecimento, (d) foto com vista lateral da chapa de aquecimento, (e) foto com vista de topo da chapa de aquecimento com a amostra.

Foi utilizado um equipamento de *spray* da SONOTEK, que foi especialmente adaptado para esta pesquisa de doutorado (Figura 5.9).

Foi desenvolvido junto a técnicos do Departamento de Energia da Universidade Técnica da Dinamarca, uma pequena chapa de aquecimento com dimensão de 3 x 5 cm² para que fosse possível desenvolver a técnica de *spray* pirólise neste novo equipamento. Na Figura 5.9 vê-se as dimensões da chapa de aquecimento. A mesma foi desenvolvida neste tamanho, pois dentro do equipamento de *spray* há um limite de espaço de trabalho entre o bico aspersor e a chapa de aquecimento. O aspersor movimentava-se em zig-zag (eixos x e z) sobre a amostra, a sua velocidade não foi alterada para as amostras e o cone de deposição esteve sobre a amostra varrendo-a por toda sua área por igual. Um termopar do tipo *K* foi acoplado na parte superior do substrato referência e mantido durante todo o experimento. A temperatura do substrato (T_s) foi mantida em aproximadamente 300 -350 °C [129].

5.2.2 INTEGRAÇÃO DO REFORMADOR (CuO-CeO₂) VIA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

A impregnação à vácuo é uma técnica simples e relativamente barata aplicada para preencher as porosidades finas de suportes ou selagem de equipamentos por exemplo na indústria. É um processo já escalonado e aplicado em larga escala. Neste trabalho, a impregnação a vácuo foi utilizada para o preenchimento da rugosidade micrométrica superficial do suporte metálico objetivando viabilizar a utilização da técnica *PLD* para a deposição de filmes finos sob sua superfície. A técnica baseia-se na imersão da peça em que se almeja impregnar na solução precursora dentro da câmara a vácuo, assim todo o ar contido nos poros é retirado e a solução precursora penetra na sua porosidade. Após a peça ser impregnada esta é levada a tratamento térmico. Figura 5.10 Apresenta uma descrição detalhada da metodologia de impregnação a vácuo aplicada.

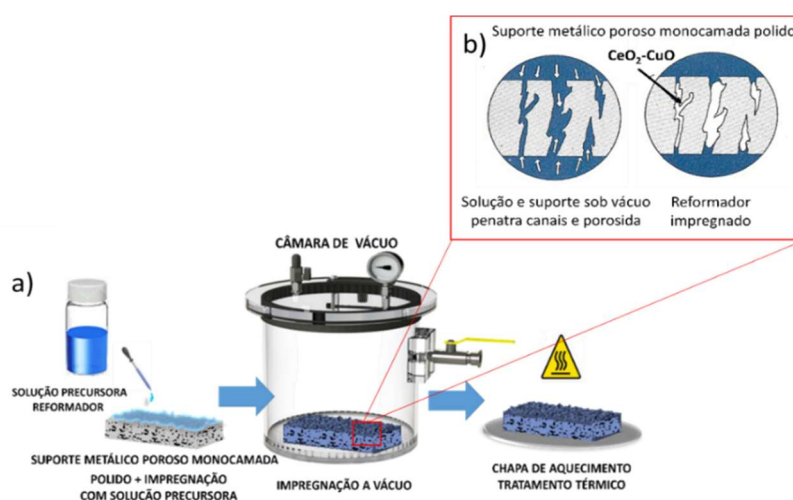


Figura 5.10 Descrição da metodologia de impregnação a vácuo aplicada sobre suporte metálico poroso monocamada; (b) detalhe reformador dentro dos poros por impregnação a vácuo.

5.2.3 INTEGRAÇÃO DO REFORMADOR / *BUFFER* VIA DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO

A deposição de filmes finos por *PLD* foi realizada usando um laser KrF de comprimento de onda de 248 nm de modelo LPX 200 da Lambda Physik (Alemanha). Na Figura 5.11 mostra-se foto do equipamento de deposição por laser pulsado utilizado neste trabalho desenvolvido na Universidade Técnica da Dinamarca (DTU).

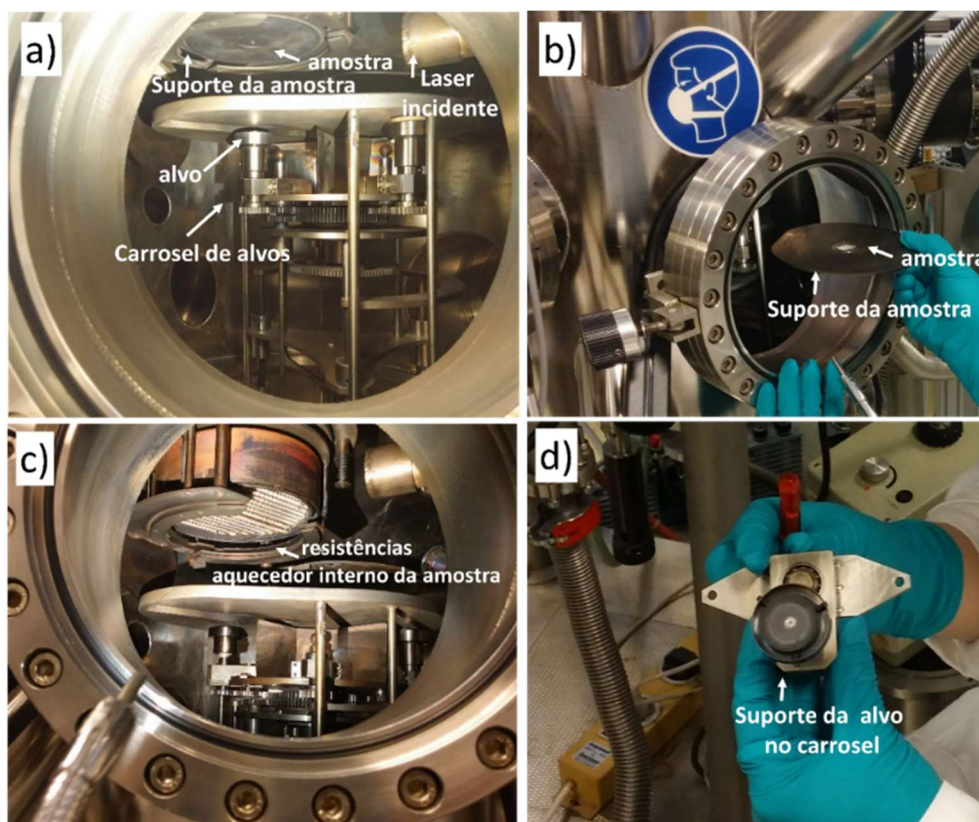


Figura 5.11 Fotografias do equipamento de *PLD* utilizado neste trabalho na DTU: (a) Visão geral interna da câmara de *PLD*, (b) Foto do suporte com amostra sendo retirada do equipamento, (c) Detalhe interno das resistências de aquecimento do substrato, (d) Alvo para *PLD* sendo instalado no suporte do carrossel da câmara.

Os filmes da *TF-SOFC* desenvolvidos por *PLD* seguem os procedimentos experimentais descritos a seguir (podem haver variações que serão citadas):

(i) Deposição da camada NiO / Sc-YSZ (poroso) no substrato metálico. A deposição foi realizada a 100 °C sob vácuo ($PO_2 = 10^{-2}$ bar) com frequência pulsada a laser de 20 Hz e 290 mJ de energia por pulso por 20 min;

(ii) Deposição da camada YSZ (denso) por *PLD* a 600 °C sobre a camada NiO / Sc-YSZ, sob vácuo ($PO_2 = 10^{-2}$ bar) com frequência pulsada a laser de 20 Hz e energia de 290 mJ por pulso para 20 min;

(iii) Deposição da camada CGO (denso) por *PLD* a 600 °C sob vácuo ($PO_2 = 10^{-2}$ bar) com frequência pulsada a laser de 20 Hz e 400 mJ de energia por pulso por 20 min;

(iv) Deposição LSC (cátodo poroso) por *PLD* a 100 °C sob vácuo ($PO_2 = 10^{-2}$ bar) com frequência pulsada a laser de 20 Hz e 290 mJ de energia por pulso por 30 min;

Um filme de platina foi depositado no lado do cátodo da célula em cima da camada LSC como coletor de corrente através da técnica de *sputtering* a temperatura ambiente.

Outra metodologia proposta neste trabalho foi integrar como *buffer* de redução de rugosidade superficial uma camada de NiO/Sc-YSZ depositada por *PLD* diretamente em suporte multicamada. Tal material agora age não como reformador, mas como auxiliar na conexão eletrônica do suporte metálico. Os parâmetros para tal integração também foram estudados e são descritos no decorrer do texto.

De forma a diminuir etapas de possível oxidação do suporte metálico e estresse de ciclo térmico do mesmo o tratamento térmico dos filmes pré integração da *TF-SOFC* foi realizado dentro da câmara de *PLD* a vácuo. Estes foram tratados a 600 °C por 1h com uma taxa de aquecimento 0,5 °C/min. O tratamento térmico à vácuo é bastante aplicada a metais pois tenta se evitar qualquer possível oxidação deste sob tratamento. Para os óxidos envolvidos no tratamento como CuO e CeO₂, há uma branda redução do CuO o que já é almejado e para CeO₂ ocorre troca de valência de Ce (+3 para +4) com aumento de vacâncias de oxigênio [130, 131, 132].

5.2.3.1 Preparação do alvo CuO-CeO₂

O desenvolvimento do alvo para deposição de reformador por *PLD* foi baseado na co-precipitação de pós de óxido de cério e óxido de cobre levando em consideração a reforma catalítica do reformador obtido com aproximadamente 15% Cu baseado no trabalho de Xue Han *et al.* [133] onde descreve que para esta concentração de cobre se observa a melhor reforma do etanol em hidrogênio.

Nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) e nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) foram dissolvidos em água juntamente com uréia, e a concentração de íons metálicos (Cu + Ce) foi fixada a 0,5 M. Após agitação durante 24 h a 90 °C, o precipitado foi seco a 100 °C durante 12 h e depois tratado termicamente num forno a 500 °C por 5 h no ar. Os pós co-precipitados foram prensados mecânicamente por pressão uniaxial em forma cilíndrica com diâmetro de 4 cm e espessura de 3 cm.

Após, foram sinterizados a 1500 °C por 5 h para a formação do alvo para *PLD*. A Figura 5.12 apresenta o espectro de difração de raios X dos pós co-precipitados utilizados para o desenvolvimento do alvo para o *PLD*.

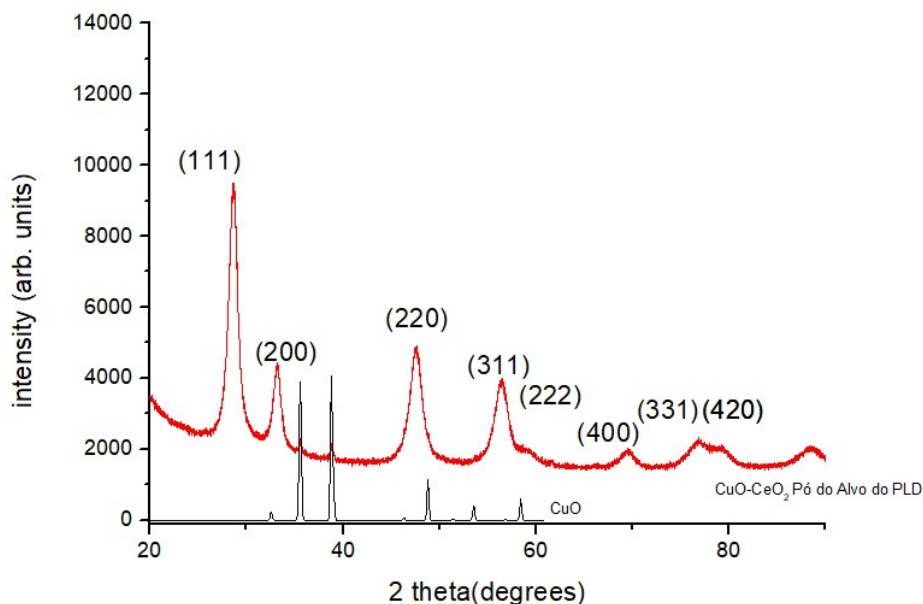


Figura 5. 12 Difrátograma de raios X dos pós co-precipitados utilizados para o desenvolvimento do alvo para o *PLD*.

A estrutura cristalina foi identificada usando a base de dados de difração de arquivo EVA. As amostras analisadas mostram picos em posições que correspondem à estrutura do CeO_2 (JCPDS 00-004-0593) e comparadas as estruturas obtidas por Xue Han *et al.* [126], que também não obtiveram picos referente ao óxido de cobre para a concentração aproximada de 15%Cu. Os mesmos apenas detectaram tais picos somente para concentrações maiores como 35%Cu e 23%Cu.

5.2.3 METODOLOGIA (a)- SUPORTE METÁLICO POROSO MONOCAMADA

A metodologia (a) para o suporte metálico poroso monocamada foi dividida em duas (a1) aplicada a impregnação a vácuo e (a2) aplicada a técnica de *spray* pirólise. A Figura 5.13 descreve em detalhe o procedimento experimental da metodologia (a) aplicada para o suporte metálico poroso monocamada.

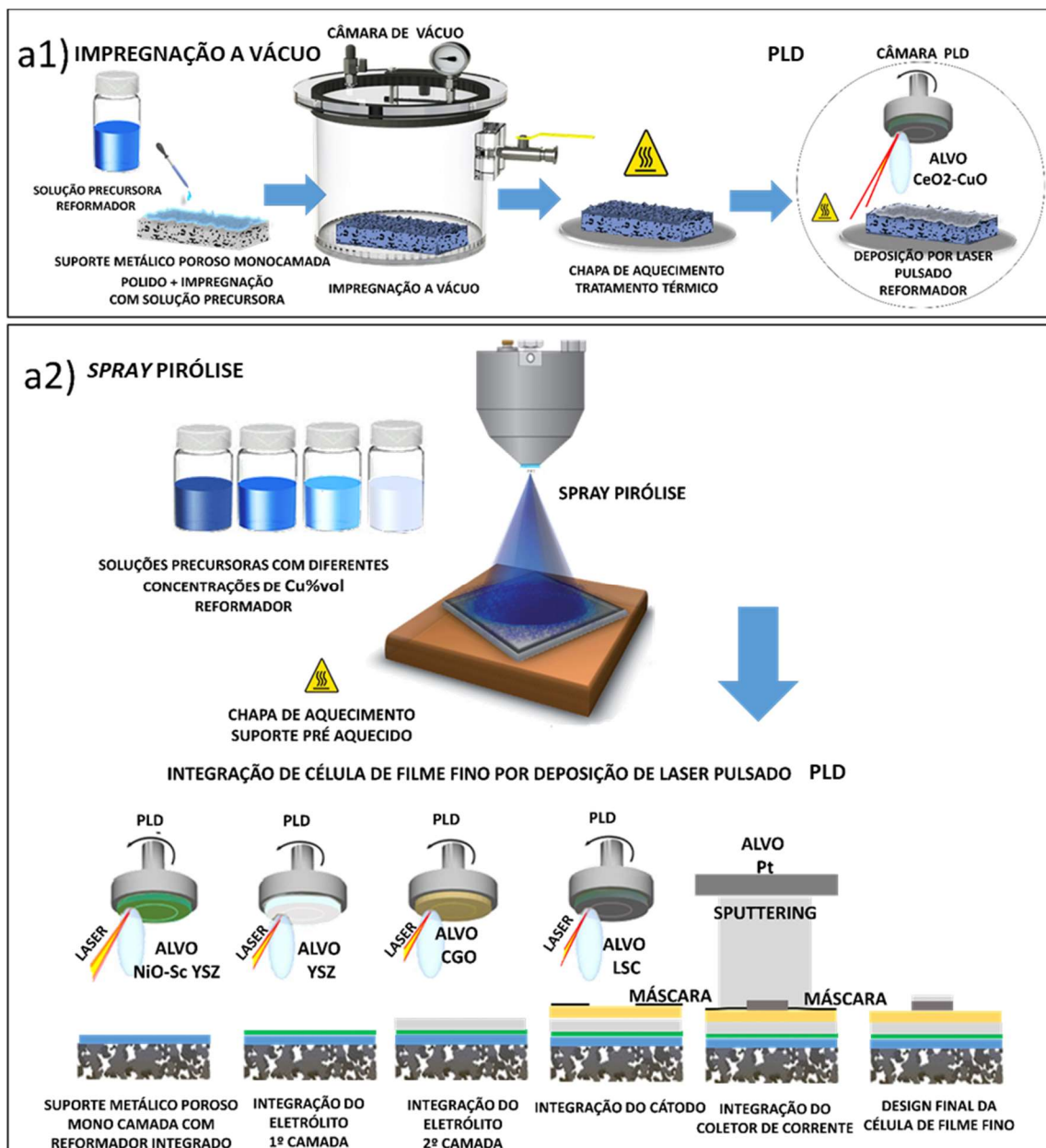


Figura 5.13 Descrição detalhada da metodologia (a) aplicada para o suporte metálico poroso monocamada e dividida em (a1) impregnação a vácuo do reformador e (a2) integração do reformador via *spray* pirólise. Após ambas técnicas de integração aplicadas foram em seguida integradas via PLD com a *TF-SOFC*.

Na metodologia (a1) o suporte metálico poroso monocamada foi inicialmente polido em politriz com lixas abrasivas progressivamente mais finas e com polimento final em lixa *mesh* 1200. Após foi realizada impregnação a vácuo dos poros do suporte metálico com solução precursora preparada com nitrato de cério hexahidratado e o nitrato de cobre de modo a formarem uma solução de concentração 0,5 M com relação (Cu/(Cu + Ce)) com porcentagem de 40% Cu, assim os mesmos foram dissolvidos em água deionizada sob agitação por 15 min para maior homogeneização.

Neste estágio do trabalho, a utilização de 40% Cu na solução precursora para o desenvolvimento do reformador por impregnação a vácuo no suporte foi baseado no fato do estado da arte de suportes anódicos de *SOFC* serem normalmente desenvolvidas com 40% NiO [134] e estudo de sua substituição por Cu na matriz cerâmica do ânodo [138] em volume em sua composição sendo que este após redução em reator eletroquímico abre porosidade ao se reduzir para Ni (ou Cu) e assim permite a percolação eletrônica com o eletrólito. No mesmo sentido, é de igual vontade a impregnação do reformador fazendo com que o mesmo seja capaz de abrir porosidade e percolação após redução do Cu em reator eletroquímico.

O suporte metálico poroso foi submerso em solução precursora em câmara de vácuo por 10 min (tempo suficiente em que foi verificada a liberação total do ar dentro da porosidade da peça) onde se observa a total impregnação dos poros no suporte. A amostra então foi retirada da câmara e colocada sob uma chapa aquecida a aproximadamente 350 °C e deixada por 15 minutos para a formação dos cristais de óxidos nos poros impregnados (Figura 5.13 (a1)).

Em seguida, filme de reformador CuO-CeO₂ foi depositado sob substrato impregnado e polido via *PLD*. A deposição por laser pulsado do filme reformador foi realizada com suporte aquecido a 100 °C sob vácuo ($P_{O_2} = 10^{-2}$ bar) com frequência de laser pulsado de 30 Hz e energia de 290 mJ por pulso durante 30 min e 1 h sob o suporte metálico poroso monocamada polido e impregnado.

A Figura 5.13(a2) descreve a metodologia (a2) aplicada para o suporte metálico poroso monocamada sem polimento ou impregnação prévia. O suporte foi diretamente integrado com filme de reformador via técnica de *spray* pirólise. Houve um estudo de parâmetros de integração do filme por *spray* pirólise, as amostras com integração bem sucedidas e redução significativa de rugosidade superficial foram levadas a integração dos filmes finos de NiO/Sc-YSZ, YSZ, GCO e LSC via *PLD*. (detalhes de parâmetros e deposição na seção reservada a cada técnica).

5.2.4 METODOLOGIA (b) – SUPORTE METÁLICO POROSO MULTICAMADA

A metodologia (b) para o suporte metálico poroso multicamada foi dividida em duas (b1) integração de reformador via *spray* pirólise e (b2) integração direta de *buffer* NiO/Sc-YSZ via *PLD*. A Figura 5.14 descreve em detalhe o procedimento experimental da metodologia (b) aplicada para o suporte metálico poroso multicamada.

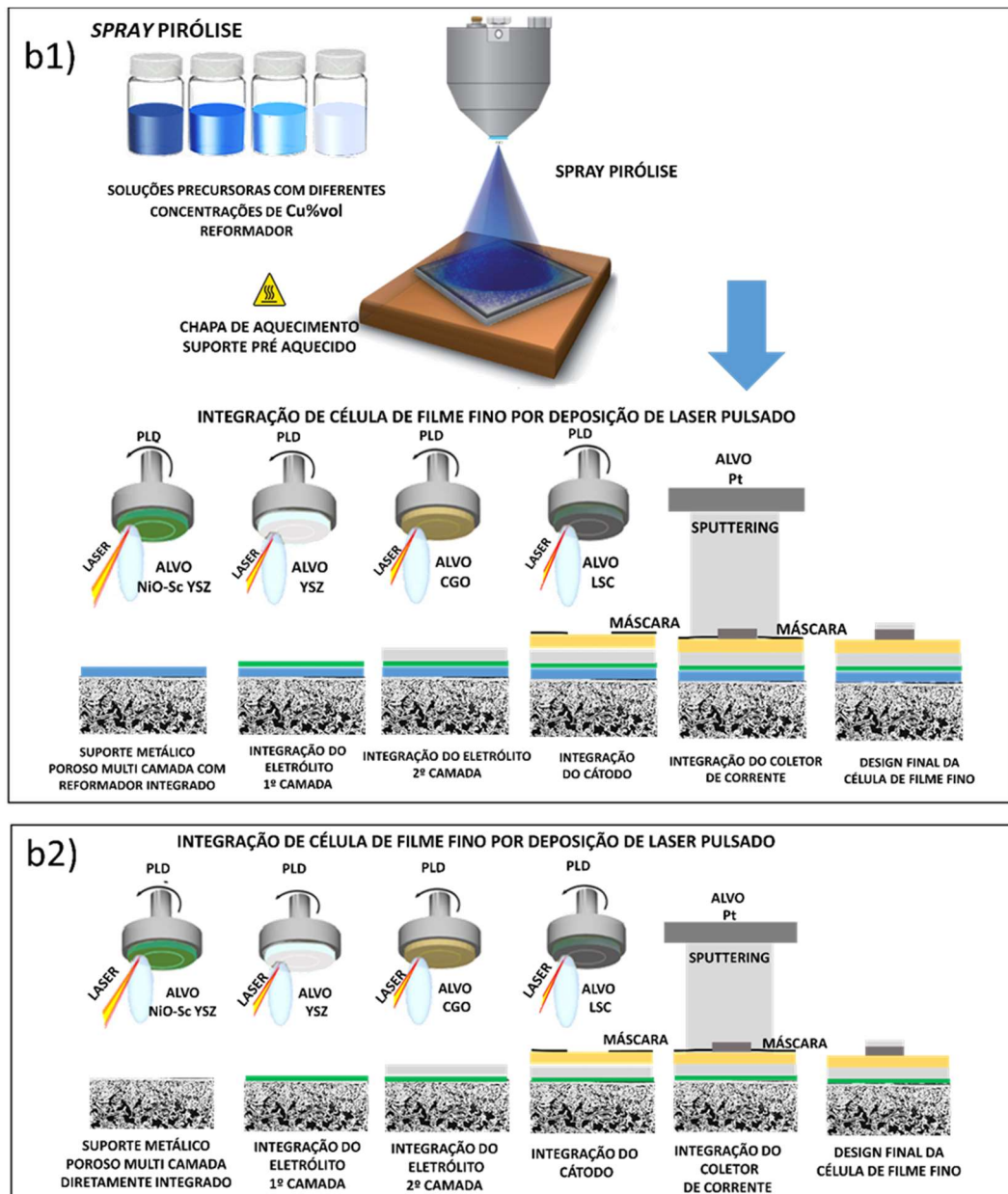


Figura 5.14 Descrição detalhada da metodologia (b) aplicada para o suporte metálico poroso multicamada e dividida em (b1) integração do reformador via *spray* pirólise e (b2) direta deposição de *buffer* por PLD. Após ambas técnicas de integração aplicadas foram em seguida integradas via PLD com a TF-SOFC.

Na metodologia (b1) o suporte metálico poroso multicamada foi integrado com filme de reformador via técnica de *spray* pirólise (Figura 5.14 (b1)). Após estudo dos parâmetros de integração do filme por *spray* pirólise, as amostras com integração bem sucedidas e redução significativa de rugosidade superficial foram levadas a integração dos filmes finos de NiO/Sc-YSZ, YSZ, GCO e LSC via PLD (detalhes de parâmetros e deposição na seção reservada a cada técnica).

Na metodologia (b2) o suporte metálico poroso multicamada foi diretamente integrado com filme de NiO/Sc-YSZ via técnica de *PLD* (Figura 5.14 (b2)). Após estudo dos parâmetros de integração do filme por *PLD*, as amostras com integração bem sucedidas e redução significativa de rugosidade superficial foram levadas a integração dos filmes finos de YSZ, GCO e LSC via *PLD* (detalhes de parâmetros e deposição na seção reservada a cada técnica).

5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes de reformador obtidos sobre os suportes metálicos pelas técnicas de integração aplicadas como: impregnação a vácuo, *spray* pirólise e *PLD* foram caracterizados quanto à sua morfologia, diminuição da rugosidade superficial, cristalinidade e integração de camadas.

As células *TF SOFC* em *layout* final incorporadas aos suportes metálicos foram analisadas morfologicamente referente a integração e análise de conversão energética (gráfico I-V-P).

5.3.1 MORFOLOGIA DOS FILMES

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia dos filmes obtidos, assim como o *layout* final das camadas e integração. Utilizou-se um equipamento da Zeiss Merlin, equipado com uma pistola de emissão de campo operada a 5 e 10 kV e um Zeiss Supra-35. Também foram utilizados, um equipamento da marca SUPRA e outro especificado como TM3000 da HITACHI. As amostras de seção transversal analisadas foram submersas em nitrogênio líquido e em seguida submetidas a corte transversal por fratura seguidas de incorporação em epóxi e polimento.

5.3.2 CRISTALINIDADE

A *TF-SOFC* e os filmes desenvolvidos foram caracterizados referente suas fases cristalinas presentes identificadas através da análise por difração de raios X (DRX) realizado em um difratômetro Bruker D8 Advance operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu K α) com 2θ na faixa de 20-100°. Os padrões de difração foram comparados com os padrões coletados no banco de dados ICSD. A análise foi realizada a uma taxa de 0,05°/min, com um passo de 1 seg.

5.3.3 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

A rugosidade superficial foi avaliada antes e após as integrações nos suportes metálicos. Os mesmos foram avaliados em perfilômetro marca Cyber modelo cyber scan vantage. As amostras foram analisadas baseadas na média aritmética das alturas escaneadas em uma área de 1000 μm x 1000 μm dos suportes avaliados.

5.3.4 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO

Para a microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram preparadas amostras do reformador desenvolvido em epóxi e, em seguida, foram feitos cortes sucessivamente com um feixe de íons focado (FIB) usando um Zeiss Crossbeam 1540xb. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada usando um JEOL 3000F operado com uma pistola de emissão de campo a 300kV. A microscopia eletrônica de transmissão de escaneamento de campo escuro (DF-STEM) foi realizada usando um equipamento JEOL 3000F equipado com uma unidade SMET e um detector de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). O tamanho nominal da sonda era de 0,5 nm e o comprimento da câmera era de 12 cm. Para a análise de composição, a espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) foi realizada usando o detector Oxford Instruments. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo brilhante (BF-STEM) foram analisadas usando o *software* Gatan Digital Micrograph enquanto as imagens DF-STEM, bem como a análise de elementos por EDS foram processadas usando o *software* INCA.

5.3.5 REATOR DE ANÁLISE DE CONVERSÃO ENERGÉTICA

A *TF-SOFC* desenvolvida foi testada em uma estação FUELCON mostrada na Figura 5.15 (a). Na Figura 5.15 (b) pode-se observar o reator de análise da FUELCON utilizado neste trabalho, cujo *layout* interno do reator de análise para célula possui tamanho 5 x 5 cm. Na parte inferior da casa de alumina fica a conexão de feltro de níquel onde o ânodo é conectado e na parte superior fica o contato do cátodo sendo em malha de ouro. Na Figura 5.15 (c) mostra-se uma célula acoplada entre os contatos e selada com cola de prata. As Figuras 5.15 ((d), (e) e (f)) mostram as modificações aplicadas no layout interno do reator, principalmente na redução de tamanho dos contatos tanto do ânodo quanto do cátodo no reator para este trabalho, adequando o tamanho ao das células desenvolvidas, aumentando a eficiência da selagem e evitando fratura dos filmes finos melhorando os pontos de contatos nos eletrodos, diminuindo a pressão física entre os mesmos e os coletores de corrente.

Estas adaptações se fizeram necessárias, pois inicialmente o reator não estava adaptado para células do tamanho das *TF-SOFC* desenvolvidas (16 mm em diâmetro) e questões de vazamento, selante e contato eletrônico tiveram que ser superadas.

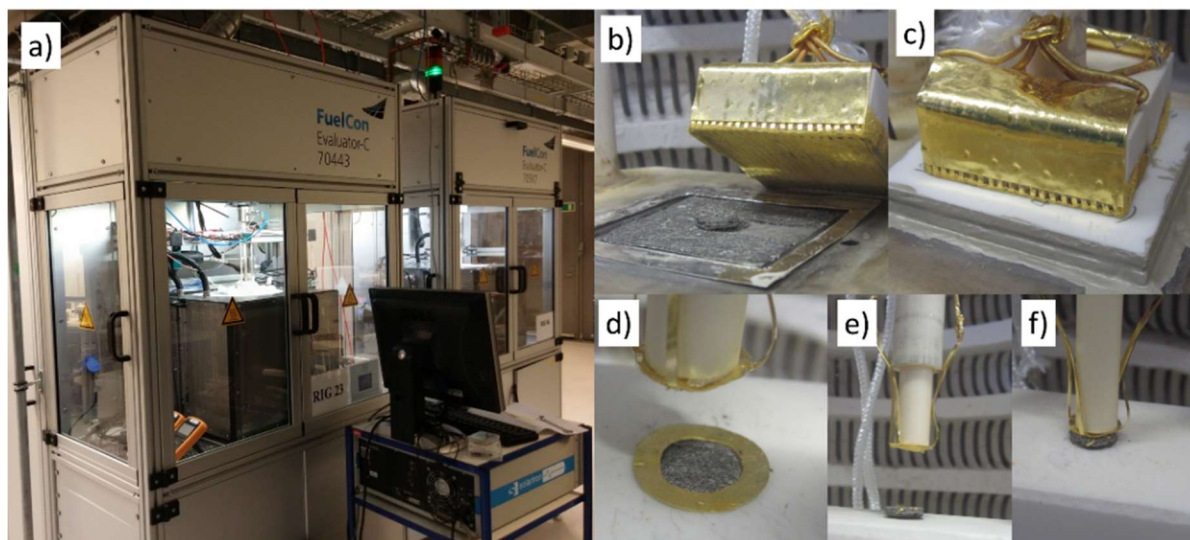


Figura 5.15 Fotografias do reator de análise utilizado neste trabalho: (a) Estação de análise FUELCON, (b) *layout* interno da casa de alumina para análise com a célula 5 x 5 cm, (c) célula acoplada e selada, (d), (e) e (f) modificações nos contatos e *layout* interno do reator para as *TF SOFC*.

Primeiramente, de forma a ser analisada e acoplada em reator eletroquímico, a *TF-SOFC* foi montada e selada entre dois pratos de alumina para proteção mecânica e selagem contra vazamento de gases entres os eletrodos. A Figura 5.16 mostra o procedimento de montagem da célula, sendo que inicialmente a mesma é selada na placa suporte inferior de alumina com um selante cerâmico de baixa temperatura (Marca Iron ceramic) (Figura 5.16 (a)), em seguida é selada a borda da célula com o mesmo selante (Figura 5.16 (b)) e finalmente é colocada a parte superior da placa de alumina, onde a célula fica com uma abertura de 10 mm, sendo que a área real ativa da célula é de 7 mm (Figura 5.16 (c)). A célula foi montada e ensanduichada entre duas placas de alumina para ser acoplada ao forno como mostra a Figura 5.16 (d). A Figura 5.16(e) mostra acoplamento da célula no reator de análise. Dentro do reator de análise a célula foi intercalada entre malhas metálicas e selada. Foi utilizada uma malha de níquel no lado do combustível e uma malha de ouro no lado do oxigênio.

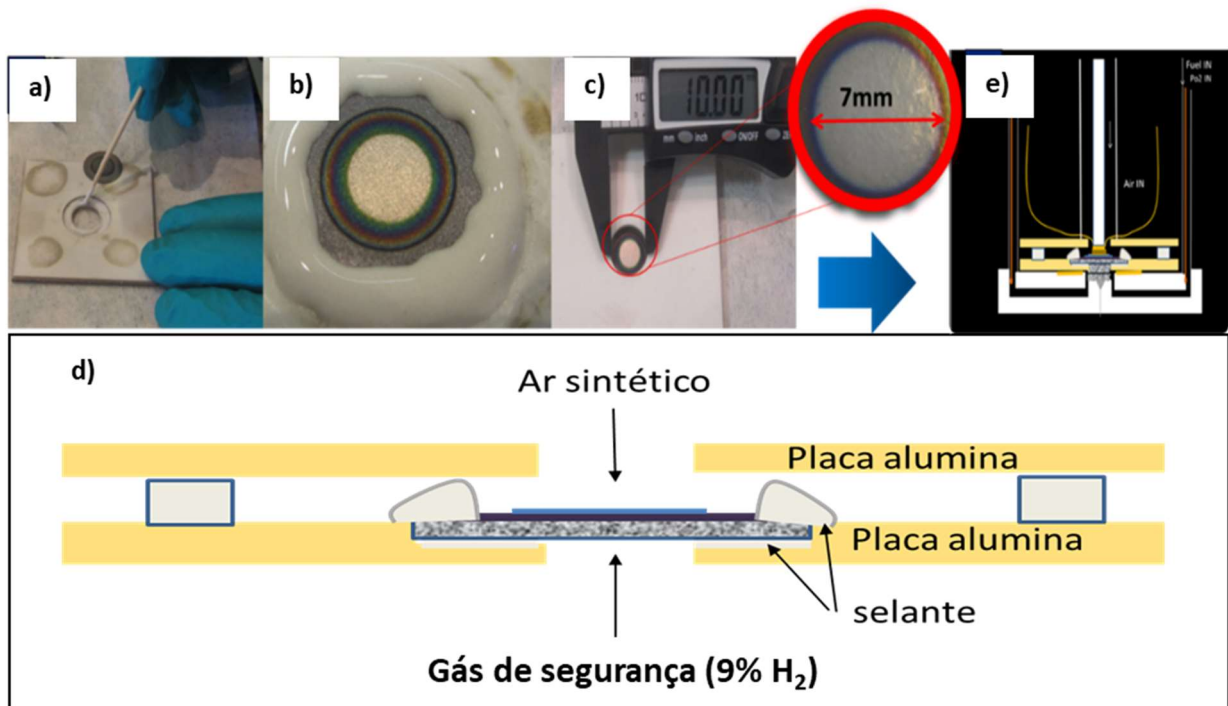


Figura 5.16 Demonstração de selagem e preparação da célula para ser acoplada e analisada no reator de análise de conversão energética.(a) selagem da célula na placa inferior de alumina, (b) selagem superior das bordas, (c) área reativa da célula com diâmetro de 7 mm, (d) desenho esquemático de *layout* final da célula ensanduichada e selada para análise, (e) acoplamento da célula no reator.

A temperatura do forno foi aumentada para as temperaturas de teste 600 e 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 1 °C / min. Uma mistura de H₂ / N₂ (9% H₂, volume) foi utilizada como combustível e foi fornecida no lado do ânodo com um fluxo de 0,06 NL / h, enquanto o lado do cátodo foi exposto ao ar sintético com fluxo 0,06 NL /h. Para a coleta de dados I-V, o *software* FuelCon® foi usado.

5.3.6 AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA - TÉCNICA DE VAN DER PAUW

A técnica de van der Pauw foi aplicada para os filmes de reformador em atmosfera redutora nas temperaturas de operação para células de *TF-SOFC* para analisar sua abertura de poros e a caracterização elétrica *in situ*. Essa técnica tem como vantagem ser uma técnica simples e de resposta rápida, A condutância do reformador foi medida nas temperaturas de 200 , 500 e 600 °C. Para cada temperatura foi decorrida 1h de análise. As análises foram feitas em triplicata para as amostras com variações de cobre avaliadas (5, 15, 25, 35 e 40%).

Os resultados foram apresentados sendo uma média dos valores apresentados, assim como uma representação de acontecimentos detectados na análise.

A Figura 5.17 mostra a foto do equipamento utilizado para a análise de van der Pauw. A Figura 5.17(a) mostra suporte de análise da amostra a ser acoplado no forno tubular, (b) mostra os quatro pontos de contatos do suporte e, (c) forno tubular do equipamento.

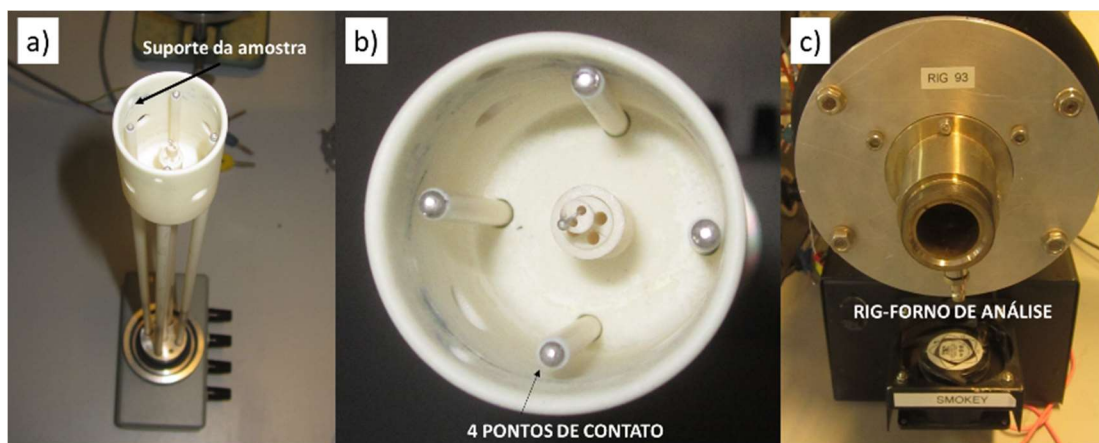


Figura 5.17 Fotografias do equipamento utilizado para a análise de van der Pauw: a) mostra suporte de análise da amostra a ser acoplado no forno tubular, (b) mostra os quatro pontos de contatos do *holder* e, (c) forno tubular do equipamento.

A técnica de van der Pauw consiste em pressionar quatro contatos de platina com a mesma força sobre o filme aquecido dentro de um forno tubular. Uma corrente constante passa entre os contatos em pares A e B , depois B e C , 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 condutância, através da equação de van der Pauw. As medições foram feitas usando potenciostato de multicanais (*Solartron*).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SUPORTE METÁLICO POROSO MONOCAMADA

6.1.1 METODOLOGIA (a1) - POLIMENTO E IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

A Figura 6.1 mostra imagem topográfica do substrato metálico poroso monocamada polido e impregnado com a solução de nitrato de cobre e nitrato de cério sob vácuo. A absorção da solução precursora nos poros do suporte metálico poroso monocamada polido foi observada em geral sobre toda a peça (Fig. 6.1 (a)). A superfície da amostra após preenchimento dos poros apresentou uma redução significativa na sua rugosidade, porém foi constatado que tal preenchimento não foi completo em alguns poros de forma pontual (Fig.6.1 (b)). A impregnação a vácuo é uma técnica atraente de baixo custo e dependendo da aplicação tem grande efeito de incorporação como já foi relatado em incorporação de catalisadores/eletrodos em suporte metálico poroso para SOFC [135], e até mesmo eletrólito como YSZ [136].

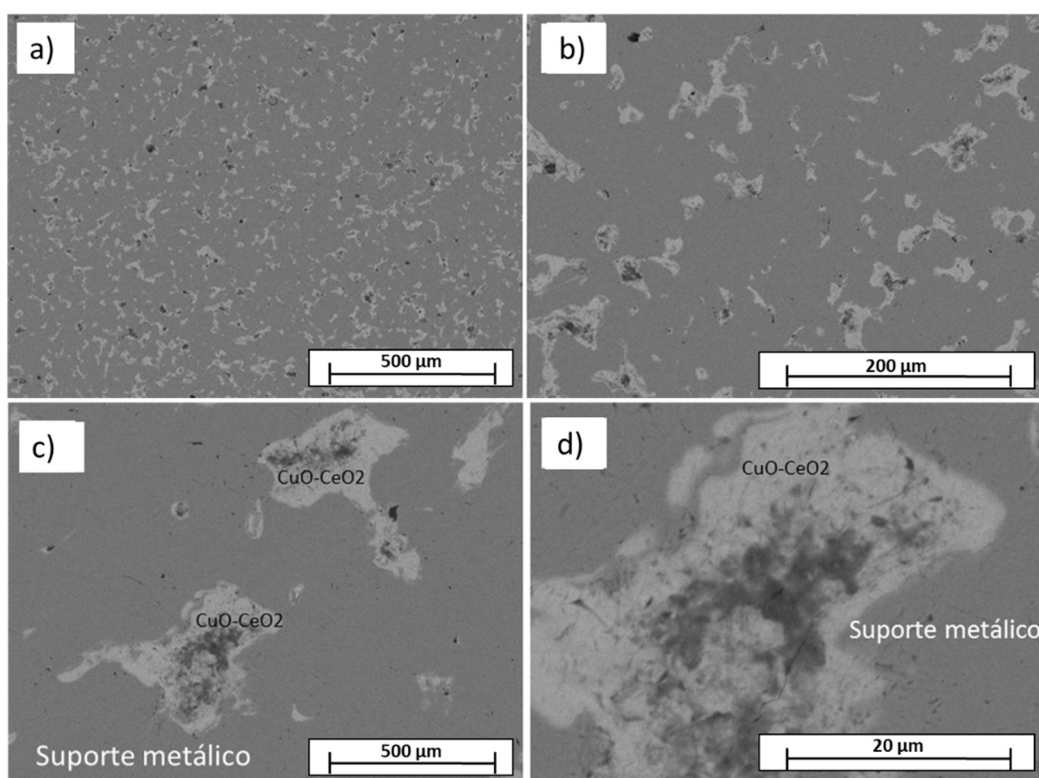


Figura 6.1 Imagem por MEV de topo do suporte metálico poroso impregnado a vácuo com solução precursora do reformador $\text{CeO}_2 - \text{CuO}$.

Na Figura 6.1(c) e (d) , observa-se a impregnação da solução nos poros com irregularidade de dimensões e formatos diferentes, dificultando seu preenchimento por igual. Esta técnica se torna mais complexa por agregar mais passos ao processo de obtenção do reformador, sem falar na questão da reprodutibilidade das peças, uma vez que a impregnação não apresenta homogeneidade.

Na Figura 6.2, observa-se corte transversal do suporte metálico poroso monocamada com os poros preenchidos após o processo de impregnação e tratamento térmico. Ainda assim, pode-se notar que a superfície do poro não fica nivelada com a superfície do suporte (detalhe Figura 6.2(b)). O suporte metálico poroso monocamada após impregnação a vácuo e polimento apresentou rugosidade superficial média de $3,26 \mu\text{m}$ o que representa uma redução de rugosidade de 79 % quando comparado a sua rugosidade superficial inicial de $16 \mu\text{m}$, tornando a integração da célula a combustível de filme fino por *PLD* mais próxima do aplicável para este suporte.

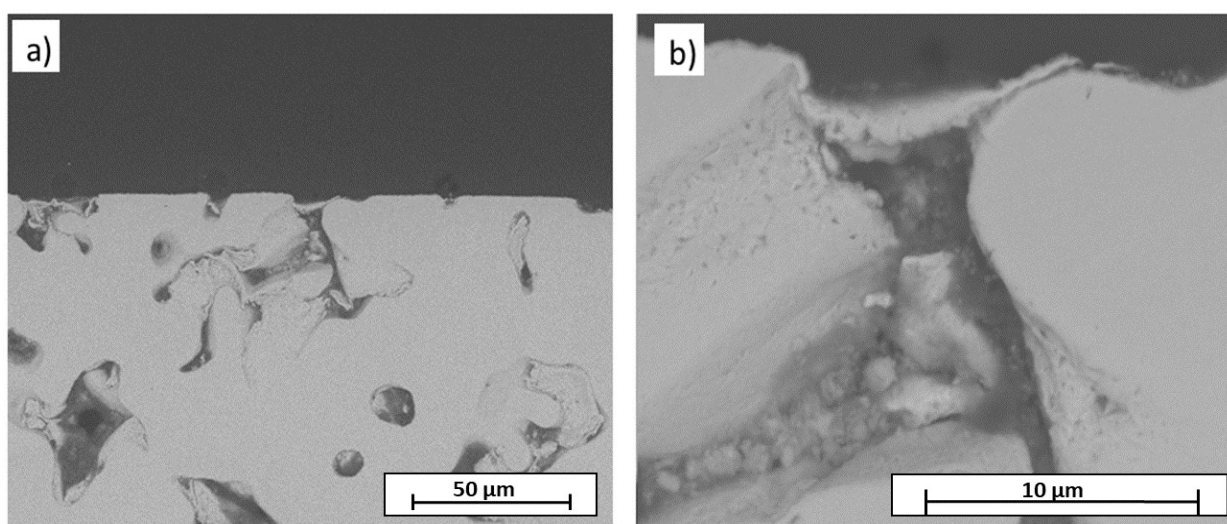


Figura 6.2 (a) Imagem por MEV da seção transversal do suporte metálico impregnado a vácuo e (b) detalhe da imagem de MEV indicando a impregnação dentro da porosidade superficial do suporte.

6.1.1.1 Integração do Reformador via Deposição de Laser Pulsado

A Figura 6.3 (a) e Figura 6.3 (b) mostram imagem da seção transversal dos filmes de reformador depositados por *PLD* apresentando aproximadamente 600 nm para 30 min de deposição e aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espessura para o depositado durante 1h, respectivamente. Os filmes apresentam certa porosidade e aderência a superfície do suporte em região em que não apresentam porosidade.

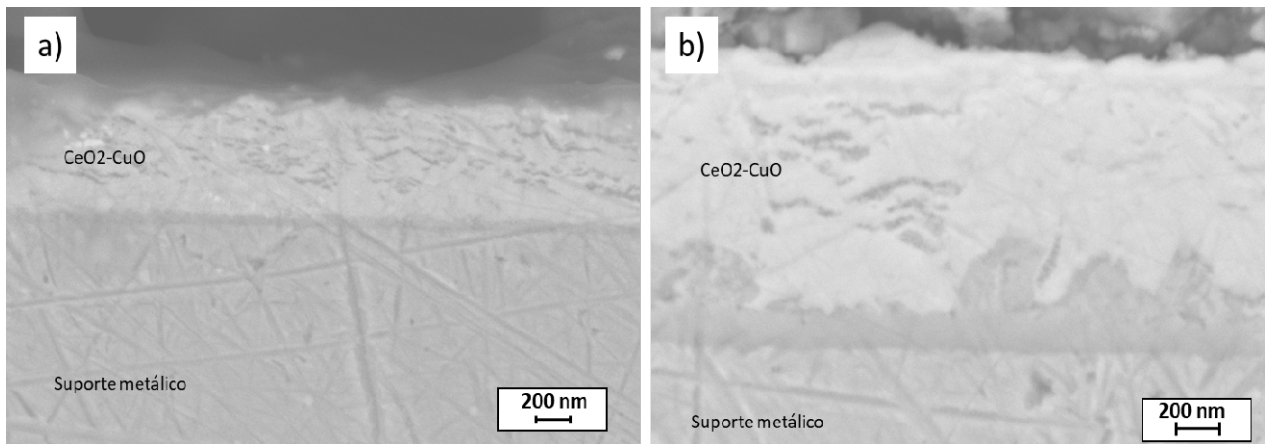


Figura 6.3 Imagens de seção transversal do suporte metálico poroso monocamada impregnado a vácuo com deposição da camada do reformador via deposição de *laser* pulsado em região sem porosidade do suporte: (a) 30 min *PLD*; (b) 1h *PLD*

A Figura 6.4 apresenta difratogramas de raios X com os picos referentes às fases de CeO_2 (ICDS 01-081-0792) cúbica, CuO (ICDS 01-080-1916), *YSZ* (PDF 30-1468) e *CGO* (PDF 75 – 0162) os quais são esperados.

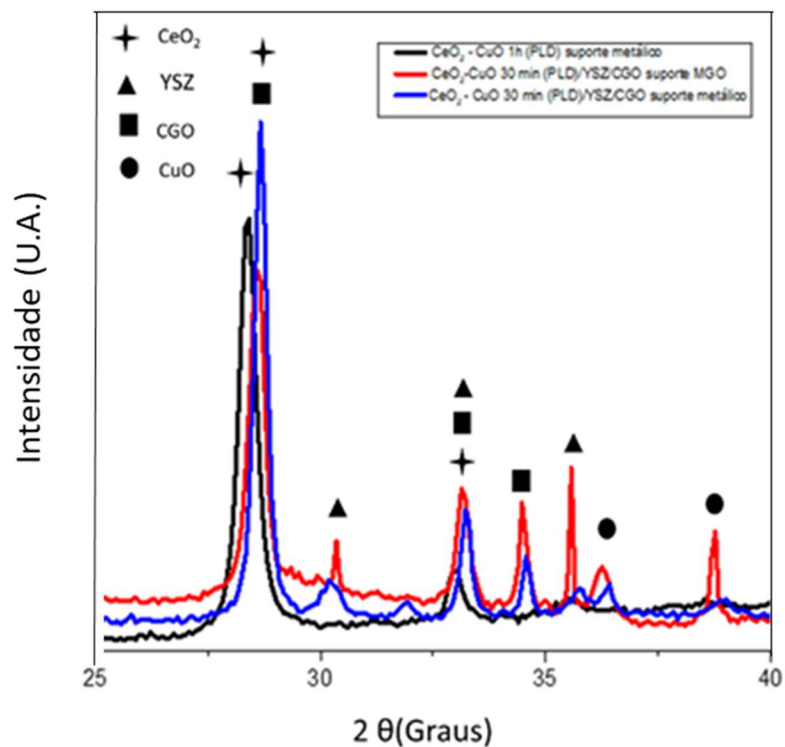


Figura 6.4 Difratogramas de raios X do reformador obtido por deposição de *laser* pulsado sob suporte metálico poroso monocamada e monocristal MgO . Azul: 30 min *PLD*; Preto: 1h *PLD* suporte metálico; Vermelho: 30 min no suporte monocristal MgO .

A Figura 6.5 mostra a seção transversal da amostra demonstrando a integração do reformador $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ obtido por *PLD* sob o substrato metálico poroso previamente polido e impregnado em região superficial porosa. Normalmente, filmes finos tendem a replicar o formato de sua superfície de deposição chamado de “*finger print*” (Figura 6.5 (a)), sendo assim é possível observar uma deformação do reformador depositado replicando a declividade sobre poros onde a impregnação não preencheu completamente os poros e não nivelou a superfície (detalhe Figura 6.5 (b) e Figura 6.5(c)).

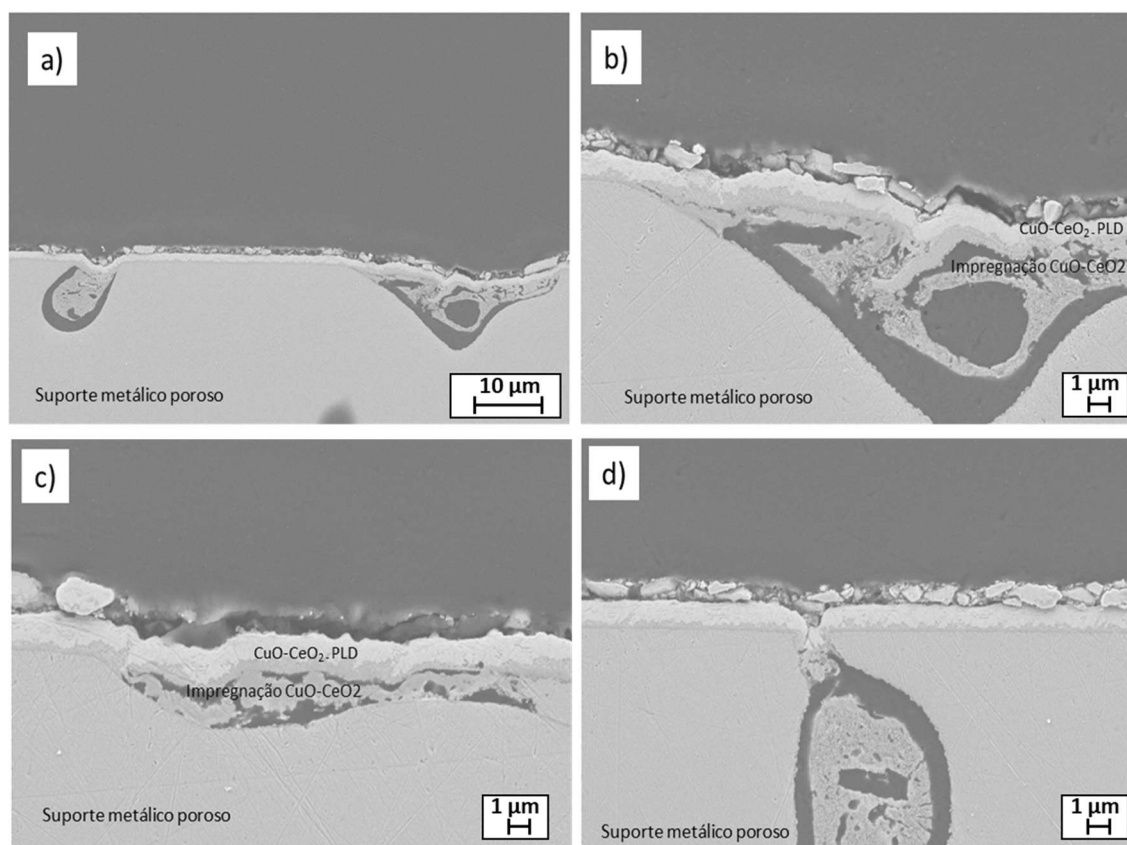


Figura 6.5 Imagem da seção transversal do suporte metálico poroso monocamada impregnado a vácuo com deposição da camada do reformador via deposição de *laser* pulsado em região sob poros.

A impregnação prévia não consegue nivelar os poros com a superfície do substrato homogeneamente, fazendo assim com que o filme do reformador depositado via deposição de *laser* pulsado quebre ou deforme dependendo da configuração superficial (detalhe Figura 6.5 (d)). Esta situação é completamente desfavorável para o crescimento de filmes finos nesta superfície via *PLD*, especialmente quando se trata de desenvolvimento de *TF-SOFC*. A estabilidade estrutural das camadas, bem como a do eletrólito que necessita ser denso e sem fissuras, por exemplo, para conferir isolamento a célula, é de extrema importância para sua efetiva operação.

Assim, torna-se inviável tal integração por tal metodologia para este suporte, pois a impregnação de etapa anterior associada ao polimento do suporte metálico poroso monocamada não viabiliza a integração de *TF-SOFC*. Os poros ainda estão em escala fora da aplicabilidade para tal técnica e a adequação de rugosidade ainda é randômica e não reprodutiva. A partir deste momento, nova metodologia foi aplicada.

6.1.2 METODOLOGIA (a2) - REFORMADOR INTEGRADO VIA *SPRAY* PIRÓLISE

De forma a tornar a técnica de integração via *spray* pirólise efetiva para suporte metálico porosos monocamada é importante manter em mente as diretrizes para que seja alcançada a redução da rugosidade superficial necessária para a incorporação de filmes finos via PLD. O suporte metálico poroso monocamada possui porosidade em escala micrométrica com variação de 4 a 20 μm . De acordo com Younki Lee *et al.*, para obter uma camada de eletrólito densa por PLD, a espessura da camada do eletrólito deve ser pelo menos 2 a 3 vezes maior do que o tamanho de poro do substrato poroso [137]. Assim, fundamentado neste trabalho, pode-se associar para deposição de filmes finos em suportes porosos um conceito semelhante para que se possa identificar a espessura ótima de deposição em cada suporte analisado.

Ao ser integrado no suporte metálico é importante que o filme de reformador apresente condução eletrônica capaz de não prejudicar o *output* final da célula, uma vez que este está conectado ao ânodo onde se necessita percolação eletrônica. Segundo Xiao-Feng Ye *et al.* a percentagem de cobre no reformador apresenta diferentes comportamentos para condução eletrônica [138]. Portanto fez-se necessário investigar a condutância para as diferentes porcentagens de cobre em condições de operação da *TF-SOFC*. A Figura 6.6 mostra o gráfico comparativo de condutância dos reformadores em função das diferentes porcentagens de cobre no reformador para as diferentes temperaturas de operação em *TF-SOFC* em atmosfera redutora de 9% H_2 (gás de segurança).

O suporte metálico poroso também foi analisado e para o mesmo foram obtido os valores de 303, 244 e 168 S a 200 , 500 e 600 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Para o filme de reformador com porcentagem de 5% Cu os valores de condutância foram zerados já que sua resistividade apresentou-se elevada para todas as temperaturas analisadas, de forma que este teor de Cu não mostra percolação eletrônica após redução do cobre na camada. Para o filme de reformador com porcentagem de 15% Cu, os valores de condutância foram 150 , 133 e 111 S para 200 , 500 e 600 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Este filme (15%Cu) não apresentou uma perda tão significativa de

condutância para as diferentes temperaturas analisadas, ficando ainda em uma faixa adequada para aplicação sob suporte (ânodo).

Para filme de reformador com porcentagem de 25% Cu, os valores de condutância foram 204 , 172 e 112 S para 200, 500 e 600 °C, respectivamente. Estes valores apresentaram coerência comparados à temperatura de operação e ao que é esperado. Para 35% Cu os valores de condutância foram 19 ,182 e 182 S para 200 , 500 e 600 °C, respectivamente. Esses valores representam a ruptura do filme quando o mesmo é levado para temperaturas como 500 e 600 °C apresentando valores semelhantes ao suporte, devido a um curto circuito ocasionado pela quebra do filme. Em 200 °C o filme apresenta-se com baixa condutância provavelmente nesta temperatura sua percolação não foi completa durante sua redução. Para 40% Cu foram observados comportamento semelhante ao filme de 35%Cu, demonstrando que houve ruptura do filme em todas as temperaturas avaliadas. Haja visto que os valores ficaram semelhantes aos valores de condutância do suporte.

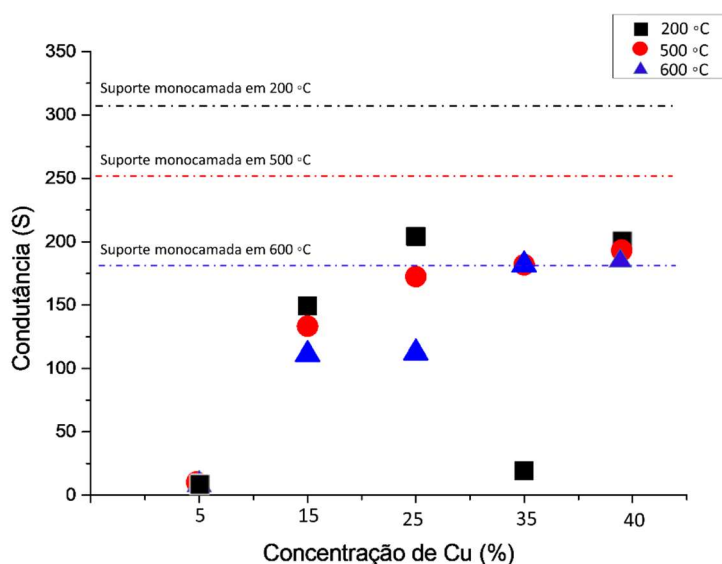


Figura 6.6 Análise de van der Pauw da condutância dos reformadores em função das diferentes concentrações de cobre no reformador para as diferentes temperaturas de operação em *TF-SOFC* com atmosfera redutora de 9 % H₂ (gás de segurança).

Para a obtenção de filme do reformador, fez-se necessário um estudo referente aos parâmetros do processo de *spray* pirólise, como a distância de aspersão (distância do bico aspersor ao substrato), a vazão da solução e a pressão do líquido aspergido. Objetivou-se obter filmes aderentes ao substrato, densos e com uma nanoporosidade. São aqui apresentados, dentro dos vários parâmetros da técnica de *spray* pirólise e variações referentes à concentração de cobre em

solução precursora, os resultados mais representativos e explicativos para elucidar o comportamento de deposição

Observou-se que quanto maior a concentração de nitrato de cobre nas soluções precursoras, maior dificuldade na obtenção dos filmes na forma pretendida, aderente, sem craquelamento e alisando e nivelando a microrrugosidade superficial. Para tanto, de forma a padronizar a investigação nesta etapa, foram destacados os estudos de parâmetros para a deposição dos filmes com concentração de 15 % Cu. Baseando-se em um equilíbrio entre morfologia de obtenção dos filmes de reformador via técnica de *spray* pirólise juntamente com sua respectiva condutância em temperatura e atmosfera de operação da *TF-SOFC*, os filmes obtidos com uma concentração de 15 % Cu atenderam ambos os aspectos. A Figura 6.7 apresenta imagens topográficas dos filmes do reformador CuO-CeO₂ via técnica de *spray* pirólise sob suporte poroso monocamada sem tratamento prévio com parâmetro variável de vazão de deposição.

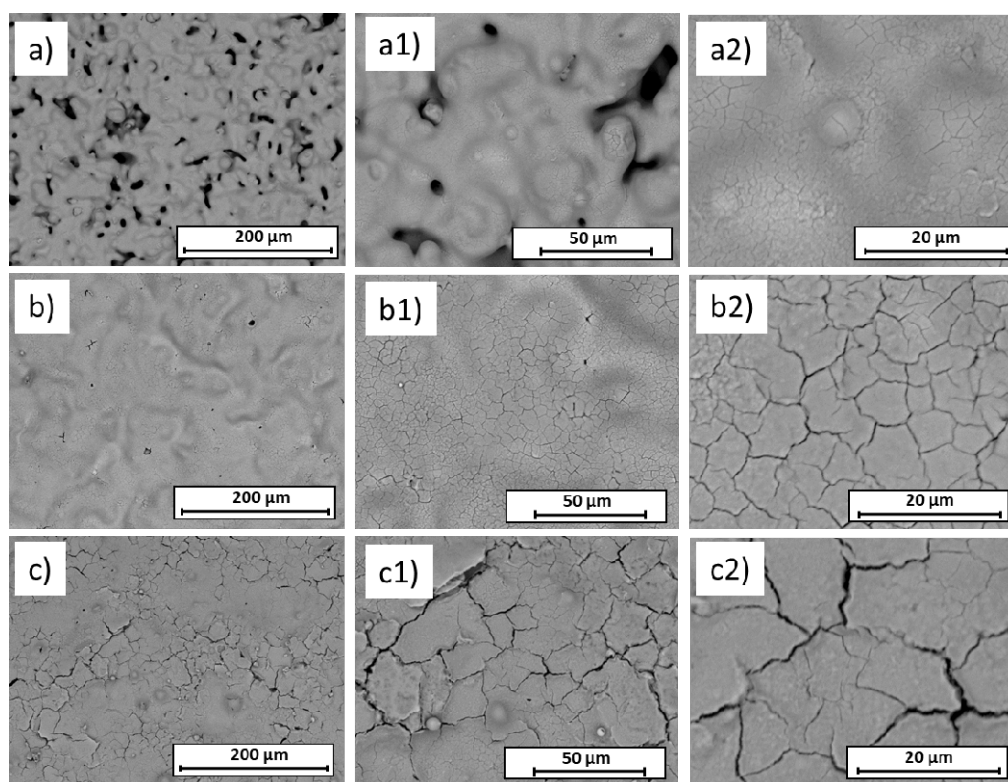


Figura 6.7 Imagem por MEV topográfica dos filmes de reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise com parâmetros variável da vazão de deposição: a) 0,85 mL/min; b) 1 mL/min, c) 1,5 mL/min.

Foi variada, neste caso, a vazão da solução precursora e foi mantida a temperatura, a distância do bico aspersor e a pressão constantes (Temperatura: 350 °C ± 10 °C, distância do bico:

3 cm, pressão: 9 kPa volume de solução depositada: 30 mL). A Figura 6.7(a) evidencia que para uma vazão de 0,85 mL/min a deposição do filme é contínua e mostra aderência ao suporte, porém não foi o bastante para a obtenção de um filme com recobrimento homogêneo da superfície.

A Figura 6.7 (b) apresenta imagem da superfície do filme do reformador depositado com vazão de 1,0 mL/min apresentando recobrimento da porosidade superficial de forma mais homogênea, porém com craquelamento da superfície do filme obtido.

A Figura 6.7 (c) mostra a superfície dos filmes obtidos com uma vazão 1,5 mL/min, com craquelamento e desprendimento do filme. Assim, fica evidente a influência do montante de líquido chegando à superfície do suporte metálico pré-aquecido. O choque térmico é evidente e o filme depositado não suporta e craquela de forma ainda mais severa do que observado na Figura 6.7 (b) com vazão de 1,0 mL/min.

Conforme limitações do trabalho, não foi possível a investigação com diferentes solventes para as soluções precursoras com controle da temperatura de evaporação e deposição na superfície do suporte. A Figura 6.8 mostra comparativamente as superfícies dos filmes obtidos, em função da distância entre o suporte metálico pré-aquecido e o bico aspersor do equipamento durante deposição dos filmes com volume de solução depositada de 30 mL.

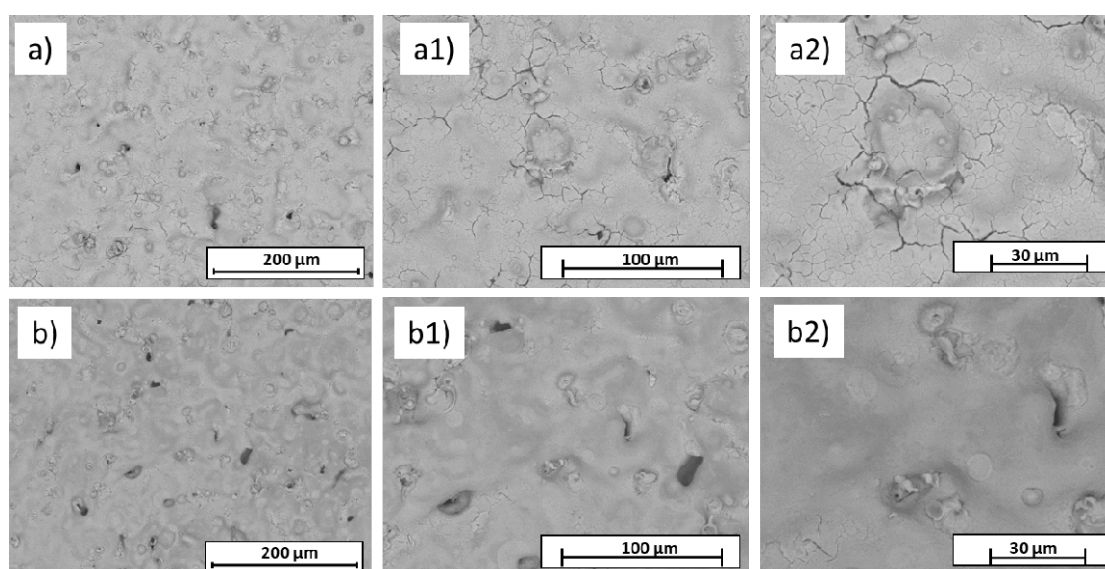


Figura 6.8 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise com parâmetro variável da distância entre o suporte e o bico aspersor: a) 3 cm; b) 6 cm.

A Figura 6.8 (a) traz a evidência das imagens topográficas dos filmes obtidos com uma distância do aspersor de 3 cm mantendo a vazão da solução em 1,0 mL/min conforme investigado anteriormente. A Figura 6.8 (b) mostra a imagens de topo dos filmes obtidos com uma distância do aspersor de 6 cm, ficando claro que foram obtidos filmes com melhor aderência e superfície quando se utiliza distâncias maiores entre o bico aspersor e o suporte em questão.

Utilizando maiores distâncias evita-se que a solução chegue em grande quantidade ainda em forma líquida, interagindo com a superfície aquecida do suporte e gerando a formação de craquelados e estresse térmico na formação dos filmes. Esta afirmação é válida para solventes com maiores pontos de ebulição e se aplica levando em consideração, também, a temperatura utilizada no processo. O craquelamento do filme de óxido de cobre e óxido de cério tem sua origem associada provavelmente a tensões residuais pelo choque térmico que as gotas aspergidas sofrem em função da distância entre o bico do aspersor e a superfície contra a qual impactam.

A Figura 6.9 apresenta indícios da influência da pressão utilizada no bico aspersor na deposição do reformador. Os parâmetros já definidos anteriormente como distância do aspersor de 6 cm, vazão de deposição da solução precursora de 1,0 mL/min foram mantidos, assim como o volume depositados de 30 mL. A Figura 6.9 (a) apresenta imagem da superfície do filme depositado com a pressão 3 kPa, não sendo possível observar propriamente a formação do filme sobre o suporte metálico poroso, sugerindo que o volume utilizado de solução não foi suficiente para o recobrimento do suporte em tal pressão. Pequenas incrustações de óxido foram encontradas em posições randômicas sobre o suporte. Na Figura 6.9 (b), pode-se observar que para a deposição com pressão de 5 kPa já é possível notar a formação de um filme sobre o suporte metálico, porém não apresentando preenchimento completo da superfície, e sim ainda certa porosidade aparente.

A Figura 6.9 (c) apresenta a imagem por MEV para a condição de deposição de filme com pressão de 9 kPa. Neste caso, é possível observar a formação do filme de forma homogênea e aderente ao suporte com recobrimento da porosidade superficial. Gradativamente, é visível a influência do aumento da pressão em relação a qualidade do filme e o melhor recobrimento da superfície. Observa-se um filme mais denso, com preenchimento homogêneo e redução da macroporosidade para pressões maiores.

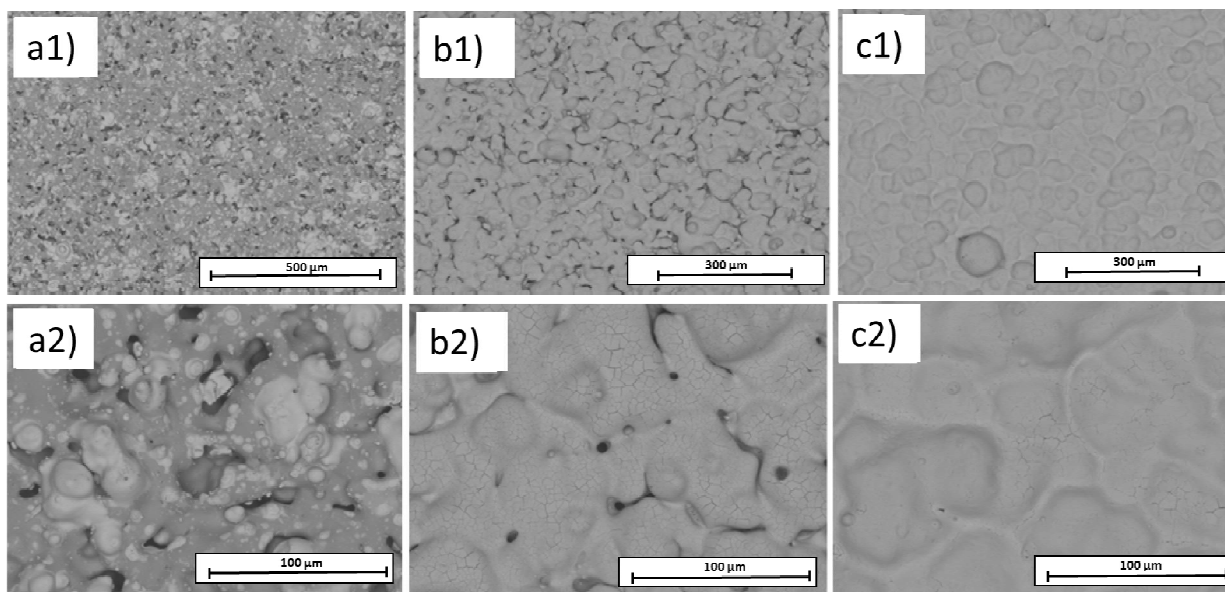


Figura 6.9 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise com parâmetro variável como pressão da solução aspergida: (a) 3kPa, (b) 5 kPa, (c) 9 kPa.

Na Figura 6.10, pode-se observar a influência do volume de solução na deposição do filme de reformador na superfície do suporte metálico poroso. A Figura 6.10 (a) mostra imagem por MEV do filme obtido com vazão de 1,0 mL/min, pressão 9 kPa, distância do aspersor 6 cm e volume de deposição de 20 mL.

Apesar de apresentar um aspecto denso e aderente ao suporte, o filme não recobre toda a sua superfície deixando porosidade aparente. A Figura 6.10 (b) mostra imagem do filme investigado anteriormente com o volume de solução deposição de 30 mL. É possível constatar a formação de filme homogêneo, recobrando a superfície do suporte, mas apresentando trincas em escala nanométrica.

No caso de utilizar 40 mL como volume de solução também há formação e recobrimento da superfície do suporte, porém a rugosidade superficial parece maior do que de filme anterior obtido utilizando-se 30 mL (Figura 6.10(b)). Esta hipótese é confirmada quando avaliada por perfilômetro a rugosidade superficial média após a integração dos filmes do reformador em cortes transversais.

Na Figura 6.11, observa-se imagens das seções transversais dos filmes obtidos via *spray* pirólise. Na deposição de 20 mL, mostrada na Figura 6.11(a), observa-se que o filme possui uma espessura de 5 a 8 μm , porém com falhas de recobrimento do suporte.

Para o filme com deposição de 30 mL, com espessura de aproximadamente 40 μm (Figura 6.11 (b)), observa-se maior homogeneidade, com pequenas imperfeições ou microrachaduras a nanofissuras que podem ter ocorrido durante o polimento da peça na etapa de preparação da amostra para análise em MEV. Na Figura 6.11 (c), constata-se um filme de espessura de aproximadamente 70 μm , depositado com 40 mL. Este filme cobre totalmente a superfície do suporte metálico, corrigindo e reduzindo a sua rugosidade superficial. Porém, apresenta duas fases de morfologia diferentes. Isto provavelmente ocorre quando entre o filme e a superfície do substrato cerâmico intensifica-se um gradiente de temperatura, a superfície cerâmica difere em relação a do temperatura suporte metálico.

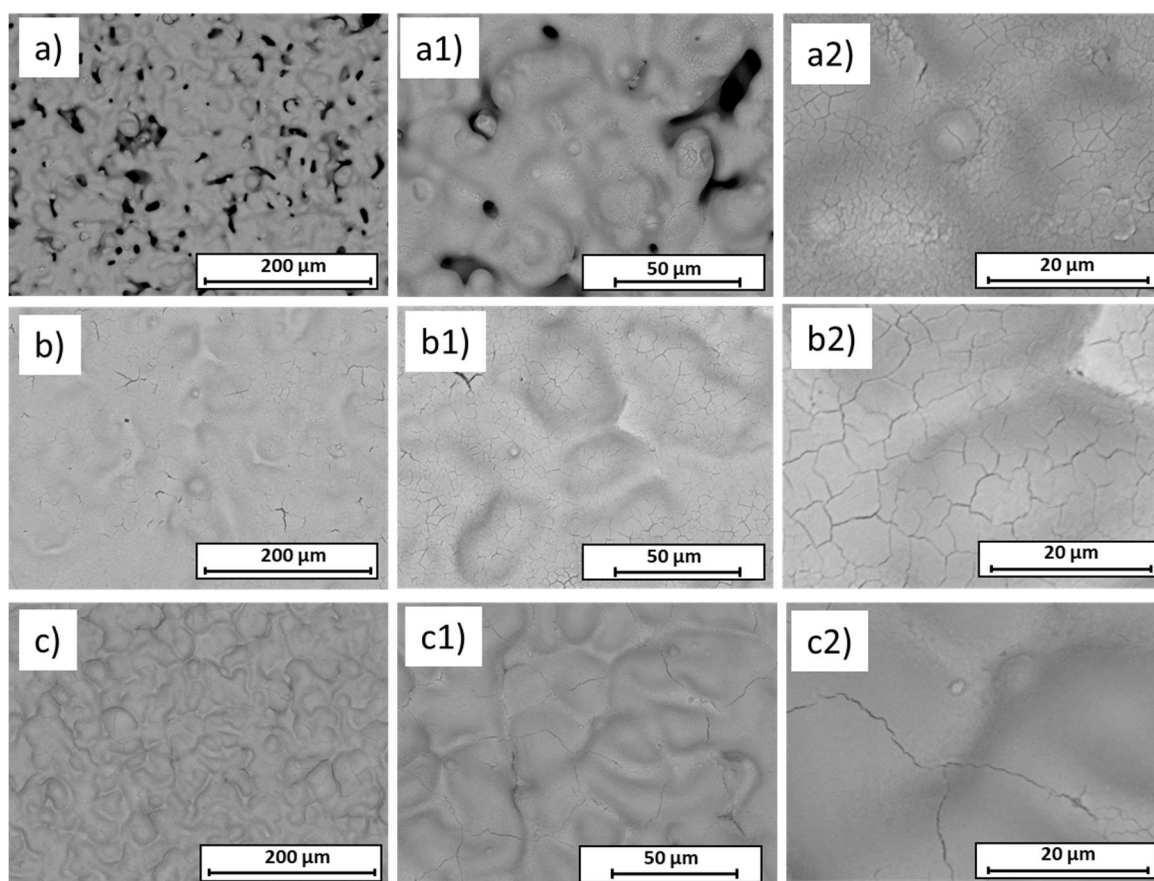


Figura 6.10 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise, com parâmetro variável como volume de solução: (a) 20mL, (b) 30mL, (c) 40 mL

Foi evidenciado, também, que com esta espessura há um desprendimento laminar do filme, que mostra a limitação de espessura para o filme. São importantes os ajustes de parâmetros da técnica de *spray* pirólise viabilizando a integração do reformador nesta fase e assegurando que a rugosidade superficial resultante seja reduzida o bastante para que possa ser integrada à célula de combustível de filme fino através da técnica de deposição por *laser* pulsado.

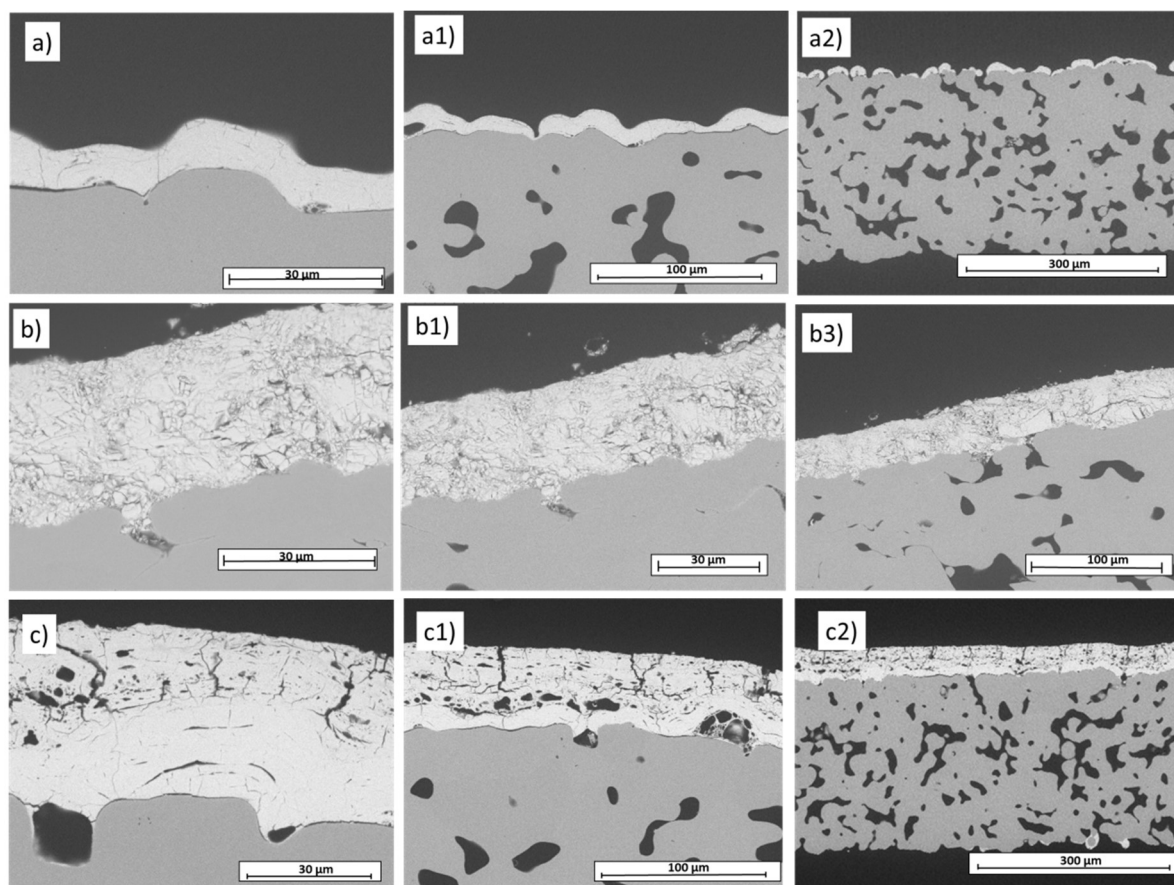


Figura 6.11 Imagens da seção transversal dos reformadores obtidos via técnica de *spray* pirólise, com parâmetro variável como volume de solução: (a) 20mL, (b) 30mL, (c) 40 mL.

A redução da rugosidade superficial do suporte metálico poroso monocamada foi avaliada após integração do filme de reformador desenvolvidos por *spray* pirólise. Para tanto, foram selecionados os filmes que apresentaram melhor integração e aspecto morfológico superficial conveniente ao objetivo da etapa. A Figura 6.12 apresenta gráfico comparativo da redução da rugosidade superficial do suporte para os filmes, investigados com a sua correspondente imagem por MEV topográfica.

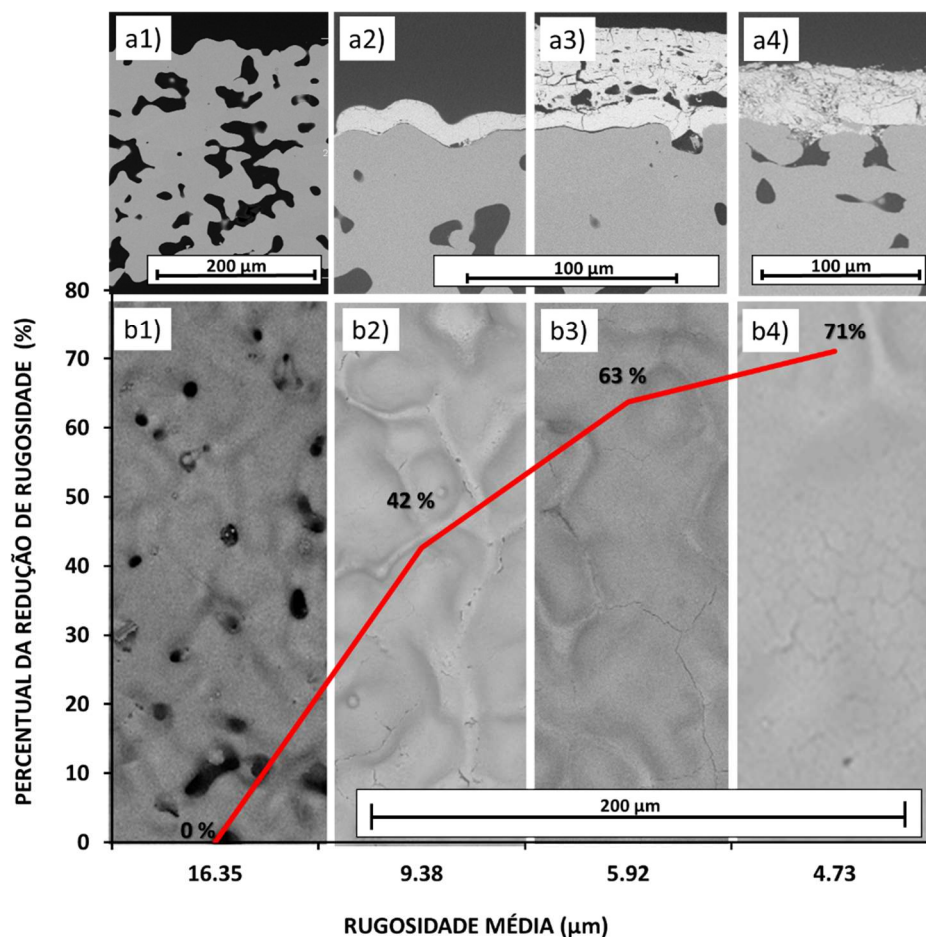


Figura 6.12 Imagens por MEV dos filmes obtidos via *spray* pirólise sob suporte metálico monocamada e correspondente reduções de rugosidade superficial: (a) Imagem de seção transversal: (a1) suporte original, (a2) deposição de 20 mL, (a3) deposição de 40 mL, (a4) deposição de 30 mL; (b) Imagem topográficas: (b1) topografia original com rugosidade média de 16,35 μm ; (b2) depositado com 20 mL com rugosidade média de 9,38 μm (b3) depositado com 40 mL com rugosidade média de 5,92 μm e (b4) depositado com 30 mL com rugosidade média de 4,73 μm .

A Figura 6.12 (a1) mostra morfologia da seção transversal original do suporte metálico poroso monocamada, e a Figura 6.12 (b1) apresenta a imagem por MEV de topo desta amostra com rugosidade média de 16 μm . A Figura 6.12 (b2) apresenta a imagem por MEV topográfica do filme de reformador obtido utilizando-se 20 mL com uma rugosidade média de 9 μm o que representa uma redução de 42 % da rugosidade superficial. A Figura 6.12 (b3) apresenta imagem por MEV topográfica do filme com deposição de 40 mL como uma rugosidade superficial de 6 μm o que representa uma redução de 63 % da rugosidade superficial. A Figura 6.12 (b4) apresenta imagem por MEV topográfica do filme com deposição de 30 mL com uma rugosidade média de 5 μm o que representa uma redução de 71 % da rugosidade superficial. A redução da rugosidade comprova a viabilidade da técnica de *spray* pirólise para a integração de filme fino reformador sob suporte poroso metálico otimizado para a posterior aplicação em técnica de deposição de laser pulsado para o desenvolvimento de célula a combustível de filme fino.

6.1.2.2 Integração *TF SOFC* via *PLD*

A célula de filme fino foi integrada ao suporte com reformador via *PLD*. As características microestruturais do *TF-SOFC* depositado podem ser observadas na Figura 6.13 (a), pelas imagens de seção transversal, mostrando as camadas depositadas por *PLD* como NiO/Sc - YSZ, YSZ, CGO e LSC, e a Figura 6.13 (b) apresenta uma ampliação indicando em maior detalhe a morfologia típica dos filmes obtidos por esta técnica.

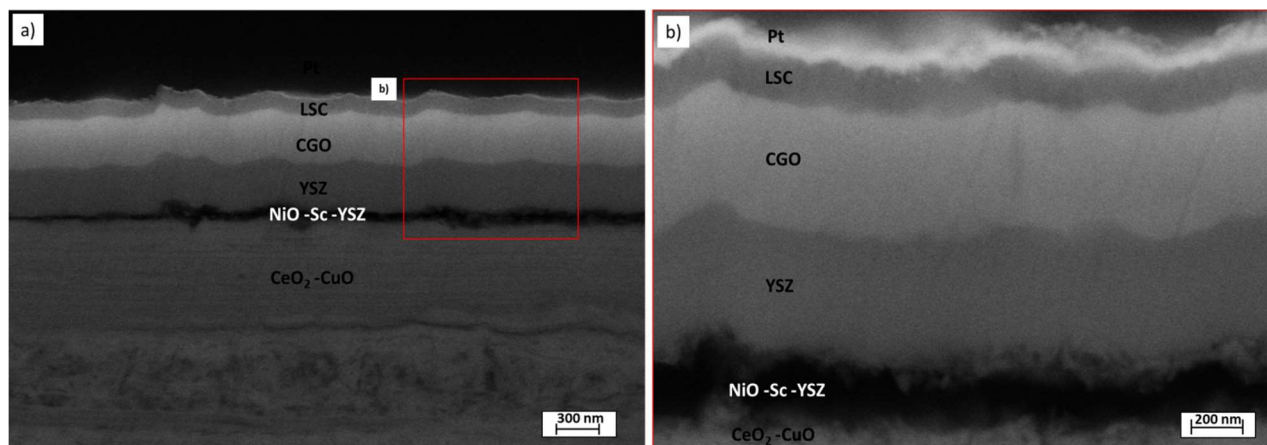


Figura 6.13 (a) Imagem da seção transversal mostrando todas as camadas depositadas por *PLD* como NiO Sc - YSZ, YSZ, CGO e LSC; (b) Imagem mostrando morfologia típica dos filmes obtidos por *PLD*.

A microestrutura do NiO / Sc-YSZ aparenta fragilidade e possível ponto de rompimento das camadas e a espessura apresenta aproximadamente 200 nm. O eletrólito composto de duas camadas (CGO / YSZ) utilizado mostra-se aderido e denso sem apresentar fissuras (Figura 6.13(b)). A espessura total é aproximadamente 800 nm, sendo aproximadamente 400 nm de YSZ e 400 nm da parte CGO. No lado do cátodo, o cátodo LSC e o coletor de corrente Pt foram depositados por *PLD* e *Sputtering*, respectivamente (Figura 6.13b). O cátodo LSC de aproximadamente 200 nm de espessura apresentou crescimento colunar e nanocristalino. A Tabela 6.1 apresenta uma descrição detalhada das camadas obtidas.

Tabela 6. 1 Composição e função das diferentes camadas depositadas por deposição de *laser* pulsado analisadas por MEV sobre amostra transversal polida da célula de filme fino sobre reformador no suporte monocamada.

Camada #	Composição principais da camada	Espessura [nm ± Desvio Pad. nm]	Descrição microestrutural	Função da camada
1	Pt	30 ± 10	Poroso	Coletor de corrente/cátodo
2	La, Sr,Co	200 ± 15	Poroso	Cátodo
3	Ce,Gd	400 ± 54	Denso	Eletrólito
4	Y,Zr	400 ± 15	Denso	Eletrólito
5	Ni,Sc,Y,Zr	250 ± 15	Poroso	<i>Buffer</i> ânodo
6	Ce,Cu	1500 ± 22	Poroso	reformador

No detalhe apresentado na Figura 6.13(b), observa-se o distanciamento de camadas e ponto de fragilidade no filme NiO/Sc-YSZ que pode ter ocorrido durante a preparação da amostra para avaliação por microscopia.

A Figura 6.14 mostra imagem por MEV da seção transversal das camadas obtidas por *PLD* depositadas diretamente sobre reformador. O eletrólito composto de duas camadas (CGO / YSZ) apresenta-se aderido ao reformador, é denso e sem fissuras. A espessura total é de aproximadamente 700 nm, com aproximadamente 400 nm no YSZ e 300 nm na parte CGO. Os parâmetros de deposição por *laser* pulsado foram os mesmos utilizados previamente, porém foi observado uma variação na taxa de deposição para o CGO, ficando este com uma espessura menor do que a anterior. O filme LSC apresentou aproximadamente 150 nm de espessura e característica como crescimento colunar e com porosidade.

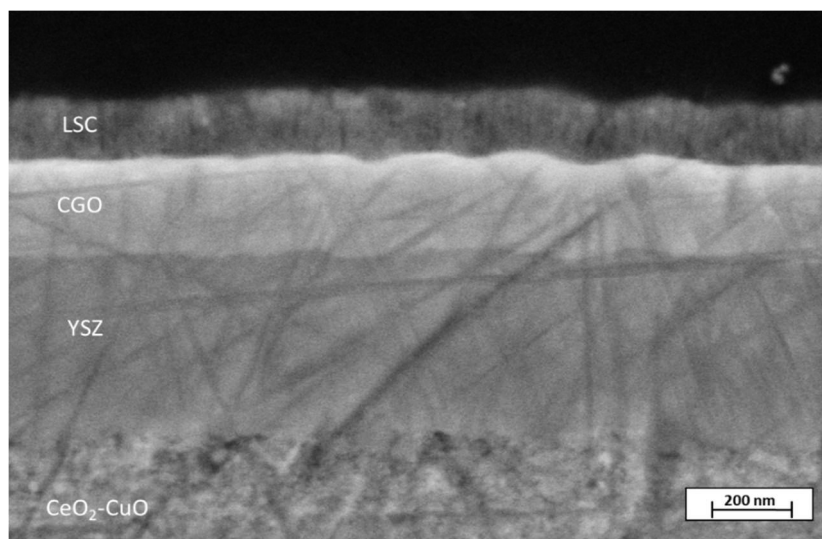


Figura 6.14 Imagem da seção transversal mostrando todas as camadas depositadas por PDL sendo YSZ, CGO e LSC sobre suporte metálico poroso monocamada previamente recoberto por filme de reformador via técnica de *spray* pirólise.

A estabilidade térmica das *TF-SOFCs*, é determinada principalmente pelo estresse térmico entre as camadas componentes, como consequência dos seus coeficientes de expansão térmica (CET). É reportado em literatura que para células pequenas com área de aproximadamente 78 mm² e camadas finas com espessura ≤ 50 μm, excluindo a camada do suporte metálico poroso, são resistentes a falhas causadas por rachaduras ou delaminação devido ao gradiente de temperatura. Quanto mais ductil for o suporte metálico mais o mesmo tem condição de aliviar o estresse termomecânico causado durante ciclos térmicos. Essa resistência a falha dos filmes demonstra a robustez térmica do *TF-SOFC* suportado por suporte metálico porosos [139]. Muitas são as propostas investidas na viabilização de suporte metálico poroso para utilização em SOFC [140,141,142].

Na Tabela 6.2 são descritos o CET para os principais componentes da *TF-SOFC*. Os CET dos componentes como eletrólito (YSZ/ CGO) são próximos assim como do reformador integrado. O CET para o suporte de aço inox poroso foi considerado próximo ao esperado para aço inox convencional, porém se espera que seja ainda menor por questões de alívio de estresse devido a sua porosidade. Mesmo apresentando em literatura fundamentos sobre robustez da célula para estresse térmico, este suporte em especial mostra que excede o limite de tolerância das camadas referente aos seus correspondentes CET. Pois, na PLD o suporte foi aquecido e resfriado durante as etapas de integração e crescimento dos variados filmes que compõem a célula dentro da câmara de *PLD*. Para que sejam atingidas as características morfológicas e microestruturais intrínsecas de cada filme desenvolvido, temperaturas como 600 °C são aplicadas ao suporte para obter filmes densos de YSZ/CGO ou como 100 °C para obtenção de filmes de LSC poroso. Sendo assim o suporte é estressado termicamente com sucessivo aquecimento e resfriamento.

Tabela 6.2 Componentes da *TF-SOFC* com seus correspondentes CET para temperatura operacionais de células de filme fino.

Componente	CET (K⁻¹)	Refs
Suporte metálico Aço inox	~11,2 . 10 ⁻⁶	[137,143]
CGO	~12,4 . 10 ⁻⁶	[144,143]
YSZ	~10,5 . 10 ⁻⁶	[20]
Ni -YSZ	~12,5 . 10 ⁻⁶	[137]
LSC	~21,3 . 10 ⁻⁶	[137]
CeO ₂	~12,9 . 10 ⁻⁶	[142,145]
Ni	~16,5 . 10 ⁻⁶	[147]

Baseados nas figuras das seções transversais (Figura 6.11) dos filmes obtidos durante o estudo de suas espessuras, evidencia-se que antes dos mesmos entrarem na câmara de *PLD* apresentavam-se com certa integridade, salvo possíveis nanotrincas e falhas que também podem ser atribuídas a preparação destas para microscopia durante corte transversal. Quando comparadas as imagens apresentadas em seção transversal na Figura 6.15 (a) e Figura 6.15 (b), verifica-se que a aderência do filme do reformador foi perdida, apresentando laminação, rachaduras e desprendimento do suporte. Sendo que tal comportamento pode ser observado ainda dentro da câmara de *PLD*, uma vez que na Figura 6.15(c) e na Figura 6.15(d) pode ser observado que a deposição dos filmes recobriu a superfície na extremidade da fissura de forma que o filme depositado por laser pulsado replicou a deformação curva da extremidade da trinca provando que o mesmo já havia sofrido a fissura antes do início da deposição dos filmes de *PLD*.

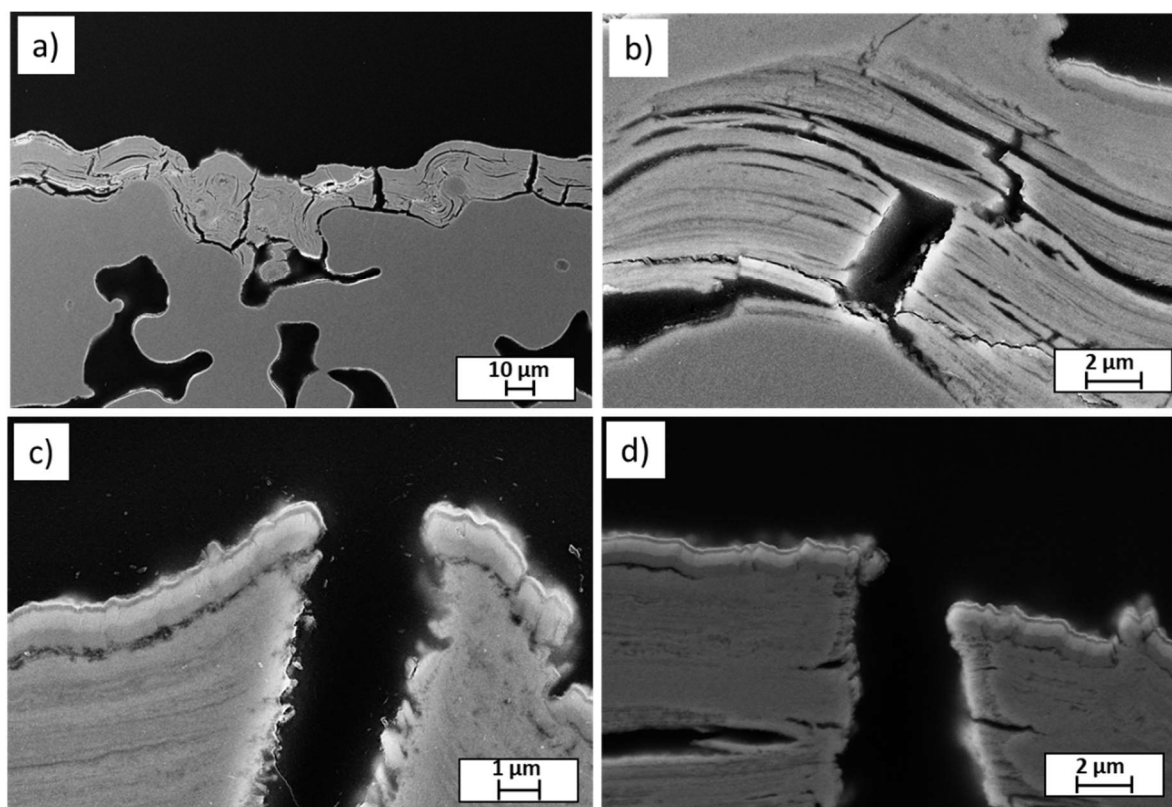


Figura 6.15 Imagens da seção transversal das camadas de célula a combustível de filme fino depositadas por *PLD* sobre suporte metálico poroso previamente recoberto por filme de reformador via *spray* pirólise.

6.1.3 DESAFIOS DE INTEGRAÇÃO - COMPARAÇÃO DE DESIGN DE INTEGRAÇÃO VIA TÉCNICAS APLICADAS PARA SUBSTRATO POROSO MONOCAMADA

Quando se compara as técnicas aplicadas de integração para o suporte metálico monocamada vê-se que o limitante principal é a larga escala micrométrica de sua porosidade com variação tanto de formato como de tamanho, dificultando padronizar as técnicas investidas. Pode ser evidenciado em impregnação a vácuo que foi obtido o preenchimento parcial dos poros e sem nivelamento com a superfície. Esta ausência de nivelamento, foi o bastante para causar falha na deposição de filme fino via PLD. Em deposição de filme de reformador via *spray* pirólise, a falta de homogeneidade dos tamanhos e formatos dos poros do suporte causa uma dificuldade em atingir a espessura ótima de deposição do filme com qualidade morfológica desejada .

6.2 SUPORTE METÁLICO POROSO MULTICAMADA

6.2.1 REFORMADOR INTEGRADO VIA *SPRAY* PIRÓLISE

Da mesma forma como no suporte metálico poroso monocamada foi investigada a integração de reformador e a direta redução de rugosidade superficial para o suporte metálico poroso multicamada. Os parâmetros que influenciam na técnica de *spray* pirólise foram novamente analisados agora para o suporte metálico multicamada. Será apresentada uma avaliação resumida, descrevendo características mais representativas para os filmes obtidos sobre suporte.

A Figura 6.16 mostra a imagem por MEV topográfica dos filmes de reformador obtido sobre filme metálico poroso multicamada. Os parâmetros foram mantidos constantes, como distância do bico aspersor (6 cm), pressão (9 kPa), temperatura de aquecimento do suporte ($350\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o volume de deposição (10 mL). Assim, foi avaliada a influência da vazão para a deposição sobre este suporte.

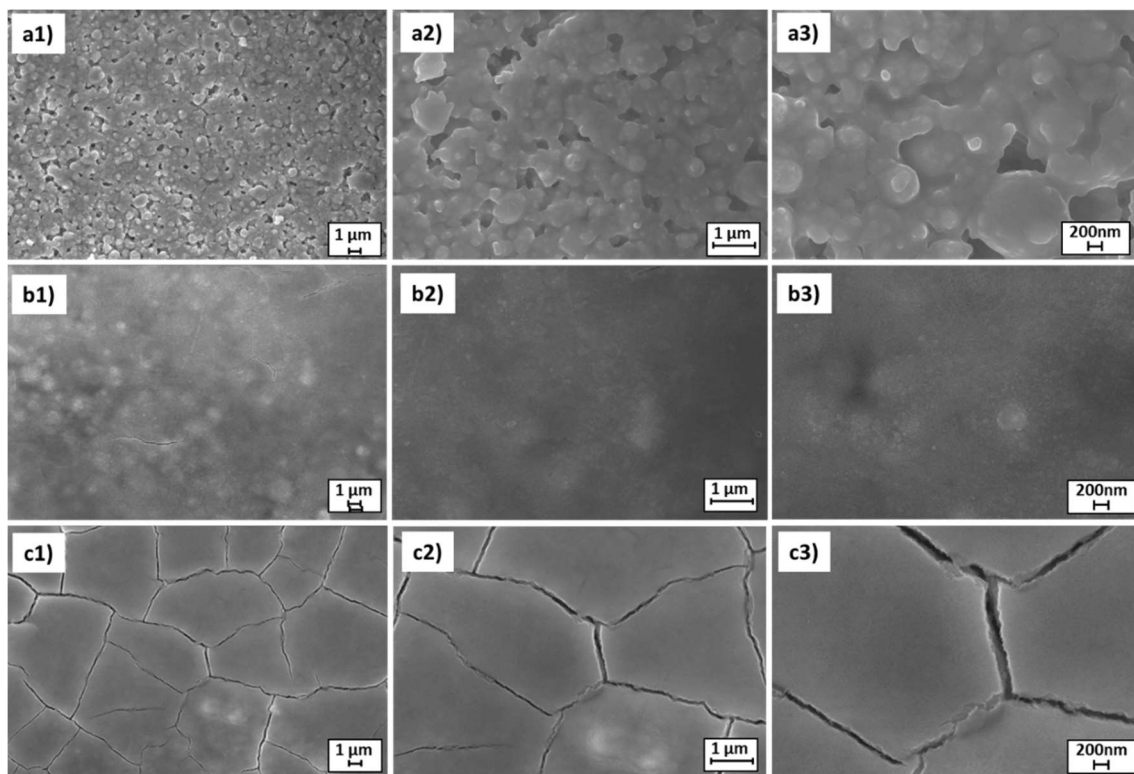


Figura 6.16 Imagens topográficas dos reformadores desenvolvidos via *spray* pirólise sob suporte multicamada contendo como parâmetro variável a vazão da solução com volume fixo de 10 mL: (a) 0,25 mL/min, (b) 0,5 mL/min, (c) 1,0 mL/min

A Figura 6.16 (a) demonstra que a deposição do filme em vazão de 0,25 mL/min não foi suficiente para cobrir de forma homogênea a superfície do suporte metálico multicamada. A Figura 6.16 (b) mostra que o filme obtido com a vazão de 0,5 mL/min apresenta boa aderência e cobre a rugosidade superficial do suporte. Já na Figura 6.16 (c), constata-se que a vazão de 1,0 mL/min com volume de 10 mL foi suficiente para a deposição do filme e o recobrimento da superfície do suporte, porém apresenta craquelamento e desprendimento da camada.

Sendo assim, definidos os parâmetros ótimos para o desenvolvimento do reformador sobre suporte metálico multicamada foi estudada a espessura da camada mais conveniente para que a superfície do suporte metálico fosse recoberta e com isso diminuísse suficientemente a rugosidade superficial. Para tanto foram variados os volumes de deposição de 5 mL, 7,5 mL e 10 mL. Na Figura 6.17, observa-se as imagens por MEV dos cortes transversais dos filmes obtidos via *spray* pirólise sob suporte metálico multicamada.

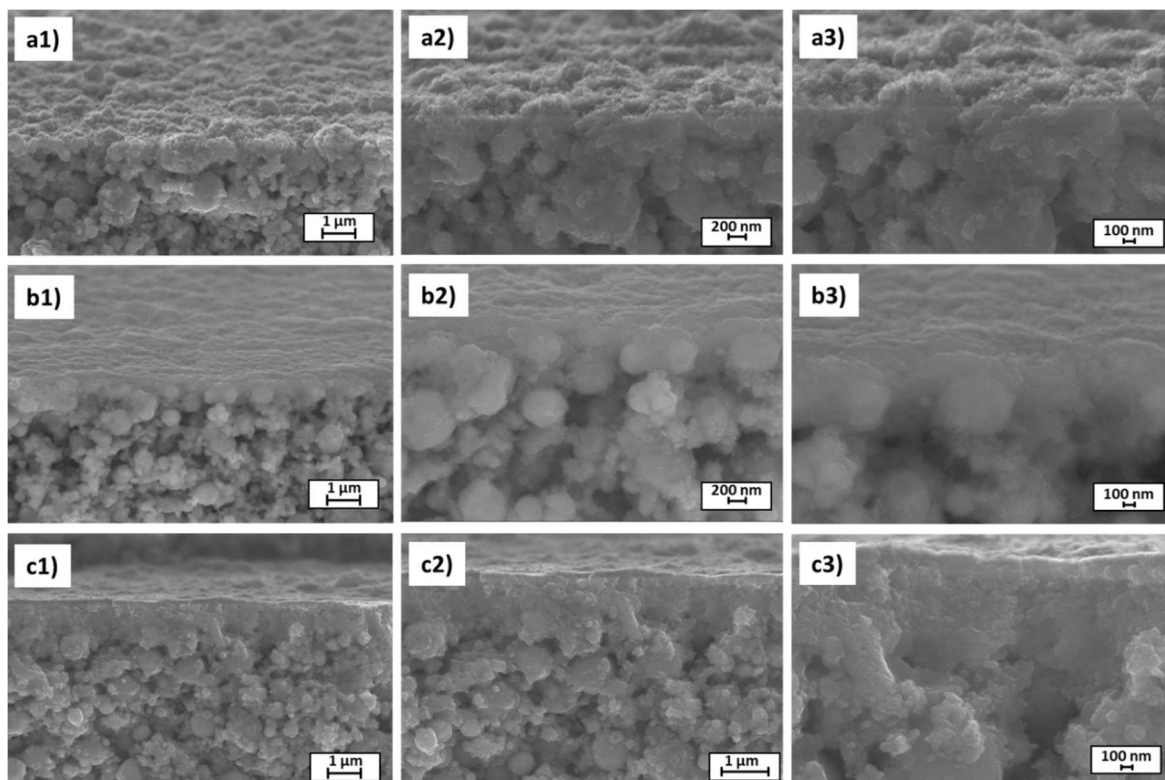


Figura 6.17 Imagens da seção transversal dos filmes do reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise (a) 5 mL, (b) 7,5 mL, (c) 10 mL.

Pela Figura 6.17 (a), constata-se que o filme obtido possui uma espessura de aproximadamente 100 a 150 nm, recobrando a superfície do suporte. Por sua pouca espessura, o filme apenas replica a superfície onde foi depositado, recebendo influência da disposição randômica das partículas de Ni na superfície do suporte. Para o filme com deposição de 7,5 mL (Figura 6.17(b)), de espessura de aproximadamente 300 a 350 nm, observa-se uma maior homogeneidade e aderência ao suporte. Na Figura 6.17 (c), observa-se um filme de espessura de aproximadamente 700 nm depositado com 10 mL. Este filme cobre totalmente a superfície do suporte metálico, corrigindo e reduzindo a sua rugosidade superficial.

A Figura 6.18 apresenta gráfico comparativo de redução da rugosidade superficial do suporte para os filmes integrados investigados com a sua correspondente imagem topográfica.

A Figura 6.18(a) apresenta imagem da seção transversal dos suportes investigados. A Figura 6.18(b1) apresenta a imagem da superfície original, com rugosidade superficial média de 4 μm . A Figura 6.18(b2) apresenta a imagem topográfica do filme de reformador obtido com deposição de 5mL de solução sob suporte metálico, apresentando rugosidade superficial média de 2,05 μm , o que representa uma redução de 44 % da rugosidade superficial. O filme obtido com

deposição de 7,5 mL (Figura 6.18 (b3)) apresenta rugosidade superficial média de 1,61 μm o que representa uma redução de 56% da rugosidade superficial inicial.

O filme reformador obtido com deposição de 10 mL (Figura 6.18(b4)) apresenta rugosidade superficial média de 1,48 μm o que representa uma redução de 60 % da rugosidade superficial inicial. A redução da rugosidade comprova a viabilidade da técnica de *spray* pirólise para a integração de filme fino reformador sob suporte poroso metálico multicamada para a posterior aplicação em técnica de deposição de *laser* pulsado para o desenvolvimento de célula a combustível de filme fino. A Figura 6.19 mostra imagem da seção transversal do suporte metálico multicamada integrado com o reformador e seu *layout* final.

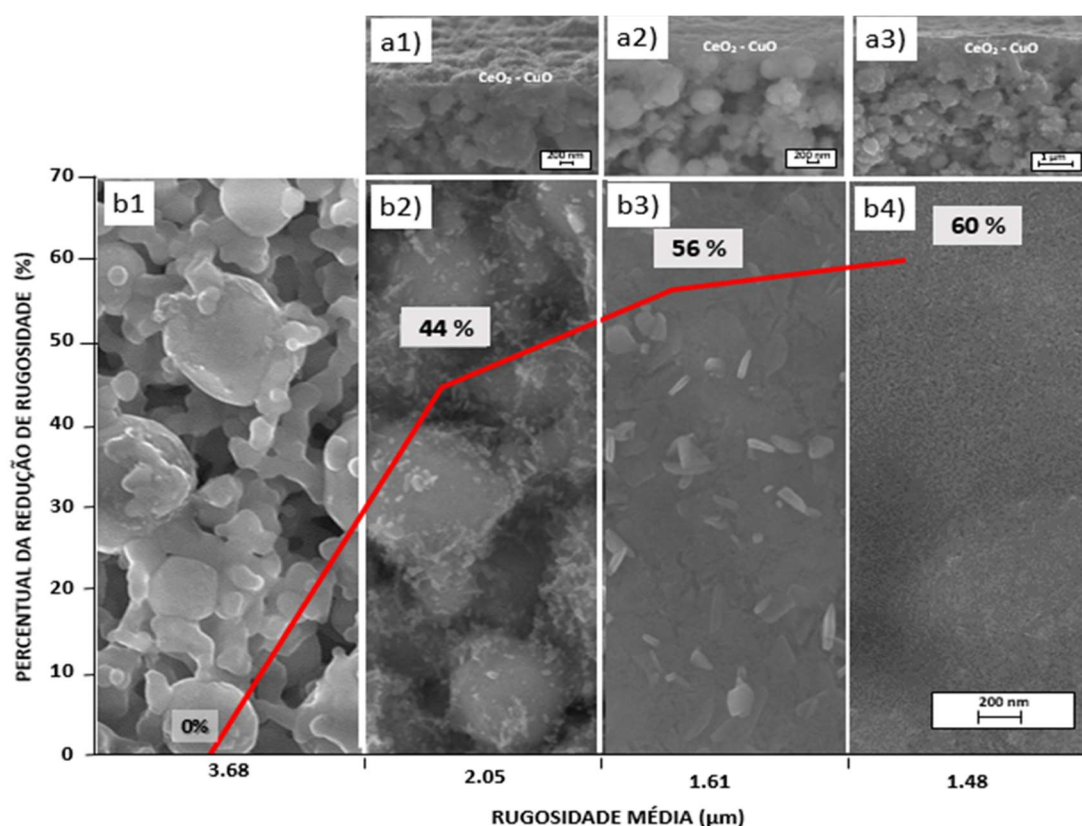


Figura 6.18 Imagens por MEV dos filmes do reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise sob suporte metálico multicamada e correspondente reduções de rugosidade superficial: Imagem de seção transversal dos filmes (a1) deposição com 5mL, (a2) deposição com 7,5 mL, (a3) deposição com 10 mL; (b1) topografia original da amostra com rugosidade média de 4 μm ; (b2) topografia do filme depositado com 5 ml com rugosidade média de 2,05 μm (b3) topografia do filme depositado com 7,5 mL com rugosidade média de 1,61 μm e (b4) topografia do filme reformador depositado com 10mL com rugosidade média de 1,48 μm .

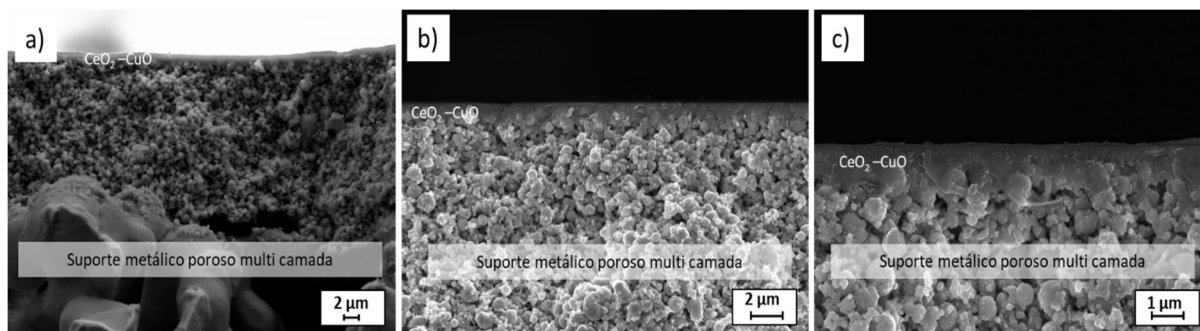


Figura 6.19 Imagens da seção transversal dos filmes do reformador obtidos via técnica de *spray* pirólise (*layout* de integração).

6.2.1.2 Integração *TF SOFC* por *PLD*

Para o desenvolvimento de célula a combustível de filme fino sob suporte metálico multicamada com reformador integrado, foram depositados filmes finos via *PLD*.

As características microestruturais do *TF-SOFC* depositado podem ser observadas na Figura 6.20 (a) onde estão evidenciadas as camadas depositadas por *PLD* como NiO/ Sc - YSZ, YSZ e CGO.

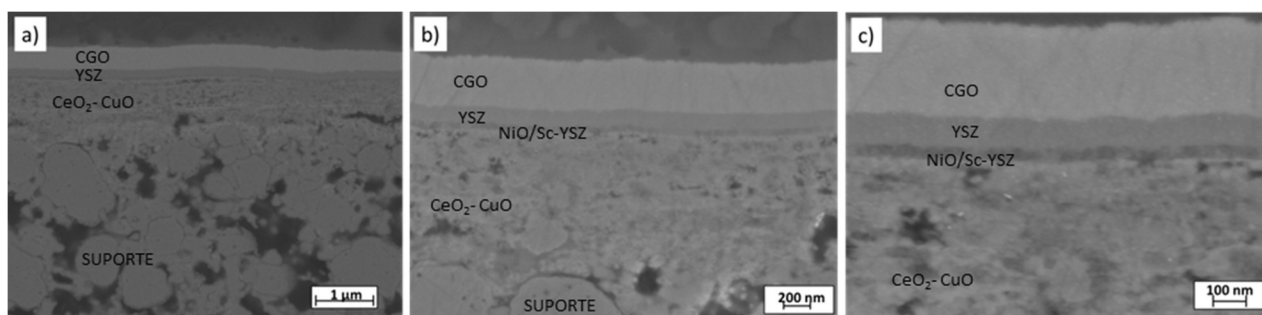


Figura 6.20 (a) Seção transversal indicando as camadas depositadas por *PLD*, (b) ampliação e (c) detalhe das camadas *TF-SOFC* em ampliação.

6.2.1.3 Avaliação eletroquímica da *TF SOFC*

Apesar do aspecto do *design* ser alcançado com a efetiva integração da célula de filme fino sob suporte metálico poroso multicamada, a avaliação eletroquímica não foi possível de ser analisada para as células de filme fino desenvolvidas através desta etapa, pois apresentaram comportamento de curto circuito dentro do reator de análise, evidenciando que havia contato eletrônico entre os eletrodos da célula, que deveriam estar perfeitamente isolados.

A Figura 6.21(a) mostra imagem da seção transversal das células de filme fino após análise no reator eletroquímico. O fato de não haver isolamento entre os eletrodos na análise, fez necessária a avaliação da microestrutura resultante da célula após teste em reator eletroquímico.

As camadas da célula de filme fino depositadas sobre o reformador apresentam certa abertura de porosidade após redução do cobre durante o teste da célula (Figura 6.21 (b)) , (flechas azuis). Dentro do reator eletroquímico o cobre da camada do filme de reformador é reduzido a cobre metálico, este fato parece enfraquecer o sistema arquiteturado como um todo, apesar de ser esperado e almejada a abertura de poros. Segundo Xiao-Feng Ye *et al.*, a migração do cobre é observada, nesta faixa de temperatura operacional da célula quando o mesmo se apresenta com fraca interação com a matriz cerâmica, devido a baixas faixas de sinterização (450 °C)[138]. Mesmo o filme sendo tratado a 600 °C, neste trabalho o cobre ainda não mostrou estabilidade na camada. Devido a características microestruturais de deposição colunar do eletrólito via *PLD* este apresenta trincas verticais (flechas vermelhas) que facilitam a difusão de cobre, por exemplo, facilitando desta forma o curto circuito.

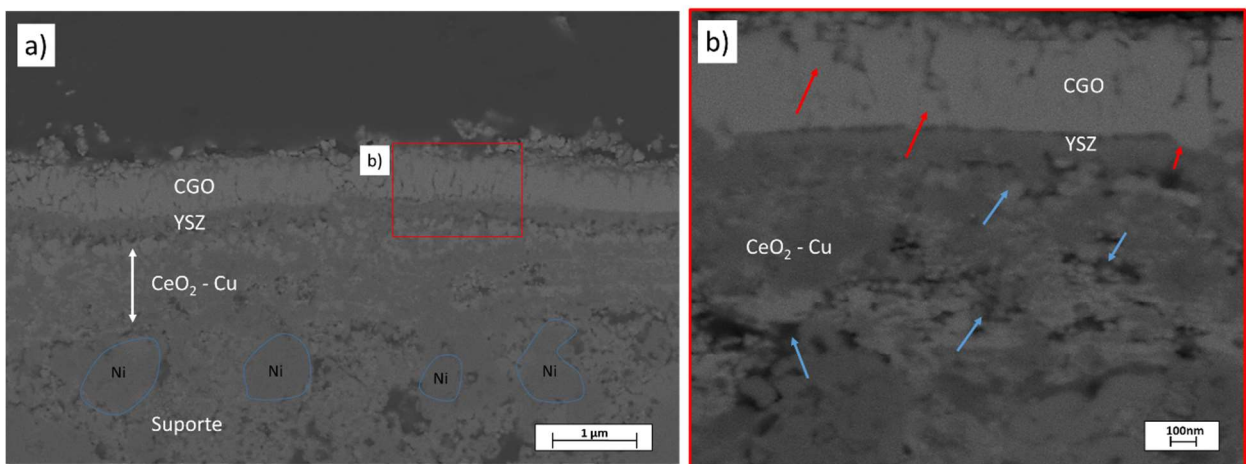


Figura 6.21 (a) Imagens da seção transversal da célula de filme fino sob suporte metálico poroso multicamada após análise eletroquímica e (b) detalhe da camada de reformador em interface com o eletrólito.

Neste ponto faz-se necessária a investigação mais aprofundada do comportamento da redução do cobre na camada em atmosfera redutora (9% H₂), para ser estudada a estabilidade estrutural do reformador e possíveis rotas a serem adotadas para minimizar tal fragilidade na estrutura dentro do reator após redução do cobre da camada. Para tanto foram investigados os comportamentos durante redução do cobre em camada do reformador desenvolvidos em mesma atmosfera redutoras e condições operacionais da célula.

6.2.1.4 Avaliação Morfológica da Redução do Cobre

O filme de reformador obtido via técnica de *spray* pirólise sobre suporte metálico poroso foi avaliado quanto ao seu comportamento microestrutural em atmosfera redutora e sua condutância para as diferentes temperaturas e porcentagens de Cu. Xiao-Feng Ye *et. al.* reporta que ao longo da operação da célula pode ser evidenciado uma diminuição da condutância do reformador devido a difusão mássica do cobre por uma fraca interação deste com a matriz cerâmica, causado por baixas temperaturas de sinterização (450 °C) [138]. Portanto, neste trabalho foi utilizado uma temperatura de sinterização de 600 °C, a fim de evitar tal fenômeno. No entanto ainda foi constatado este fenômeno de sinterização onde é evidenciada a agregação do cobre em partículas na superfície do reformador. A Figura 6.22 mostra os difratogramas de raios X das amostras com as diferentes porcentagens de Cu, após análise de abertura de poros com mesma temperatura e atmosfera de operação da célula de *TF-SOFC*. Foram detectados os picos referentes as fases de CeO₂ (ICDS 01-081-0792) cúbica e CuO (ICDS 01-080-1916) e Cu metálico que se reduz durante a análise.

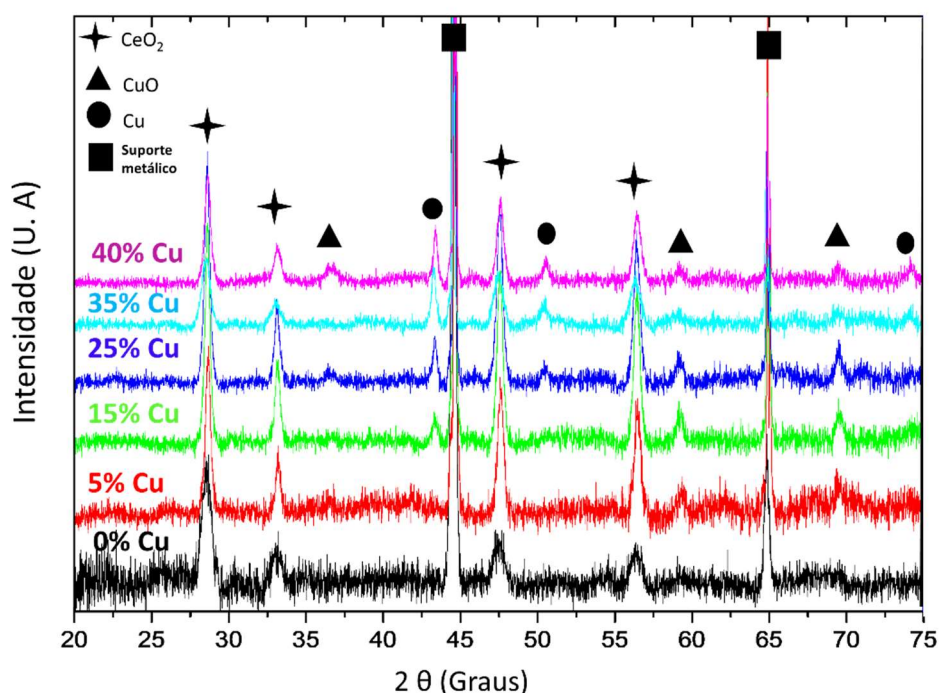


Figura 6.22 Difratogramas de raios X do filme de reformador CuO-CeO₂ após tratamento em análise van der Pauw em atmosfera redutora (9% H₂)

A Figura 6.23 mostra imagem de topo dos filmes de reformador para os diferentes percentuais de Cu avaliados obtidos via *spray* pirólise. Observa-se que quanto maior a concentração de cobre na camada após redução em atmosfera redutora a porosidade aumenta e as partículas de cobre metálico diminuem.

A Figura 6.23(a1) mostra filme do reformador com 5%Cu antes da redução e a Figura 6.23 (a2) e (a3) mostram a topografia do filme 5%Cu após análise de redução não apresentando modificação aparente a superfície. A Figura 6.23(b1) mostra a imagem topográfica do filme com 15%Cu antes da redução. A Figura 6.23 (b2) e (b3) mostram a topografia do filme após análise de redução onde apresenta migração do cobre metálico para a superfície do filme e abertura de porosidade nanométrica. As partículas de cobre apresentam diâmetros variados podendo atingir até 300 nm. Porém, em média os diâmetros, variam entre 50 nm a 200 nm. A Figura 6.23 (c1) apresenta a imagem de topo do filme com 25%Cu antes da redução. A Figura 6.23 (c2) e (c3) apresentam a topografia do filme após análise de redução onde se evidencia a migração do cobre metálico para a superfície do filme e porosidade mais acentuada. As partículas de cobre apresentam diâmetros variados em média 40-100 nm. A Figura 6.23 (d1) mostra imagem para o filme com 35%Cu antes da análise. A Figura 6.23 (d2) e (d3) mostram a topografia do filme após análise de redução onde o cobre metálico evidenciado na superfície do filme mostra modificação na sua morfologia. Nas concentrações mais baixas o cobre metálico apresenta-se na superfície em forma de partícula arredondada, nesta concentração (35%) estas partículas apresentam um novo formato, semelhante a agulha. As partículas em formato agulhas ou bastões de cobre metálico apresentam “decorando” a superfície do reformador com porosidade evidente. O tamanho das “agulhas” de cobre metálico formados são aproximadamente de 20 a 40 nm. A Figura 6.23 (e1) mostram a imagem de topo do filme com 40%Cu antes da análise.

A Figura 6.23 (e2) e (e3) mostram a topografia do filme após análise de redução onde de forma semelhante ao filme de 40%Cu apresentam formação de pequenas aglomerações em formato semelhante de “agulhas” e com menores dimensões aos já evidenciados para 35%Cu aproximadamente 10-40 nm com porosidade evidente. Foi constatado que há variação de morfologia e comportamento no filme de reformador dependendo da concentração de cobre na camada durante redução do mesmo em atmosfera redutora.

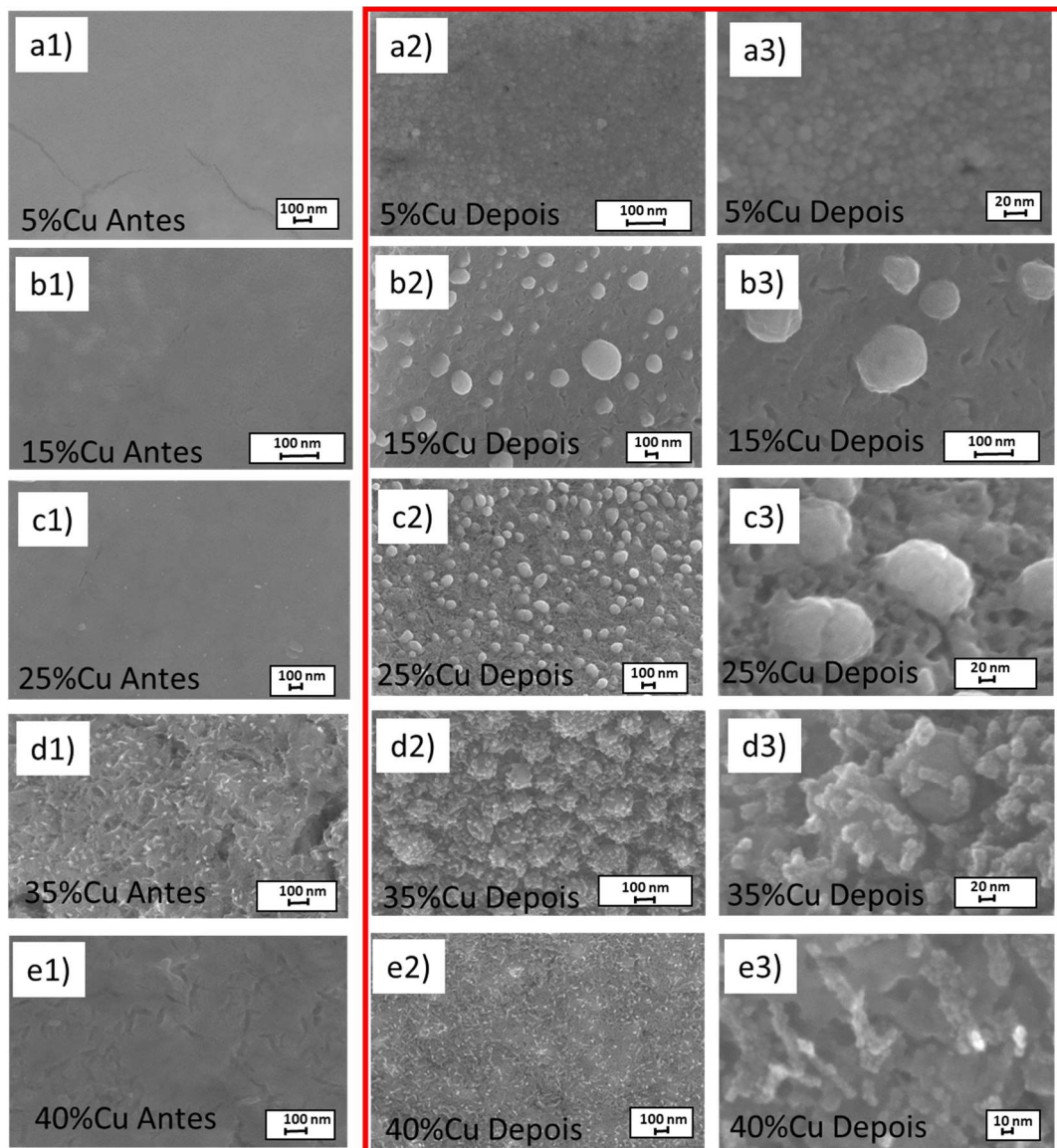


Figura 6.23 Imagens de topo dos filmes de reformador obtidos via *spray* pirólise, antes e após análise de redução do cobre em atmosferas redutoras (9% H₂): (a1) 5%Cu antes da redução; (a2) 5%Cu depois da redução; (a3) detalhe 5%Cu depois da redução; (b1) 15%Cu antes da redução; (b2) 15%Cu depois da redução; (b3) detalhe 15%Cu depois da redução; (c1) 25%Cu antes da redução; (c2) 25%Cu depois da redução; (c3) detalhe 25%Cu depois da redução; (d1) 35%Cu antes da redução; (d2) 35%Cu depois da redução; (d3) detalhe 35%Cu depois da redução; (e1) 40%Cu antes da redução; (e2) 40%Cu depois da redução; (e3) detalhe 40%Cu depois da redução.

Durante redução do cobre em filme de reformador com diferentes percentagens, foi evidenciado que o cobre tende a reduzir e migrar abrindo porosidade fina nanométrica e a diminuir suas partículas metálicas modificando também seu formato onde observa-se arredondado para percentagens de 15 a 25 %Cu e bastões ou agulhas em percentagens 35 a 40 Cu%, respectivamente.

Neste trabalho, o filme de reformador integrado nos suportes metálicos porosos foi principalmente analisado na percentagem de 15% Cu devido a conclusões anteriores tomadas onde este atende ambos aspectos necessários como apresentando bom aspecto morfológico processual via *spray* pirólise e condução eletrônica favorável em temperatura e atmosfera operacional da *TF-SOFC*. Em conjunto, tais características tornam viável a utilização e a aplicação de reformador integrado em *TF-SOFC* sobre suporte metálico poroso. A avaliação de reforma catalítica que também tem o seu peso no conjunto da investigação não foi avaliada neste trabalho. A Figura 6.24 mostra imagem topográfica deste reformador após redução do cobre em atmosfera redutora. Observa-se que ao se reduzir, o cobre metálico migra para a superfície de forma randômica e aglomera-se na forma de partículas na superfície.

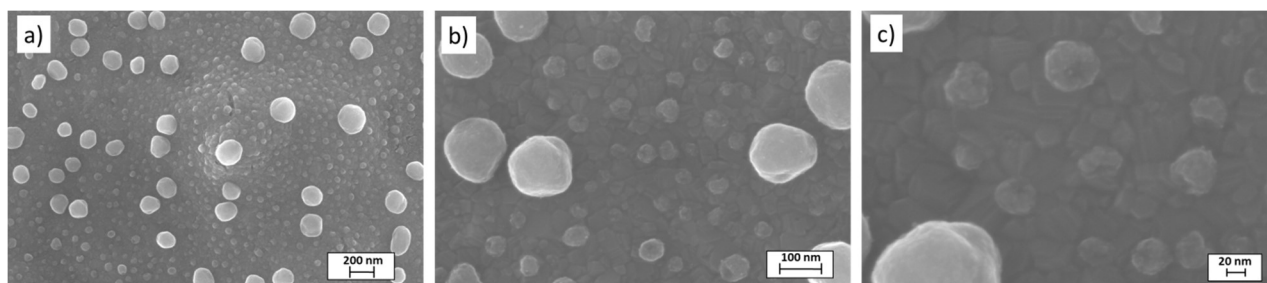


Figura 6.24 Imagens de topo do filme reformador com 15% Cu após redução do cobre.

De forma a compreender melhor o comportamento do cobre durante sua redução e sua difusão na camada do reformador, este foi investigado utilizando-se MET para que fosse possível avaliar tanto a composição das partículas aparentes na superfície e investigar a composição química da matriz (camada do reformador) após a redução. A Figura 6.25 mostra mapeamento da composição química do filme de reformador contendo 15%Cu após redução em MET.

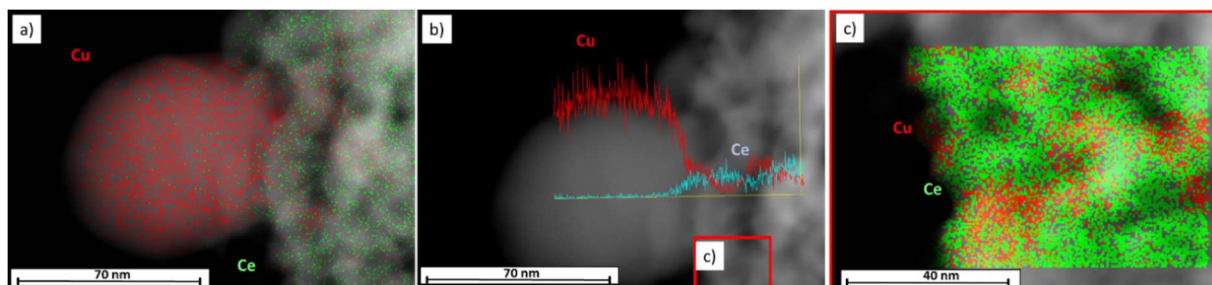


Figura 6. 25 (a) Imagem com análise de mapeamento da composição química da superfície do filme 15Cu% por MET; (b) *Line scan* da superfície do filme; (c) mapeamento de composição química da camada interna do filme após redução.

A Figura 6.25 mostra mapeamento químico destacando basicamente partícula de cobre na superfície do reformador com aproximadamente 70 nm de diâmetro. De maneira geral as partículas na superfície são compostas puramente de cobre metálico e a camada em si é composta de uma mistura de óxido de céria, óxido de cobre e, cobre como também pode ser evidenciado com o difratograma de raios X do filme na Figura 6.22. O cobre apesar de migrar para superfície não deixa de continuar presente internamente na camada do filme reformador (Figura 6.25 (b) e (c)).

6.2.2 INTEGRAÇÃO DIRETA TF SOFC VIA PLD

Nesta etapa do trabalho foi investigada a possibilidade de integração da célula de filme fino ao suporte metálico multicamada com prévia deposição de *buffer* NiO/Sc-YSZ igualmente depositado por *PLD*. O suporte metálico poroso multicamada apresenta rugosidade superficial inicial média de aproximadamente 4 μm , este valor de rugosidade superficial já apresenta um desafio para o desenvolvimento de filmes finos via *PLD*. A Figura 6.26 (a) apresenta a topografia do suporte original multicamada em comparação com a topografia dos filmes NiO/Sc-YSZ (Figura 6.26) depositados sobre suporte metálico multicamada via *PLD* variando o tempo de deposição: 20 min (Fig. 6.26 (b)), 30 min (Fig. 6.26 (c)) e 40 min (Fig. 6.26 (d)).

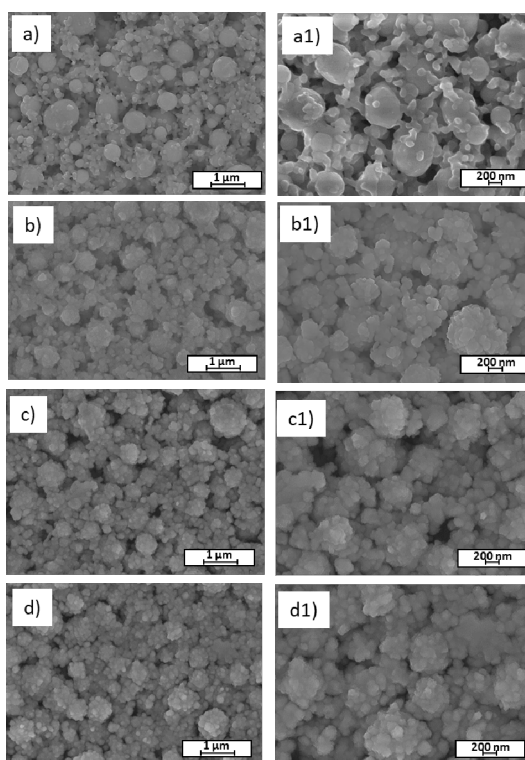


Figura 6.26 Imagens topográficas do suporte metálico multicamada e dos filmes *buffer* NiO/Sc-YSZ depositados via *PLD* variando tempo de deposição: (a) original do suporte; (a1) detalhe original do suporte; (b) 20 min de deposição;

(b1) detalhe 20 min de deposição; (c) 30 min de deposição; (c1) detalhe 30 min de deposição; (d) 40 min; (d1) detalhe 40 min de deposição.

A diferenciação das deposições através de análise de imagem topográfica em MEV em relação a aparência é muito sutil, em todas as deposições houve a formação de uma fina camada de NiO/Sc-YSZ e sua real influência será investigada com a avaliação da redução de sua rugosidade superficial através de análise em perfilômetro após deposições. As amostras depositadas em 20 min, 30 min e 40 min obtiveram 150-200 nm, 250-300 nm e 350-400 nm, respectivamente, de espessura de camada (Figura 6.27 (a1), (a2) e (a3)).

A redução da rugosidade superficial do suporte metálico poroso multicamada foi avaliada após integração do filme *buffer* NiO/Sc-YSZ desenvolvido por *PLD*. Para tanto foram selecionados os filmes que apresentaram melhor integração e aspecto morfológico superficial conveniente ao objetivo da etapa.

A Figura 6.27 apresenta um gráfico comparativo da redução da rugosidade superficial do suporte para os filmes NiO/Sc-YSZ integrados e investigados com a sua correspondente imagem topográfica. A Figura 6.27 (b1) apresenta imagem da topografia original do suporte com rugosidade superficial média de 4 μm . O filme com deposição de 20 min de NiO/Sc-YSZ (Figura 6.27 (b2)) apresenta rugosidade superficial média de 3,55 μm correspondendo a uma redução de aproximadamente 4 % da rugosidade superficial. Para o filme depositado em 30 min (Figura 6.27 (b3)) a rugosidade superficial média é de 3,20 μm o que representa uma redução de 13 % da rugosidade superficial. O filme com deposição de 40 min (Figura 6.27 (b4)) apresenta rugosidade superficial média de aproximadamente 2,95 μm o que corresponde a uma redução de aproximadamente 20% da rugosidade superficial.

A percentagem de redução da rugosidade obtida para a deposição direta de *buffer* por *PLD* comprova não ser tão eficiente em relação as técnicas já utilizadas como *spray* pirólise por exemplo, porém de qualquer forma nos melhores dos casos obtidos, reduz-se a rugosidade cerca de 20%.

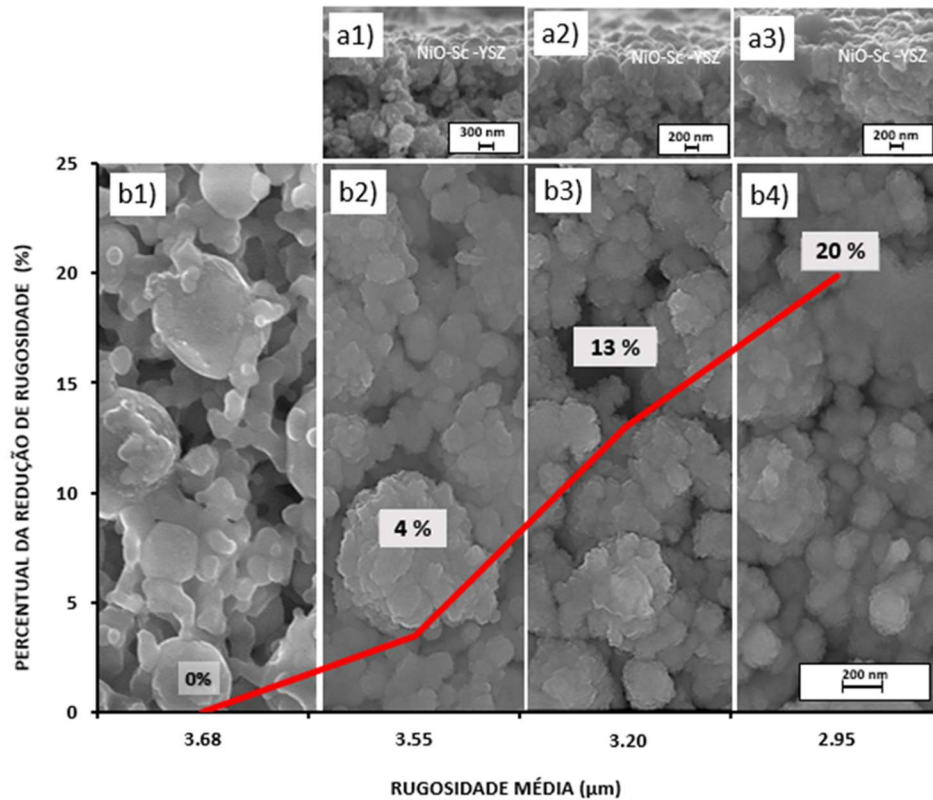


Figura 6. 27 Imagens por MEV dos filmes de NiO/Sc-YSZ obtidos via PLD e correspondentes reduções de rugosidade superficial analisadas em profilômetro: (a1) transversal do filme depositado por 20 min, (a2) transversal do filme depositado por 30 min; (a3) transversal do filme depositado por 40 min; (b1) topografia original da amostra com rugosidade média de 4 µm; (b2) topografia do filme depositado durante 20 min com rugosidade média de 3,55 µm; (b3) topografia do filme depositado por 30 min com rugosidade média de 3,20 µm; e (b4) topografia filme depositado por 40 min com rugosidade média de 2,95 µm.

A aplicação direta da técnica de PLD para integração de *buffer* sob suporte metálico poroso multicamada não se apresenta atrativa quando comparada com a técnica de *spray* pirólise, pois apresentou aproximadamente 20% de redução da rugosidade superficial para o seu melhor caso, quando via *spray* 60% de redução da rugosidade superficial. Porém, mesmo com a rugosidade superficial média atingida de 2,95 µm a investigação de incorporação de filmes finos via PLD foi avaliada.

6.2.2.2 Integração TF-SOFC via PLD

As características microestruturais do TF-SOFC desenvolvidas nesta integração podem ser observadas na Figura 6.28 (a), onde é apresentado o *layout* da célula de filme fino com todas as camadas e suporte (sem coletor de corrente do cátodo Pt). A morfologia típica das camadas obtidas e o detalhe da TF-SOFC desenvolvida por PLD são observadas nas Figuras 6.28 (b) e (c), respectivamente. Os filmes depositados nesta etapa seguem as mesmas especificações e parâmetros descritos no procedimento experimental para a técnica de PLD.

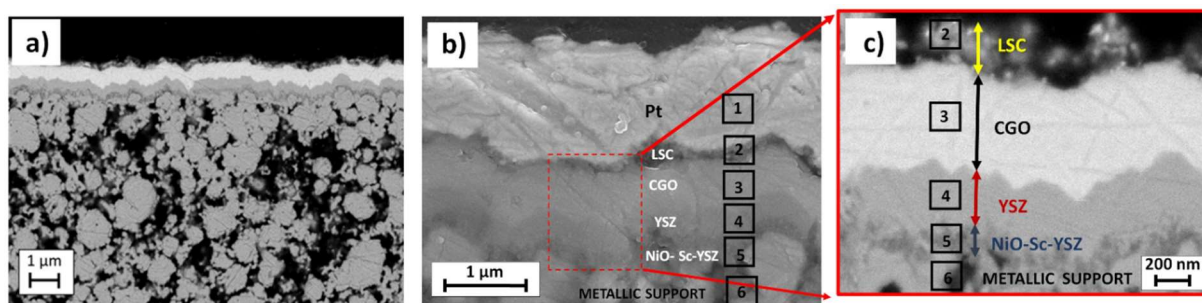


Figura 6. 28 Imagens por MEV da seção transversal mostrando: a) Uma visão geral de todas as camadas depositadas para o *TF-SOFC* desenvolvido sem coletor de corrente Pt. (b) Uma imagem por MEV de *zoom in* das camadas depositadas. (c) *zoom in* medindo a espessura de cada camada. Para a medida de dimensões foi utilizado o *software* ImageJ. Os números indicados na imagem por MEV estão indexados à camada correspondente listada na Tabela 6.3.

O eletrólito de dupla camada (CGO / YSZ) desenvolvido apresentou-se aderente ao substrato, denso e sem fissuras (Figura 6.28 (b) e (c)). Com espessura total de aproximadamente 900 nm, sendo aproximadamente 350 nm de YSZ e aproximadamente 550 nm de CGO. O YSZ / CGO é geralmente adotado em *SOFCs* baseados em cátodo LSC. O uso de CGO no lado do cátodo dificulta a segregação de Sr para a camada YSZ e assegura uma maior condutividade iônica total. As espessuras individuais, composições de fases, microestruturas e funções de cada camada também são resumidas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Composição e função das diferentes camadas depositadas por PLD, analisadas por MEV sobre amostra transversal polida da célula de filme fino sobre reformador no suporte multicamada.

Camada #	Composição principal das fases	Espessura [nm ± Des. Padr nm]	Descrição da microestrutura	Função da camada
1	Pt	1420 ± 140	Poroso	Coletor de corrente/cátodo
2	La, Sr,Co	240 ± 15	Poroso	Cátodo
3	Ce,Gd	560 ± 54	Denso	Eletrólito
4	Y,Zr	330 ± 15	Denso	Eletrólito
5	Ni,Sc,Y,Zr	200 ± 15	Poroso	Buffer ânodo
6	Ni,Y,Zr	500,000 ± 22,000	Porosidade granular colunar	Suporte multicamada

No outro lado, a camada YSZ protege o CGO da redução química, evitando assim o estresse mecânico e vazamentos eletrônicos no eletrólito. A Figura 6.28 (b) e (c) mostram a influência da rugosidade do suporte na morfologia do eletrólito resultando em uma réplica de ondulação devido as partículas de Ni-metal no suporte. No lado do cátodo, o cátodo LSC e o coletor de corrente Pt foram depositados por *PLD* e *Sputtering*, respectivamente (Figura 6.28(b)).

O cátodo LSC apresenta espessura aproximada de 200 nm com porosidade e microestrutura nano-cristalina. A espessura do coletor de corrente de Pt foi de aproximadamente 1,5 μm . O coletor de corrente espesso garante uma conectividade eletrônica adequada no eletrodo e evita o efeito de desfotozificação típico que ocorre na interface metal / cerâmica.

A Figura 6.29 mostra imagem por MEV transversal da célula a combustível de filme fino desenvolvida sobre suporte metálico multicamada evidenciando a influência da superfície do suporte com partículas de níquel em posições randômicas sob filme fino depositados os quais mimetizam a morfologia da superfície efeito este conhecido como *finger print*.

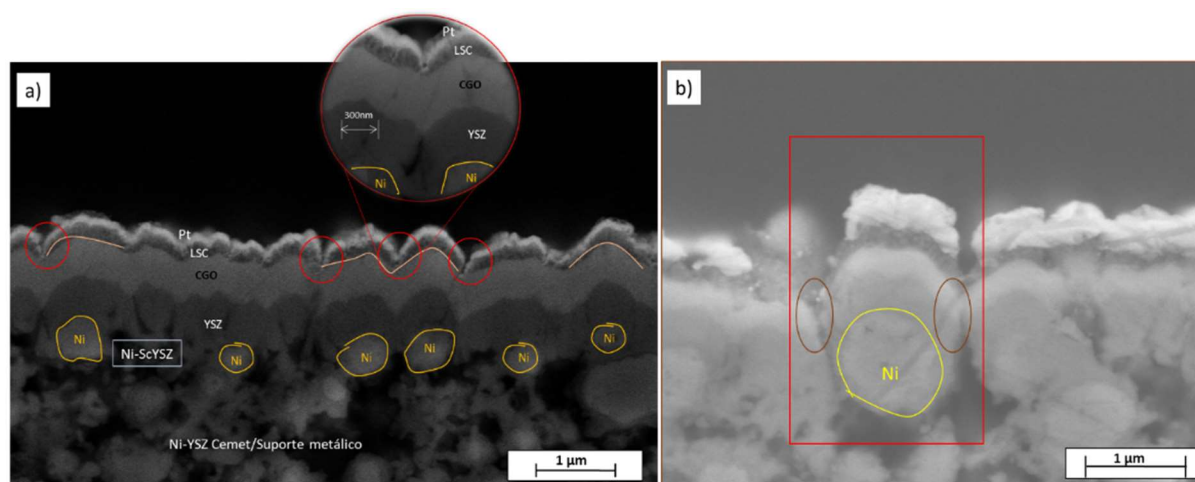


Figura 6.29 Imagens por MEV da seção transversal da célula de filme fino desenvolvida sobre suporte metálico multicamada : (a) mostra influência da superfície do suporte com partículas de níquel em posições randômicas- Filmes depositados mimetizam a morfologia da superfície (*finger print*); (b) influência do tamanho da partícula de níquel na superfície do suporte diante da deposição de filme finos por deposição de laser pulsado.

A influência do tamanho da partícula de níquel na superfície do suporte diante da deposição de filme finos por *PLD* é clara e torna este fato um limitante de reprodutibilidade das células de filme fino desenvolvidas diretamente por *PLD* baseado no fato de que as partículas de níquel na superfície do suporte metálico poroso multicamada alojam-se de forma desordenada e randômica (onde sua posição aleatória varia de suporte para suporte).

6.2.2.3 Avaliação de Performance Eletroquímica

Para a caracterização elétrica, uma curva OCV foi obtida, enquanto as cargas elétricas foram aplicadas de forma potenciométrica, onde o valor para OCV constante foi alcançado, coletando valores I-V e calculando a densidade de energia relacionada, P, da célula de filme fino desenvolvida nesta etapa.

No primeiro estágio da análise a célula atingiu o equilíbrio a 650 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min após 11 h de redução no lado do ânodo. A redução química por hidrogênio é um passo necessário para obter Ni metálico no ânodo e para alcançar a percolação eletrônica no mesmo.

Após a redução, a célula mostrou um valor OCV constante de 0,92 V, menor do que o valor termodinâmico de 1,1 V. No entanto, os *TF-SOFCs* geralmente apresentam desempenhos mais baixos do que os *SOFC* convencionais, como também relatados na literatura para substratos metálicos porosos [146], para células em suportes nanoporosos com uma única camada de eletrólito YSZ [147] e para *TF-SOFC* bi-camada eletrolítica a baixa temperatura [148].

O OCV baixo geralmente ocorre por vazamentos de gás/ou passagem de corrente elétrica através do eletrólito, fissuras ou contaminação química no eletrólito que não são suficientemente significativos para igualar o potencial eletroquímico através dos eletrodos. A presença de defeitos no eletrólito de filme fino tem um impacto maior do que o eletrólito espesso e os baixos valores de OCV podem ser um sinal de decadência incipiente do eletrólito. Porém, Younki Lee *et al.*, demonstram que valor de OCV de ~0,92 V, obtido também neste trabalho, para eletrólito fino ~1 µm CGO, depositado usando o método de *PLD*, apresentou camada suficientemente densa para evitar vazamentos de gás como também observado em sua microestrutura [149]. Embora abaixo do valor teórico, o OCV medido apresentou-se estável. Então, uma carga elétrica foi aplicada através do teste potenciométrico. A Figura 6.30 mostra a curva de densidade I-V-P.

Obteve-se uma densidade de potência de 400 mW.cm⁻² em 650 °C. Esse desempenho é comparável com a literatura relatada desenvolvida por *TF-SOFC* para projetos de filmes finos [150]. Também, vale ressaltar, que para esta amostra, foram utilizados combustíveis em concentrações baixas e diluídos H₂ / N₂ (9% de volume H₂ em N₂). O reator onde foi desenvolvido a análise eletroquímica das células *TF-SOFC* não possuía acesso a hidrogênio com altas concentrações (90% H₂), por questões de segurança para operações a baixas temperaturas. Neste caso, por questões estruturais intrínsecas da célula ou/e questões de limitações do reator de análise em temperaturas operacionais de *TF-SOFC* como 450 - 500 °C, não foi possível ter um OCV constante capaz de analisar uma curva de I-V-P para mesma em concentrações baixas e diluídos de combustíveis H₂ / N₂ (9% de volume H₂ em N₂). Assim, quando aumentada a temperatura para 650 °C foi-se capaz de obter um OCV constante em tais concentrações de H₂ o que possibilitou a análise de I-V-P apresentada. Vale ressaltar também que devido a realização da mesma em combustível diluído, o potencial total da célula certamente não foi expresso na sua totalidade.

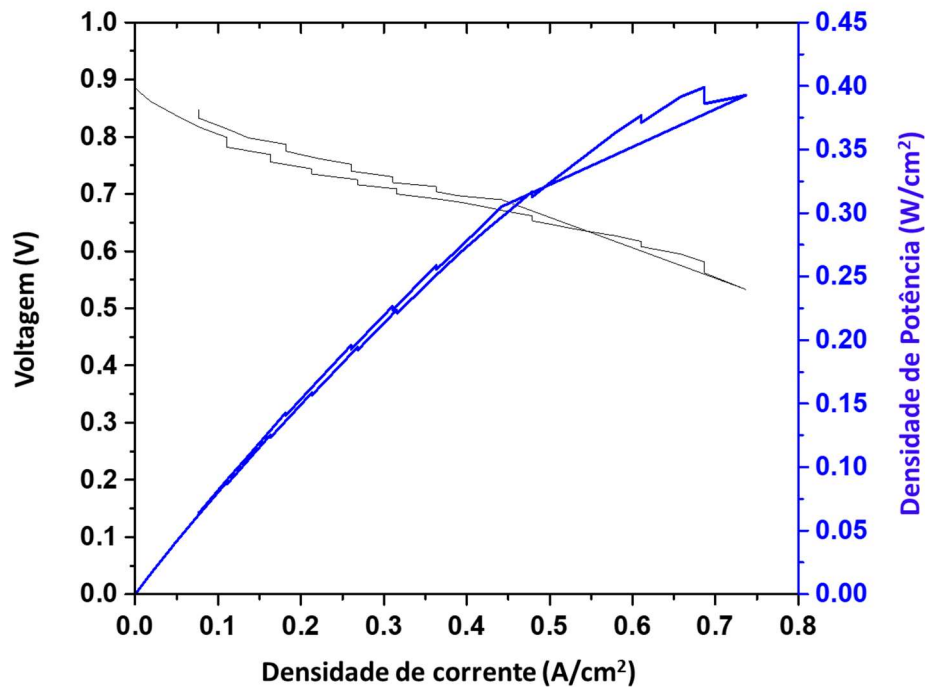


Figura 6. 30 Gráfico I-V-P da análise de conversão energética em gás de segurança (9% H_2) na temperatura de 650 °C para *TF-SOFC* desenvolvida sobre suporte poroso multicamada.

6.2.3 DESAFIOS DE INTEGRAÇÃO - COMPARAÇÃO DE DESIGN DE INTEGRAÇÃO VIA TÉCNICAS APLICADAS PARA SUBSTRATO POROSO MULTICAMADA

Sendo complexa a missão de incorporar materiais com estruturas, morfologias e composição diferentes em forma de filme fino em uma arquitetura multicamada sólida e estruturada sob suporte metálico poroso, foram feitas comparações sobre os processos aplicados de otimização de integração e foram avaliados os resultados mais significativos obtidos para o suporte multicamada. A Figura 6.31 (a) mostra imagem da célula desenvolvida sobre o suporte metálico poroso via *PLD* com incorporação de *buffer* NiO/Sc-YSZ onde é evidenciado a possível deposição por *PLD* da *TF-SOFC*. Porém, vale ressaltar que a mesma apresenta sensibilidade direta as partículas de níquel que se apresentam próximas a superfície, mesmo sendo estas com tamanhos que variam de 200 nm a 1 μ m de diâmetro. Os filmes mimetizam claramente a superfície do suporte. Na Figura 6.31(b), pode-se ver a integração do suporte multicamada via técnica de *spray* pirólise. O comportamento da deposição via *PLD* dos filmes finos da célula depositados sobre o reformador integrado no suporte poroso via *spray* pirólise apresentam-se contínuos, íntegros e lisos mostrando a importância da nanoporosidade e a morfologia superficial em técnicas específicas de deposição de filme fino como a técnica de *PLD*.

Especialmente para filmes finos aplicados em *TF-SOFC*, como é o caso do eletrólito, já que este necessita ser um filme fino denso mesmo sendo desenvolvido sob suporte poroso com rugosidade micrométrica. Requerendo qualidades e funções específicas intrínsecas a morfologia, composição do material e meio processual de obtenção.

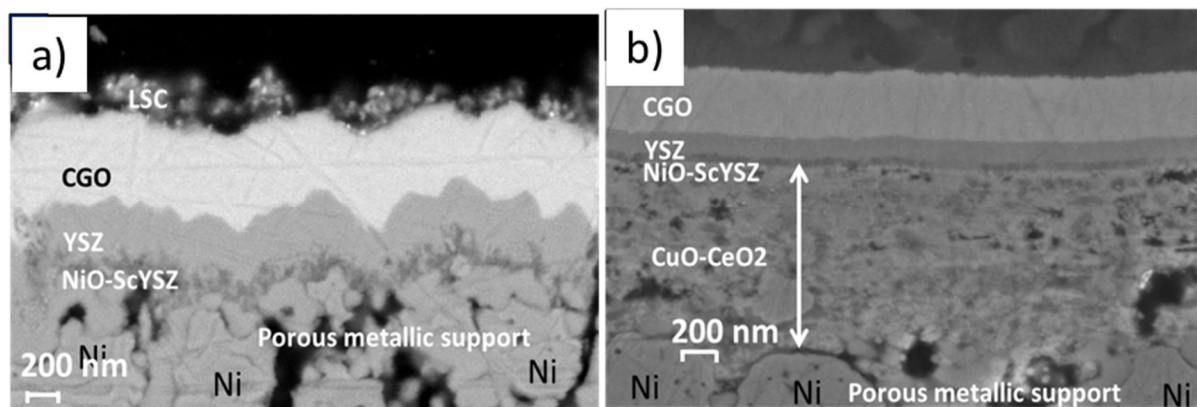


Figura 6.31 Imagens de seção transversal das células de filme fino desenvolvidas: (a) com técnica direta por PLD de *buffer* sobre suportes porosos multicamada; (b) com técnica de deposição de reformador via *spray* pirólise sobre suporte poroso multicamada.

Comparada a amostra retratada na Figura 6.32 (a), também diretamente obtida via *PLD* com NiO/Sc-YSZ *buffer* como a célula na Figura 6.31 (a), observa-se que a forma como as partículas de níquel se encontram alocadas na superfície do suporte exercem maior influência na deposição de filmes finos causando a formação de ondulações. A deposição não se faz reprodutível, necessitando de uma técnica de otimização de integração anterior capaz de reduzir a rugosidade superficial. Faz-se importante ressaltar que mesmo que tenha sido possível obter valor de conversão energética para uma célula de filme fino desenvolvida via técnica direta de *PLD*, não a torna a melhor rota ou aplicação de integração.

A reprodutibilidade das amostras foi de extrema dificuldade, uma vez que não há controle da rugosidade superficial durante o desenvolvimento do suporte, as partículas de níquel alocadas de forma desordenada e randômica (onde sua posição aleatória varia de suporte para suporte) é de extrema sensibilidade para o crescimento dos filmes via *PLD*. Na Figura 6.32 (b), imagem por MEV dos filmes *TF-SOFC* incorporado sobre suporte poroso multicamada, mostra-se a influência da redução da rugosidade superficial obtida via técnica de *spray* pirólise nas posteriores deposições de filmes finos por *PLD*. Os filmes apresentam-se na forma desejada sendo que foi alcançado o objetivo principal deste trabalho, destacando o processo de integração via esta metodologia bastante atrativo.

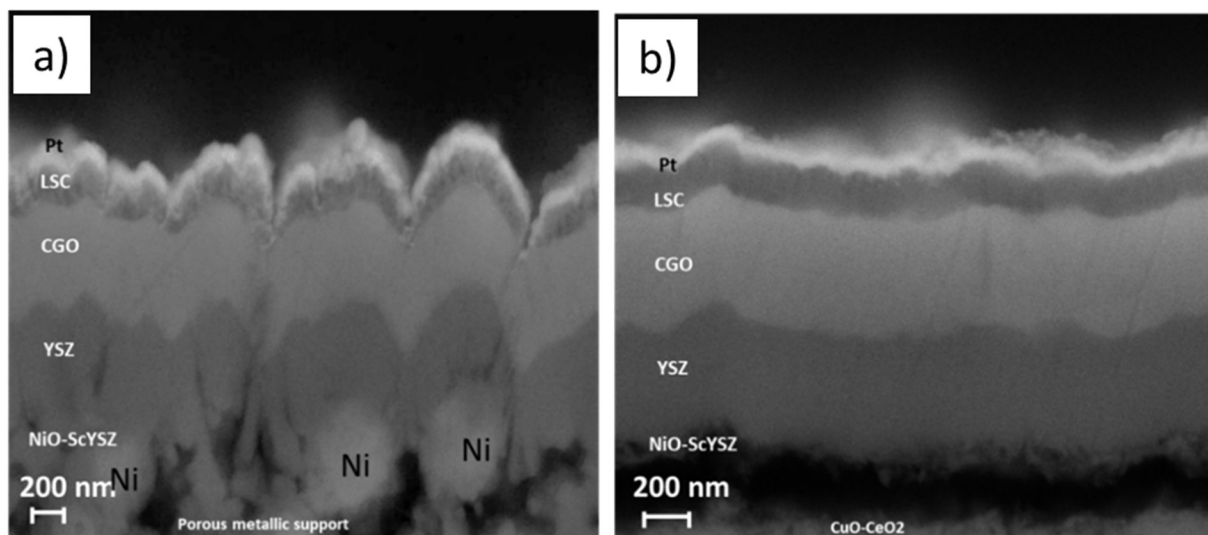


Figura 6.32 Imagens por MEV da seção transversal das células de filme fino desenvolvidas (comparativo) (a) técnica de *PLD* direto; (b) técnica de *spray* pirólise para desenvolver o reformador.

Do ponto de vista tecnológico, uma integração bem sucedida de um sistema de conversão energética em baixas temperaturas necessita de uma otimização do sistema (*TF-SOFC*) para maximizar a densidade de potência obtida em operação ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Portanto, é altamente influenciado pelas diferentes perdas de resistência presentes na célula. O valor alvo de potência para células *TF-SOFC* é de $\sim 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, como obtidos em *SOFC* convencionais de alta temperatura; no entanto, a gestão térmica e a utilização de combustível específicos normalmente restringem esses valores a centenas de $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [151]. Neste sentido, a possibilidade de unir esforços com a otimização da integração de suporte incorporando um reformador interno ampliaria o espectro de utilização de combustíveis na operação da célula [152].

Para o estado da arte de *TF-SOFC*, pode-se citar alguns grupos que se destacam por alcançarem valores de conversão energética significativos ($\sim 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) a baixas temperaturas. Estes valores obtidos para os mais diferentes tipos de suporte e processos de integração. Na Tabela 6.4 é sumariamente descrito os grupos de pesquisa na área (*TF-SOFC*) que possuem destaque devido seus resultados e a descrição dos componentes de suas *TF-SOFCs* respectivamente desenvolvidas. É descrito também os valores referentes a célula desenvolvida neste trabalho em comparação com outras *TF-SOFC* para demonstrar onde este está inserido. Faz-se necessário ressaltar que os valores obtidos para este trabalho foram obtidos com combustível diluído ($9\% \text{H}_2$), o que não é o caso para as outras células descritas.

Tabela 6.4 Grupos de pesquisa na área (*TF-SOFC*), Estado da arte de valores e a descrição dos componentes de suas *TF-SOFC* respectivamente desenvolvida.

Grupo	Suporte (espessura)	Ânodo (espessura /processo)	Eletrólito (espessura /processo)	Cátodo (espessura /processo)	OCV [V]	Densidade de Potência [mW.cm^{-2}]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
Este trabalho	Ni(metal poroso) /Ni-YSZ (500 μm)	Ni-YSZ (200nm/PLD)	YSZ/CGO (900nm/PLD) YSZ CGO (330nm) (560nm) PLD	LSC (200 nm/PLD) Pt (1,5 μm /Sputtering)	0,92	400	650
Youki Lee et al. (2014) RIST [137]	Ni (metal) (20 μm) Aço inox poroso (250 μm)	Ni-CGO (300 nm/PLD)	YSZ/CGO (1,3 μm /PLD) YSZ CGO (300nm) (1 μm)	LSC (300 nm/PLD) Pt (50 nm)	0,91	28	450
Noh et al. (2014) KIST [84]	Ni-YSZ (1mm)	Ni-YSZ (2-3 μm /PLD)	YSZ/CGO (600 nm/PLD) YSZ CGO (150 nm) (450 nm)	LSC- CGO/LSC (5 μm)	1,1	588 1400	500 600
Kun Joong Kim et al. (2016) RIST [148]	LSTN-YSZ(40 μm)/ Aço inox(380 μm)	Ni-YSZ (6 μm)	YSZ (2 μm /PLD)	LSC (700 nm/PLD)	1,0	560	550
Kerman et al. (2011) Harvard Univ. [153]	Silício (litografia)	Pt (80 nm/Sputtering)	YSZ (100 nm/Sputtering)	Pt (80nm/Sputtering)	0,97	1037	500
An et al. (2013) Stanford Univ. [54]	Silício (litografia) 3D membrana	Pt (80 nm/Sputtering)	YSZ (60 nm/Sputtering)	Pt (80nm/Sputtering)	1,05	1300	450
Ji, S. et al. (2013) [154]	AAO (100 μm)	Pt (250 nm/Sputtering)	YSZ/CGO (460 nm)	Pt (200 nm/Sputtering)	1,07	35	450
Kwon et. al. KIST [155]	AAO (600 nm)	Pt (80 nm/Sputtering)	YSZ/ Al_2O_3 /YSZ (900 nm)	Pt (80 nm/Sputtering)	1,0	90	400

Apesar de apresentarem significativos valores de potência como $1,3 \text{ W.cm}^{-2}$ e $1,0 \text{ W.cm}^{-2}$ a baixas temperaturas, como $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, nas *TF-SOFC* suportadas em silício são apresentadas em literatura desgaste e fratura durante operação[54,151]. A diferença significativa do coeficiente de expansão térmica (CET) entre o silício ($\text{CET}_{\text{Si}} : 3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e os materiais componentes da *TF-SOFC* como, por exemplo, o eletrólito YSZ ($\text{CET}_{\text{YSZ}} \sim 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), fazem com que a célula autosuportada (Si) seja suscetível à falha termomecânica (fratura de membrana, fissuras) ao aquecer as membranas até as temperaturas operacionais. As taxas de degradação para estas são reportadas na literatura variando de $4,16 \text{ \%}.h^{-1}$ [151] a $11,3 \text{ \%}.h^{-1}$ [54] operando a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para *TF-SOFC* suportadas por óxido de alumínio anodizado (AAO) também são reportadas taxas de degradação de $1 \text{ \%}.h^{-1}$ [153] a $7,5 \text{ \%}.h^{-1}$ [152] quando operadas a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Para suportes porosos metálicos (aço inox/Ni) ou *cermets* (Ni-YSZ) são reportadas igualmente taxas de degradação, porém mais animadoras, como $0,17 \text{ \%}.h^{-1}$ [84] a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ou até mesmo 0 \% durante 13h a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [148]. Demonstrando que *TF-SOFC* integradas a suporte metálicos porosos podem inferir grande vantagem a tecnologia de *TF-SOFC*.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

7.1 QUANTO À INTEGRAÇÃO DE *TF-SOFC* SOB SUPORTE METÁLICO POROSO MONOCAMADA

7.1.1 QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DO REFORMADOR CuO-CeO₂ VIA TÉCNICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO/ DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO:

- A impregnação a vácuo, juntamente com o polimento da peça, foi eficiente apresentando redução da rugosidade superficial de 80 % comparado com a original, com média final de 3,26 μm de rugosidade superficial. Porém, o preenchimento dos poros não foi homogêneo e não apresentou nivelamento com a superfície.

- O limitante principal é a larga escala micrométrica de porosidade do suporte monocamada com variação tanto de formato como de tamanho, dificultando padronizar as técnicas investidas .

- O filme do reformador depositado via *PLD* sobre o suporte ainda apresenta rugosidade aparente relacionada a falta de preenchimento total dos poros por impregnação. Sendo suficiente para causar falha na deposição de filme fino via *PLD*. Sua superfície final ainda não viabiliza a integração de de *TF-SOFC* via *PLD*.

7.1.2 QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DO REFORMADOR CuO-CeO₂ VIA TÉCNICA DE *SPRAY* PIRÓLISE/ DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO:

- Foi integrado com sucesso filme de reformador aderente e denso ao suporte metálico poroso monocamada via técnica de *spray* pirólise reduzindo efetivamente sua rugosidade superficial chegando a 71 % de redução, com média final de 4,73 μm de rugosidade superficial. A redução da rugosidade comprova a viabilidade da técnica de *spray* pirólise para a integração de filme fino reformador.

- Os parâmetros principais de deposição dos filmes via *Spray* pirólise foram também definidos para o suporte em questão. Porém, novamente a falta de homogeneidade dos tamanhos e formatos dos poros do suporte causou dificuldade em atingir com qualidade morfológica desejada dos filmes. Foram obtidos filme de 40 μ m e de 70 μ m onde este último apresentou diferentes morfologias a partir de certa espessura de deposição, mostrando a limitação do crescimento do filme pela técnica sobre este suporte.

- A integração das camadas dos filme *TF-SOFC* foram obtida sobre filme do reformador, com nivelamento e alisamento da superfície. Porém o reformador não consegue resistir íntegro após deposições de filmes finos na câmara do *PLD* sobre suporte metálico.

- O percentual de cobre no filme do reformador foi definida segundo a aspectos de condutância em análise de van der Pauw em atmosferas redutoras. Para os filmes com 15% foram obtidos valores de condutância operacionais de 150 , 133 e 111 S e para 25% de 204 , 172 e 112 S para as respectivas temperaturas de 200, 500 e 600 °C sendo estes valores convenientes para utilização em técnica de integração. Baseando-se em um equilíbrio entre morfologia de obtenção dos filmes de reformador com sua respectiva condutância em temperatura e atmosfera de operação da *TF-SOFC*, os filmes obtidos com percentagem de 15 % Cu atenderam ambos os aspectos. O filme com 5 %Cu se apresentou resistivo e os filme de 35 % e 40 % apresentaram fragilidade e quebra durante análise.

7.2 QUANTO À INTEGRAÇÃO DE *TF-SOFC* SOB SUPORTE METÁLICO POROSO MULTICAMADA

7.2.1 QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DO REFORMADOR CuO-CeO₂ VIA TÉCNICA DE *SPRAY* PIRÓLISE

- O filme de reformador foi obtido com sucesso, com aderência e homogeneidade com rugosidade média de 1,48 μ m, o que representa uma redução de 60 % da rugosidade superficial do suporte. A redução da rugosidade comprova a viabilidade da técnica de *spray* pirólise como processo de otimização para a integração de filmes finos sob suporte poroso metálico multicamada.

- Os parâmetros principais de deposição dos filmes via *Spray* pirólise foram definidos para o suporte em questão. Sendo que uma espessura aproximada do filme de reformador de 700 nm foi obtida com sucesso, sem trincas e aderência ao suporte.

- Foi efetiva a integração de célula de filme fino via *PLD* sob suporte com rugosidade superficial otimizada via *spray* pirólise em um *layout* arquiteturado de multicamadas. A estrutura dos filmes depositados via *PLD* apresentou aspecto linear não sinuoso e sem apresentar rachaduras ou fissuras como pontos de fragilidade.

- Durante a avaliação eletroquímica a célula de filme fino desenvolvida apresentou curto circuito dentro do reator de análise devido difusão mássica do cobre e abertura de trincas no eletrólito.

- O comportamento do cobre ao se reduzir modifica dependendo da sua percentagem no filme do reformador, modificando o tamanho da partícula de cobre metálico e também do seu formato (quanto maior percentagem, menor são as partículas finais de cobre decorando a superfície do reformador). Outro fator que pode ser ressaltado é a abertura de canais em linha vertical no eletrólito devido ao crescimento colunar dos filmes via *PLD*, servindo de passagem para corrente elétrica e impurezas no eletrólito como difusão do cobre. Devendo assim ser avaliada mais profundamente a composição e estabilidade do reformador interno em *TF-SOFC* durante operação.

7.2.2 QUANTO À OBTENÇÃO DOS FILMES DE *BUFFER* VIA TÉCNICA DIRETA DE *PLD*

- A integração de *buffer* sob suporte metálico poroso via *PLD*, apresentou uma redução de rugosidade superficial de aproximadamente 20% ,com rugosidade média de 2,95 μm . A célula desenvolvida diretamente via *PLD* com NiO/Sc-YSZ apresentou certa influência da rugosidade ainda aparente relativa às partículas de níquel do suporte metálico multicamada.

- A avaliação eletroquímica da célula de filme fino obtida apresentou conversão energética de $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ em concentrações baixas e diluídos de combustível H_2 / N_2 (9 % de volume H_2 em N_2). Vale ressaltar também que devido à realização da mesma em combustível diluído o potencial total da célula certamente não foi expresso na sua totalidade.

- A reprodutibilidade de desenvolvimento da célula via esta metodologia foi desafiadora. Haja visto que a incorporação da camada *buffer* não foi suficiente para remover os efeitos de ondulação causados pelas partículas de níquel que se encontram alocadas de uma forma randômica superficial. Os filmes finos depositados sofrem influência replicando a superfície do suporte e apresentando ondulações.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

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

- Analisar a reforma catalítica para os reformadores desenvolvidos com etanol/metanol;
- Selecionar ou desenvolver suporte metálico para integração (multicamada) com porosidade gradual colunar, com possível porosidade final fina e controlada para o desenvolvimento de *TF-SOFC* via *PLD* ;
- Avaliar novos solventes e composições para integração de reformador via *Spray* pirólise
- Otimizar composição do reformador;
- Otimizar reator de análise de conversão energética (combustíveis e selagem a baixas temperaturas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Midilli, I. Dincer, “*Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption*”, 33, 4209-4222. (2008)
- [2] AN Conference, MW Melaina, “*Renewable N. Biogas and Fuel Cell Opportunities*”, 7; (2013).
- [3] A. Kundu, J. H. Jang, J. H. Gil, C. R. Jung, H. R. Lee, S. H. Kim et al. “*Micro-fuel cells- Current development and applications*”. Journal of Power Sources, 170(1), 67-78, (2007).
- [4] BloomEnergy. www.bloomenergy.com , (2014), (acessado 04/10/2017).
- [5] <https://www.cbinsights.com/research/renewable-energy-patents-trends-corporates/> (acessado 04/10/2017)
- [6] N. Q. Minh, “*Ceramic fuel cells*”. Journal of the American Ceramic Society, 76(3), 563-588. (1993).
- [7] A. Bieberle-Hütter, D. Beckel, U. P. Muecke, J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler “*Micro-solid oxide fuel cells as battery replacement*”. MST News, 4, 12-15. (2005).
- [8] Z. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Z. Zhan, S. A. Barnett, “*A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density*”. Nature, 435(7043), 795-798. (2005).
- [9] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, “*Recent advances in materials for fuel cells*”. Annual Review of Materials Research, 33(1), 183-213, (2003).
- [10] H. S. Noh, K. J. Yoon, B. K. Kim, H. J. Je, H. W. Lee, J. H. Lee, et al. “*Thermo-mechanical stability of multi-scale-architected thin-film-based solid oxide fuel cells assessed by thermal cycling tests*”. Journal of Power Sources, 249, 125-130, (2014).
- [11] J. H. Shim, C. C. Chao, H. Huang, F. B. Prinz, “*Atomic layer deposition of thin-film ceramic electrolytes for high-performance fuel cells*”, Journal of Materials Chemistry A, 1(41), 12695-12705, (2013).
- [12] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, “*Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes*” J. Power Sources, 194, 119–129. (2009)
- [13] S. M. Haile, “*Fuel cell materials and components*”, Acta Mater., 51, 5981–6000, (2003).
- [14] E. D. Wachsman, C. A. Marlowe, K. T. Lee, “*Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy*”, Energy Environ. Sci., 5, 5498–5509, (2012).
- [15] D. Hotza, “*Artigo Revisão: Colagem de Folhas cerâmicas*”, Cerâmica, 43, 159-166, (1997).

-
- [16] 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*”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1758-1768, (2008).
- [17] S. Hui, D. Yang, Z. Wang, S. Yick, C. Deces-Petit, W. Qu, A. Tuck, R. Maric, D. Ghosh, “*Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400–600 °C*”, *J. of Power Sources*, 167, 336–339 (2007).
- [18] A. Bieberle-Hütter, D. Beckel, A. Infortuna, U.P. Muecke, J.L.M. Rupp, Ludwig J. Gauckler, S. Rey-Mermet, P. Muralt, N.R. Bieri, N. Hotz, M.J. Stutz, D. Poulidakos, P. Heeb, P. Müller, A. Bernard, R. Gmür, and T. Hocker, “*A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement*”, *J. Power Sources*, 177, 123-130 (2008).
- [19] K. J. Kim, B. H. Park, S. J. Kim, Y. Lee, H. Bae, G. M. Choi, “*Micro solid oxide fuel cell fabricated on porous stainless steel: a new strategy for enhanced thermal cycling ability*”, *Sci. Rep.*, 6, Art.num. 22443, (2016).
- [20] Y. Lee, Y. M. Park and G. M. Choi, “*Micro-solid oxide fuel cell supported on a porous metallic Ni/stainless-steel bi-layer*”, *J. Power Sources*, 249, 79–83. (2014)
- [21] J. H. Park, S. M. Han, K. J. Yoon, H. Kim, J. Hong, B. K. Kim, J. H. Lee and J. W. Son, *J. Power Sources*, 2016, **315**, 324–330.
- [22] H. S. Noh, K. J. Yoon, B. K. Kim, H. J. Je, H. W. Lee, J. H. Lee and J. W. Son, “*Thermo-mechanical stability of multi-scale-architected thin-film-based solid oxide fuel cells assessed by thermal cycling tests*”, *J. Power Sources*, 249, 125–130, (2014).
- [23] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemensø, Å. H. Persson, S. Ramousse and M. Mogensen, “*Fuel Cells*”, **11**, 661–668, (2011).
- [24] S. M. Haile, “*Fuel cell materials and components. The Golden Jubilee Issue—Selected topics in materials science and engineering: past, present and future*”, S. Suresh. *Acta Materialia*, 51(19), 5981-6000. (2003).
- [25] Fuel cell handbook, E.G.G. Services; 7th ed. ed., U.S. Dept of Energy (2004).
- [26] C. Sun, U. Stimming, “*Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells*”, *Journal of Power Sources*, 171, 247-260, (2007).
- [27] C. M. Halmenschlager, “*Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray-pirólise*”, *Dissertação (Mestrado)*, (2009).
- [28] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, “*Materiais Cerâmicos para Células a Combustível*”, *Cerâmica*, 50, 275-290, (2004).

-
- [29] D. Stöver, H.P. Buchkremer, S. Uhlenbruck, “*Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC)*”, *Ceramics International* 30,1107-1113, (2004).
- [30] 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*” *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 1939-1946, (2012).
- [31] N. V. Dale, M. D. Mann, H. Salehfar, “*Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics*” *Journal of Power Sources*, 185, 1348-1353, (2008).
- [32] M. D. Farrington, “*Rechargeable alkaline manganese dioxide cells. A test report*”, *Journal of Power Sources*, 65, 87-92, (1997).
- [33] A. Stani, W. Taucher-Mautner, K. Kordesch, J. Daniel-Ivad, “*Development of flat plate rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc cells*”, *Journal of Power Sources* 153, 405-412, (2006).
- [34] C. Wannek, I. Konradi, J. Mergel, W. Lehnert, “*Redistribution of phosphoric acid in membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells*”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9479-9485, (2009).
- [35] 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*”, *Fuel*, 94, 401-408, (2012).
- [36] 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*”, *Journal of Power Sources*, 153, 61-67, (2006).
- [37] 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*”, *Journal of Power Sources*, 230, 282-289, (2013).
- [38] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora, “*Application of solid oxide fuel cell technology for power generation -A review*” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 430-442, (2013).
- [39] S. P. S. Badwal, K. Foger, “*Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review*”, *Ceramics International*, 22, 257-265, (1996).
- [40] N. Q. Minh, “*Ceramic fuel cells*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3), 563-588. (1993).
- [41] X. Zhang, S. H. Chan, G. Li, H.K. Hob, J. Li, Z. Feng, “*A review of integration strategies for solid oxide fuel cells*” *Journal of Power Sources*, 195, 685-702, (2010).

-
- [42] S. C. Singhal, K. Kendall, “*High temperature solid oxide fuel Cells: Fundamentals, design, and applications*”. Elsevier Advanced Technology, Livro (2003).
- [43] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, “*Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering*”, Inc. New York 45, (1996).
- [44] S. C. Singhal, K. Kendall, “*High temperature solid oxide fuel Cells: Fundamentals, design, and applications*”. Elsevier Advanced Technology, Livro (2003).
- [45] J. Maier, “*Physical chemistry of ionic materials: Ions and electrons in solids*”. Livro (2004).
- [46] M. Mogensen, “*Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*”. Solid State Ionics, 129(1-4), 63-94, (2000).
- [47] H. Huang, M. Nakamura, P. Su, R. Fasching, Y. Saito, F. B. Prinz, “*High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation*”. Journal of the Electrochemical Society, 154(1), B20-B24, (2007).
- [48] K. Kerman, B. K. Lai, S. Ramanathan, “*Free standing oxide alloy electrolytes for low temperature thin film solid oxide fuel cells*”, Journal of Power Sources, 202, 120-125, (2012).
- [49] J. H. Nam, D. H. Jeon, “*A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells*”. Electrochimica Acta, 51(17), 3446-3460, (2006).
- [50] S. C. Singhal, K. Kendall, “*High temperature solid oxide fuel Cells: Fundamentals, design, and applications*”. Elsevier Advanced Technology, Livro, (2003).
- [51] C. C. Chao, C. M. Hsu, Y. Cui, F. B. Prinz, “*Improved Solid Oxide Fuel Cell Performance with Nanostructured Electrolytes*” ACS Nano, 5 (7), 5692–5696, (2011).
- [52] A. Bieberle-Hütter, D. Beckel, A. Infortuna, U. P. Muecke, J. L.M. Rupp, Ludwig J. Gauckler, S. Rey-Mermet, P. Mural, N. R. Bieri, N. Hotz, M. J. Stutz, D. Poulikakos, P. Heeb, P. Müller, A. Bernard, R. Gmür, T. Hocker, “*A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement*”, J. Power Sources, 177, 123-130, (2008).
- [53] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, and L.J. Gauckler, “*Thin films for micro solid oxide fuel cells*”, J. Power Sources, 173, 325-345, (2007).
- [54] J. An, Y. Kim, J. Park, T. Gur, and F. Prinz, “*Three-dimensional nanostructured bilayer solid oxide fuel cell with 1,3W/cm² at 450 C*”. Nanoletters Am. Chem. Soc., 13 (9), 4551–4555, (2013).
- [55] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, “*Advanced anodes for high-temperature fuel cells*”, Nat. Mater., 3, 1,7 (2004).

-
- [56] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, “*Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*”, *Nature*, 404, 265, (2000).
- [57] E. N. Armstrong, J. Park, N. Q. Minh, “*High-Performance Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells*”, *Electrochem. Solid State Lett.* 15, B75, (2012).
- [58] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, L.J. Gauckler, “*Review on microfabricated micro solid oxide fuel cell membranes*”; *Journal of Power Sources* 194, 119-129, (2009).
- [59] M. J. Madou, “*Fundamentals of micro fabrication*”, CRC Press, (1997).
- [60] J. S. Ahn, S. Omar, H. Yoon, J. C. Nino, E. D. Wachsman, “*Performance of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cell Using Novel Ceria Electrolyte*”. *J. Power Sources*, 195, 2131–2135, (2010).
- [61] S. De Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, “*Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cell Based on YSZ Thin-Film Electrolyte*”. *J. Electrochem. Soc.*, 144, L35–L37,(1997).
- [62] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler, “*Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells*”. *Solid State Ionics*, 131, 79–96, (2000).
- [63] C. D. Baertsch, K. F. Jensen, J. L. Hertz, H. L. Tuller, S. T. Vengallatore, S. M. Spearing, M. A. Schmidt, “*Fabrication and Structural Characterization of Self-Supporting Electrolyte Membranes for a Micro Solid-Oxide Fuel Cell*”. *J. Mater. Res.*, 19, 2604–2615, (2004).
- [64] A. Negishi, K. Nozaki, T. Ozawa, “*Thin-Film Technology for Solid Electrolyte Fuel Cells by the RF Sputtering Technique*”. *Solid State Ionics*, 3, 443–446, (1981).
- [65] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, “*Recent advances in materials for fuel cells*”. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 183-213, (2003).
- [66] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U. P. Muecke, M. Prestat, et al. “*Thin films for micro solid oxide fuel cells*”. *Journal of Power Sources*, 173(1), 325-345, (2007).
- [67] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler, “*Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*”. *Solid State Ionics*, 131(1-2), 79-96. (2000).
- [68] A. Infortuna, A. S. Harvey, L. J. Gauckler, “*Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition*”. *Advanced Functional Materials*, 18(1), 127-135. (2008).
- [69] P. C. Su, C. C. Chao, J. H. Shim, R. Fasching, F. B. Prinz, “*Solid oxide fuel cell with corrugated thin film electrolyte*”. *Nano Letters*, 8(8), 2289-2292. (2008).
- [70] PVD - Products.<http://www.pvdproducts.com/pulsed-laser-deposition-systems/rd-andpilot-production-tools> (2014).

-
- [71] J. Yoon, R. Araujo, N. Grunbaum, L. Baqué, A. Serquis, A. Caneiro, et al. “*Nanostructured cathode thin films with vertically-aligned nanopores for thin film SOFC and their characteristics*”. Applied Surface Science, 254(1), 266-269. (2007).
- [72] H. Tuller, “*Ionic conduction in nanocrystalline materials*”. Solid State Ionics, 131(1-2), 143-157. (2000).
- [73] R. Knibbe, J. Hjelm, M. Menon, N. Pryds, M. Søgaard, H. J. Wang, et al. “*Cathode/electrolyte interfaces with CGO barrier layers in SOFC*”. Journal of the American Ceramic Society, 93(9), 2877-2883. (2010).
- [74] H. Galinski, T. Ryll, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, L. J. Gauckler “*Agglomeration of Pt thin films on dielectric substrates. Physical Review*”, 25, (2010).
- [75] U. P. Muecke, D. Beckel, A. Bernard, A. Bieberle-Hütter, S. Graf, A. Infortuna, et al. “*Micro solid oxide fuel cells on glass ceramic substrates*”. Advanced Functional Materials, 18(20), 3158-3168. (2008).
- [76] E. Mutoro, S. Günther, B. Luerßen, I. Valov, J. Janek, “*Electrode activation and degradation: morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarization*”. Solid State Ionics, 179(33-34), 1835-1848. (2008).
- [77] T. Ryll, H. Galinski, L. Schlagenhauf, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, et al. “*Microscopic and Nanoscopic three-phase-boundaries of platinum thin-film electrodes on YSZ electrolyte*”. Advanced Functional Materials, 21(3), 565-572. (2011).
- [78] K. Kerman, B. K. Lai, S. Ramanathan, “*Nanoscale compositionally graded thin-film electrolyte membranes for low-temperature solid oxide fuel cells*”. Advanced Energy Materials, 2(6), 656-661. (2012).
- [79] Shim, J. H., Park, J. S., An, J., Gür, T. M., Kang, S., & Prinz, F. B. “*Intermediate temperature ceramic fuel cells with thin film yttrium-doped barium zirconate electrolytes*”. Chemistry of Materials, 21(14), 3290-3296. (2009).
- [80] J. H. Shim, T. M. Gür, F. B. Prinz, “*Proton conduction in thin film yttrium-doped barium zirconate*”. Applied Physics Letters, 92(25), (2008).
- [81] M. Sillassen, P. Eklund, M. Sridharan, N. Pryds, N. Bonanos, J. Bottiger, “*Ionic conductivity and thermal stability of magnetron-sputtered nanocrystalline yttria-stabilized zirconia*”. Journal of Applied Physics, 105(10), (2009).
- [82] M. Tsuchiya, B. K. Lai, S. Ramanathan, “*Scalable nanostructured membranes for solid-oxide fuel cells*”. Nature Nanotechnology, 6(5), 282-286. (2011).
- [83] U. P. Muecke, D. Beckel, A. Bernard, A. Bieberle-Hütter, S. Graf, A. Infortuna, et al. “*Micro solid oxide fuel cells on glass ceramic substrates*”. Advanced Functional Materials, 18(20), 3158-3168. (2008).

-
- [84] H. S. Noh, K. J. Yoon, B. K. Kim, H. J. Je, H. W. Lee, J. H. Lee, et al. “*Thermo-mechanical stability of multi-scale-architected thin-film-based solid oxide fuel cells assessed by thermal cycling tests*”. *Journal of Power Sources*, 249, 125-130, (2014).
- [85] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, “*Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes*”. *Journal of Power Sources*, 194(1), 119-129. (2009).
- [86] M.C. Tucker, “*Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: review*”, *Journal of Power Sources*, 195, 4570-4582. (2010).
- [87] W.A. Bryant, “*The fundamentals of chemical vapour deposition*”, *Journal of Materials Science*, 12, 1285-1306. (1977).
- [88] R. Arès, S. P. Watkins, P. Yeo, G. A. Horley, P. O’Brien, A. C. Jones, “*Growth Mechanisms in atomic layer epitaxy of GaAs*” *Journal of Applied Physics*, 83, 3390-3397. (1998).
- [89] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, “*TiO₂ thin films by novel sol-gel processing for gas sensor applications*”, *Sensor and Actuators B*, 68, 189-196. (2000).
- [90] 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*”, *Thin Solid Films*, 516, 8564-8568. (2008).
- [91] 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*” *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 521-524. (2003).
- [92] 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*” *Journal of Power Sources*, 179, 734-738. (2008).
- [93] D. Perednis, “*Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*” Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich. (2003).
- [94] A. R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tijburg, H. X. Willems, “*Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons*” *Philips Journal of Research*, 50, 365-373. (1996).
- [95] W. Yoon, K. Y. Chung, K. Nam, K. Kim, “*Characterization of LiMn₂O₄-coated LiCoO₂ film electrode prepared by electrostatic spray deposition*”, *Journal of Power Sources*, 163, 207-210. (2006).
- [96] K. D. Kihm, N. Chigier, “*Effect of shock waves on liquid atomization of a two-dimensional airblast atomizer*” *Atomization and Sprays*, 1, 113-136. (1991).

-
- [97] C. H. Chen, K. N. Varhaug, J. Schonman, "Coatings yttria-stabilized-zirconia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GDC) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique" *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4(3), 189-194, (1996).
- [98] H. Ruiz, H. Vesteghem, A. R. Giampaolo, J. Lira, "Zirconia coatings by spray pyrolysis" *Surface and Coatings Technology*, 89 (1-2), 77-81. (1997)
- [99] M. Ohring, "Materials Science and Thin Films: deposition & structure", 2 Ed, Unites State of American: Academic Press, (2001).
- [100] Site:DTU [http://www.fotonik.dtu.dk/english/Research/Light-sources-andindustrial-sensors/Micro/Research/Solar-Cells/Pulsed-Laser-Deposition\(1\)](http://www.fotonik.dtu.dk/english/Research/Light-sources-andindustrial-sensors/Micro/Research/Solar-Cells/Pulsed-Laser-Deposition(1)), Data de acesso (02.11.2016).
- [101] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca. "Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂". *J Catal*; 309: 460-7. (2014).
- [102] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production". *Renewable Sustainable Energy Rev*; 11: 401-25. (2007).
- [103] G. Nahar, V. Dupont, "Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria-zirconia supported catalysts: review". *Renewable Sustainable Energy Rev*; 32: 777-96. (2014).
- [104] J. Xuan, M. K. J. Leung, D. Y. C. Leung, M. Ni, "A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems". *Renewable Sustainable Energy Rev*; 13:1301-13. (2009).
- [105] B. L. Augusto, L. O. Costa, F. B. Noronha, R. C. Colman, L. V. Mattos. "Ethanol reforming over Ni/CeGd catalysts with low Ni content". *Int J Hydrogen Energy*; 37, 12258-70. (2012).
- [106] W. Cai, F. Wang, C. Daniel, A. C. van Veen, Y. Schuurman, C. Descorme, *et al.* "Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: a structure sensitivity analysis". *J Catal*; 286:137-52. (2012)
- [107] S. J. Han, Y. J. Bang, J. Yoo, S. Park, K. H. Kang, J. H. Choi, J. H. Song, I. K. Song. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Pt₁23-assisted mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts". *Int J Hydrogen Energy*; 39: 10445-53. (2014).
- [108] V. Palma, E. Palo, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iaquaniello, "Catalytic activity of CeO₂ supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts in the low temperature bioethanol steam reforming". *Chem Eng Trans*; 25: 947-52. (2011).
- [109] E. B. Pereira, P. R. Piscina, S. Marti, N. Homs, "H₂ production by oxidative steam reforming of ethanol over K promoted Co-Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts", *Energy Environ Sci*; 3: 487-93. (2010).

-
- [110] Z. He, M. Yang, X. Q. Wang, Z. Zhao, A. J. Duan. “*Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming*”, Catal. Today; 194, 2–8, (2012).
- [111] H. Shinjoh H, M. Hatanaka M, Y. Nagai Y, T. Tanabe, T, N. Takahashi N, T. Yoshida T, Y. Miyake, Y. “*Suppression of noble metal sintering based on the support anchoring effect and its application in automotive three-way catalysis.*”, Top Catal 2009;52, :1967–1971. (2009).
- [112] D. Trimm, Z.H. Onsan, “*Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles*”, Catal. Rev.-Sci. Eng., 43, 31. (2001)
- [113] K. Jahnisch, V. Hessel, H. Lowe, M. Baerns, “*Chemistry in Microstructured Reactors*” Angew. Chem. Int.Ed. 43, 406. (2004)
- [114] G. Kolb, V. Cominos, K. Drese, V. Hessel, C. Hofman, H. Lo`we, O. Wo` rz, R. Zapf, “*A novel catalyst testing microreactor for heterogeneous gas phase reactions*” in: Proceedings of the Sixth International Conference on Microreaction Technology, IMRET 6, 61-69, (2002)
- [115] H. Gnaser, W. Bock, E. Rowlett, Y. Men, C. Ziegler, R. Zapf, V. Hessel, “*Secondary-ion mass spectrometry (SIMS) analysis of catalyst coatings used in microreactors*”, Nucl. Instrum. Meth. B 219-220, 880. (2004)
- [116] (a) W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, “*Total Oxidation of Carbon Monoxides and Methane over Transition Metal-Fluorite Oxide Composite*”, Catalysts J. Catal. , 153, 304; (1995). (b)W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. ,153 ,317, (1995)
- [118] C. Padeste, N. Cant, D.L. Trimm, “*Thermal decomposition of pure and rhodium impregnated cerium (III) carbonate hydrate in different atmospheres*”, Catal. Lett. 24, 95. (1994)
- [119] (a) G.S. Zafiris, R.J. Gorte, “*Evidence for a Second CO Oxidation Mechanism on Rh/Ceria*” J. Catal. 139, 561; (b) G.S. Zafiris, R.J. Gorte, J. Catal. 143, 86, (1993).
- [120] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemensø, Å. Persson, K. Brodersen, A. K. Srivastava, H. L. Frandsen, M. Lundberg, S. Ramousse and M. Mogensen,” *Development of Planar Metal Supported SOFC with Novel Cermet Anode*”, ECS Transactions, 25, 701-710 (2009).
- [121] S. Linderoth, “*Solid oxide cell R&D at Risø National Laboratory—and its transfer to technology*”, J Electroceram., 22, 61–66 (2009).
- [122] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemensø, S. Ramousse, A. Kromp, A. Leonide, A. Weber, “*Manufacturing and characterization of metal-supported*”, Journal of Power Sources, 196, 7117–7125, (2011).
- [123] Y. B. Matusa, L. C. De Jongheb, C. P. Jacobsonb , S. J. Viscob, “*Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling*”, Solid State Ionics, 176, 443 – 449, (2005).
- [124] K. Oh , E. Lee, J. S. Bae, M Joon Jang1 , R. Poss , B. Kieback , G. Walther , B. Kloeden, “*Large scale production and applications of alloy metal foam*”, fonte: <http://www.alantum.com/>.

-
- [125] S. Sanna, V. Esposito, J. W. Andreasen, J. Hjelm, W. Zhang, T. Kasama, S. B. Simonsen, M. Christensen, S. Linderoth, N. Pryds, “*Enhancement of the chemical stability in confined δ - Bi_2O_3 .*” *Nat. Mater.*, 14, 500–504. (2015)
- [126] I. Garbayo, V. Esposito, S. Sanna, A. Morata, D. Pla, L. Fonseca, N. Sabaté, A. Tarancón, “*Porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin film cathodes for large area micro solid oxide fuel cell power generators*” *J. Power Sources*, 248, 1042–1049. (2014).
- [127] R. Prasad, G. Rattan, “*Preparation Methods and Applications of CuO-CeO₂ Catalysts: A Short Review*”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 5 (1), 7-30(2010).
- [128] D.Govindarajan ,C.K.Nithya , “*Structural and Optical properties of Cerium oxide thin films prepared by Spray Pyrolysis technique*” *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 12, (2014)
- [129] C. R. Dhas, D. Alexander, A. J. Christy, K. Jeyadheepan, A. M. E. Raj, C. S. Raja, “*Preparation and Characterization of CuO Thin Films prepared by Spray Pyrolysis Technique for Ethanol Gas Sensing Application*”, *Asian Journal of Applied Science* , 7(8),671-684, (2014).
- [130] N Piperis, “*Vacuum heat treatment and brazing of metallic materials*”, Pergamon Press Ltd/Printed in Great Britain, volume 22, 9, (1972).
- [131] S. Y. Lee, N. Mettlach, N. Nguyen, Y.M. Sun, J. M. White, “*Copper oxide reduction through vacuum annealing*”, *Applied Surface Science*,206,102-109,(2003).
- [132] J. L. G. Fierro, J. Soria, “*Induced Changes in Ceria by Thermal Treatments under Vacuum or Hydrogen*”, *journal of Solid State Chemistry* 66, 154-162, (1987).
- [133] X. Han, Y. Yu, H. He, J. Zhao, “*Low CO content hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over CuO-CeO₂ catalysts at low-temperature*” *Journal of Energy Chemistry*, 22,861–868 (2013)
- [134] Z. Jiao, N. Shikazono, “*Simulation of the reduction process of solid oxide fuel cell composite anode based on phase field method*”, *Journal of Power Sources*, 305, 10-16, (2016)
- [135] M. C. Tucker, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, S. J. Visco, “*Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes*”, *Journal of Power Sources*, 171, 477–482 (2007)
- [136] Y. B. Matusa, L. C. De Jongheb, C. P. Jacobsonb , S. J. Visco, “*Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling*”, *Solid State Ionics*,176, 443 – 449, (2005).
- [137] Y. Lee, Y. M. Park, G. M. Choi, “*Micro-solid oxide fuel cell supported on a porous metallic Ni/stainless-steel bi-layer*”, *Journal of Power Sources*, 249, 79-83, (2014)
- [138] X. Ye, S.R. Wang, Q. Hu, J.Y. Chen, T.L. Wen, Z.Y. Wen, “*Improvement of Cu–CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels*”, *Solid State Ionics* 180 ,276–281, (2009).

-
- [139] K. J. Kim, B. H. Park, S. J. Kim, Y. Lee, H. Bae, G. M. Choi, “*Micro solid oxide fuel cell fabricated on porous stainless steel: a new strategy for enhanced thermal cycling ability*” *Scientific Reports*, 1,6, 22443(2016).
- [140] A. M. Dayaghi, K. J. Kim, S. Kim, Juahn Park, S. J. Kim, B. H. Park, G. Man Choi, “*Stainless steel-supported solid oxide fuel cell with La_{0.2}Sr_{0.8}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O₃ d/yttria-stabilized zirconia composite anode*”, *Journal of Power Sources*, 324, 288-293 (2016).
- [141] V. A. Rojek-Wockner, A. K. Opitz, M. Brandner, J. Math, M. Bram, “*A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells*”, *Journal of Power Sources*, 328, 65-74 (2016)
- [142] T. Klemensø, J. Nielsen, P. Blennow, Å. H. Persson, T. Stegk, B. H. Christensen, S. Sønderby, “*High performance metal-supported solid oxide fuel cells with Gd-doped ceria barrier layers*”, *Journal of Power Sources*, 196, 9459–9466,(2011).
- [143] S. Molin, M. Gazda, P. Jasinski, “*High temperature oxidation of porous alloys for solid oxide fuel cell applications*”, *Solid State Ionics* 181, 1214–1220, (2010).
- [144] H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa, “*Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria*”, *Solid State Ionics* 132, 227–233,(2000).
- [145] D. E. P. Vanpoucke, P. Bultinck, S. Cottenier, V. V. Speybroeck, I. V. Driesschea, “*Aliovalent doping of CeO₂: DFT study of oxidation state and vacancy effects*”, *J. Mater. Chem. A*, 2, 13723–13737, (2014).
- [146] H. S. Noh, H. Lee, B. K. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee and J. W. Son, “*Microstructural factors of electrodes affecting the performance of anode-supported thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte (~1 μm) solid oxide fuel cells*” *J. Power Sources*, 196, 7169 –7174. (2011)
- [147] C. W. Kwon, J. W. Son, J. H. Lee, H. M. Kim, H. W. Lee and K. B. Kim, “*High-Performance Micro-Solid Oxide Fuel Cells Fabricated on Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Templates*” *Adv. Funct. Mater.*, 21, 1154–1159. (2011)
- [148] D. H. Myung, J. Hong, K. Yoon, B. K. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee and J. W. Son, “*The effect of an ultra-thin zirconia blocking layer on the performance of a 1-μm-thick gadolinia-doped ceria electrolyte solid-oxide fuel cell*” *J. Power Sources*, 206, 91–96. (2012)
- [149] Y. Lee, G. M. Choi, “*Acceptor-doped ceria deposited on a porous Ni film as a possible micro-SOFC electrolyte*”, *J Electroceram* 31:238–244, (2013).
- [150] K. J. Kim, B. H. Park, S. J. Kim, Y. Lee, H. Bae and G. M. Choi, “*Micro solid oxide fuel cell fabricated on porous stainless steel: a new strategy for enhanced thermal cycling ability*” *Sci. Rep.*, 6, 22443, (2016)
- [151] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, “*Recent advances in materials for fuel cells*”. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 183-213, (2003).

-
- [152] S.D. Nobrega , F.C. Fonseca, P. Gelinb , F.B. Noronhac , S. Georgesd , M.C. Steild, “ Gradual internal reforming of ethanol in solid oxide fuel cells”, *Energy Procedia* 28, 28 – 36, (2012).
- [153] K. Kerman, B. K. Lai, S. Ramanathan, “*Pt/Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}/Pt thin film solid oxide fuel cells: Electrode microstructure and stability considerations*”. *J. Power Sources* 196, 2608–2614 (2011).
- [154] S. Ji et al. “*Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells with a nanothin protective layer by atomic layer deposition*”. *Nanoscale Res. Lett.* 8, 48, (2013).
- [155] C.W. Kwon et al. “*The thermomechanical stability of micro-solid oxide fuel cells fabricated on anodized aluminum oxide membranes*”. *J. Power Sources* 210, 178–183, and (2012).