

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M

MATIAS DE ANGELIS KORB

REVESTIMENTO PROTETOR CERÂMICO E CÁTODO
DEPOSITADOS POR *SPRAY* PIRÓLISE SOBRE AÇO INOXIDÁVEL

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2020

MATIAS DE ANGELIS KORB

**REVESTIMENTO PROTETOR CERÂMICO E CÁTODO DEPOSITADOS POR
SPRAY PIRÓLISE SOBRE AÇO INOXIDÁVEL**

**Tese submetida ao Programa de Pós –
Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito parcial para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia.**

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre

2020

MATIAS DE ANGELIS KORB

**REVESTIMENTO PROTETOR CERÂMICO E CÁTODO DEPOSITADOS POR
SPRAY PIRÓLISE SOBRE AÇO INOXIDÁVEL**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e avaliada pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

BANCA EXAMINADORA

Dr. Diego Pereira Tarragó – Fundação PROAMB

Dra. Cibele Melo Halmenschlager – University of Alberta

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Caroline Antunes Corrêa, pelo carinho e amor, e por ter estado ao meu lado em todos os momentos apoiando e incentivando para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Ruben Korb e Margareth de Angelis Korb, pelo apoio e incentivo durante toda minha formação acadêmica.

À minha sogra, Jandira Zanchi Antunes, pelo incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, paciência e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho e pela preocupação com minha formação profissional.

À Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller pelo aprendizado, apoio e amizade.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade de realizar o meu doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa durante o doutorado.

À Profa. Dra. Sandrine Duluard e à Profa. Dra. Florence Ansart da Université de Toulouse pelo apoio nas análises de impedância eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Jorge Ribeiro Frade e ao Investigador Dr. Andrei Kavaleuski pela orientação na Universidade de Aveiro.

Ao IFSul pela concessão da licença de afastamento.

A todos os meus amigos e profissionais do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pela amizade, auxílio e contribuição neste trabalho.

RESUMO

A redução da temperatura de operação das células a combustível do tipo óxido sólido tem possibilitado a utilização de interconectores metálicos como suporte para os demais componentes. Essa configuração, utilizando suporte externo, apresenta como vantagem a utilização de uma menor quantidade de material empregada para a sua construção. Dentre as técnicas empregadas para a obtenção de componentes para as células a combustível do tipo ITSOFC (*Intermediate Temperature Solide Oxide Fuel Cell*), a técnica de *spray* pirólise se destaca por possibilitar a obtenção de materiais densos, porosos ou ainda com gradiente de porosidade. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de revestimento denso protetor à base de La, Sr e Co e deposição de cátodo a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe por *spray* pirólise sobre aço inoxidável. Foi variada a temperatura de deposição visando a aplicação como revestimento protetor e cátodo para célula a combustível ITSOFC. A utilização da técnica de *spray* pirólise apresenta como principal vantagem a utilização de temperaturas mais baixas para o processamento em relação às outras técnicas de fabricação desses componentes, evitando a oxidação severa do material metálico utilizado como suporte. Propriedades morfológicas e químicas do revestimento denso e do cátodo foram determinadas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), respectivamente. As fases apresentadas pelos filmes foram estudadas utilizando a técnica de difração de raios – X (DRX). As propriedades elétricas foram analisadas através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma faixa de temperatura de 100 °C a 800 °C. Através dos ensaios em alta temperatura foi possível verificar que o revestimento protetor cerâmico apresentou boa condutividade elétrica. Para o cátodo obtido a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe, após diferentes tratamentos térmicos foi observada a formação de fases secundárias, contudo obteve-se boa condutividade elétrica em alta temperatura.

ABSTRACT

The reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells has enabled the use of metallic interconnectors as a support for the other components. This configuration, using external support, has the advantage of using a lesser amount of material used for its construction. Among the techniques used to obtain components for ITSOFC fuel cells (Intermediate Temperature Solide Oxide Fuel Cell), the spray pyrolysis technique stands out for making it possible to obtain dense, porous or even porous gradient materials. This work aimed to obtain a protective coating based on La, Sr and Co and cathode deposition from a solution based on La, Sr, Co and Fe by spray pyrolysis on stainless steel. The deposition temperature was varied in order to be applied as a dense protective coating and cathode for the ITSOFC fuel cell. The use of the spray pyrolysis technique has as its main advantage the use of lower temperatures for processing compared to other techniques for manufacturing these components, avoiding the severe oxidation of the metallic material used as support. Morphological and chemical properties of the protective coating and the cathode were determined using the techniques of scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy X-ray spectroscopy (EDS), respectively. The phases presented by the films were studied using the X-ray diffraction technique (XRD). The electrical properties were analyzed using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique in a temperature range of 100 °C to 800 °C. Through the tests at high temperature it was possible to verify that the ceramic protective coating presented good electrical conductivity. For the film deposited based on La, Sr, Co and Fe, after different thermal treatments carried out, the formation of secondary phases was observed, however good electrical conductivity was obtained at high temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma célula a combustível [adaptado de 4].....	23
Figura 2. Desenho esquemático de uma célula a combustível do tipo SOFC [adaptado de 18], com permissão da Elsevier.	27
Figura 3. Célula a combustível SOFC com design tubular [adaptado de], com permissão da Elsevier.	28
Figura 4. Célula a combustível SOFC com design planar: a) retangular [adaptado de 20], com permissão da Elsevier b) circular [adaptado de 4].....	29
Figura 5. Configurações da célula a combustível do tipo SOFC: a) eletrólito suporte b) anodo suporte c) cátodo suporte d) substrato poroso suporte e) interconector suporte [adaptado de 19], com permissão da Elsevier.....	30
Figura 6. Desenho esquemático da célula SOEC [adaptado de 58], com permissão da Elsevier.	35
Figura 7. Diagrama de um sistema integrado SOFC-SOEC [adaptado de], com permissão da Elsevier.	36
Figura 8. Relação entre os diferentes parâmetros que afetam o desempenho do catodo [adaptada de 100], com permissão da Elsevier.	42
Figura 9. Diagrama esquemático do contorno de fase tripla do cátodo [adaptado de 96]. com permissão Springer Nature.	43
Figura 10. Estrutura ideal de perovskita [101].	45
Figura 11. Elementos químicos que podem ocupar os sítios na estrutura do tipo perovskita [adaptado de 101].....	45
Figura 12. Métodos químicos de deposição de filmes [adaptada de 133], com permissão Springer Nature.	49
Figura 13. Diagrama esquemático do equipamento do processo de <i>spray</i> -pirólise [adaptada de 133], com permissão Springer Nature.....	50
Figura 14. Descrição dos processos de deposição com o aumento da temperatura [adaptada de 133], com permissão Springer Nature.....	51
Figura 15. Equipamentos e montagem utilizados no processo de deposição por <i>spray</i> -pirólise.	55
Figura 16. Etapas para a obtenção do revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co.	57
Figura 17. Aparato utilizado para medidas elétricas através do método 1.	59

Figura 18. Imagem do sistema de medição.....	60
Figura 19. Identificação dos elementos: a) 1- tubo de alumina externo; 3a – fio termopar (Tipo B: Pt - Rh); 3b – fio de platina; 4a – fio de platina em espiral; 5 – Disco de zircônia, b) 2 - Tubo de alumina interno com passagem de fio de platina; 5 – disco de zircônia; 4b) fio de platina em forma de ponto.	60
Figura 20. Identificação dos elementos: 3a - Termopar tipo B (Pt – Rh); 4a - fio de platina em espiral; 4b - fio de platina em forma de ponto; 6 - Molas para pressionar mecanicamente a amostra ao fio de platina; 7 - Conector para medida de impedância e termopar.....	61
Figura 21. Imagem obtida por MEV da superfície do revestimento protetor cerâmico como depositado sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso.	62
Figura 22. Seção transversal do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso com o revestimento protetor.....	63
Figura 23. Difratoograma de raios X do revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co como depositado sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso.	63
Figura 24. Difratoogramas de raios X para o revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co depositados sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após o tratamento térmico à 800 °C por 2 horas ao ar.....	64
Figura 25. Distribuição elementar da seção transversal do substrato metálico de aço inoxidável ferrítico AISI 430 com revestimento protetor cerâmico após tratamento térmico a 800 °C ao ar por 2 horas: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) La, c) Fe, d) Co, e) Cr , f) Sr.....	65
Figura 26. Mapeamento em linha por EDS da interface substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso/revestimento denso protetor após oxidação por 48 horas a 800 °C.....	67
Figura 27. Difratoograma de raios X do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso revestido com $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ após ensaio de oxidação a 800°C por 96 horas ao ar.	68
Figura 28. Fluxograma para a realização da caracterização quanto à condutividade elétrica.	68
Figura 29. Análise de impedância: a) Diagrama de Nyquist à 800 °C b) Diagrama de Arrhenius.	71

Figura 30. Difratoformas de raios X para o revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co depositados sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após o tratamento térmico: a) à 600 °C por 3 horas em argônio b) à 800 °C por 2 horas em argônio.	72
Figura 31. Diagrama de Nyquist do revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após tratamento térmico a 800 °C em atmosfera de argônio por 2 horas para temperaturas entre 100 °C e 800 °C, em atmosfera de ar.	73
Figura 32. Diagrama de Nyquist do revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após tratamento térmico a 800 °C em atmosfera de argônio por 2 horas para temperaturas de 500 °C e 800 °C, em atmosfera de ar.	73
Figura 33. Diagrama de Arrhenius: resistência específica de área (ASR) em função da temperatura, com a correspondente energia de ativação.	74
Figura 34. Etapas da obtenção do cátodo a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe sobre aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso.	77
Figura 35. Etapas da obtenção do cátodo a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe sobre aço inoxidável austenítico AISI 316L poroso.	78
Figura 36. Caracterizações realizadas para o cátodo à base de La, Sr, Co e Fe obtido sobre aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso e sobre aço inoxidável austenítico AISI 316L poroso.	82
Figura 37. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cátodo à base de La, Sr, Co e Fe sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso depositado na temperatura de 350 °C.	84
Figura 38. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cátodo à base de La, Sr, Co e Fe sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso depositado na temperatura de 550 °C.	85
Figura 39. Análise composicional da superfície do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso revestida com o cátodo depositado na temperatura de 550 °C: a) imagem obtida por elétrons secundários b) Cr c) Fe d) La e) Sr f) Co.	86
Figura 40. Seção transversal do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso revestido com o cátodo obtido com a temperatura de deposição de 550 °C.	87

Figura 41. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cátodo à base de La, Sr, Co e Fe sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso depositado na temperatura de 250 °C: a) 2000x b) 3000x.	88
Figura 42. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cátodo à base de La, Sr, Co e Fe sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso depositado na temperatura de 200 °C.	88
Figura 43. Difratogramas de raios X para o cátodo à base de La, Sr, Co e Fe depositado sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após os diferentes tratamentos térmicos: a) 750 °C ao ar por 2 horas b) 850 °C em atmosfera ao ar por 2 horas c) 600 °C em atmosfera de Ar por 3 horas	89
Figura 44. Diagramas de Nyquist obtidos para o cátodo à base de La, Sr, Co e Fe depositado sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após o tratamento térmico à 750 °C por 2 horas ao ar nas temperaturas de 200, 300, 500 e 800 °C.	90
Figura 45. Diagramas de Nyquist obtidos para o cátodo à base de La, Sr, Co e Fe depositado sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após o tratamento térmico à 750 °C por 2 horas ao ar nas temperaturas de 500 °C e 800 °C.	90
Figura 46. Diagrama de Arrhenius: resistência específica de área (ASR) em função da temperatura, com a correspondente energia de ativação, para o cátodo à base de La, Sr, Co e Fe depositado sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 denso após o tratamento térmico à 750 °C por 2 horas.	91
Figura 47. Micrografias obtidas por MEV substrato metálico de aço inoxidável autêntico AISI 316L poroso a) 55x b) 330x c) 1700x.	92
Figura 48. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cátodo à base de La, Sr, Co e Fe sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 316L poroso: a) 55x b) 330x c) 1700x.	93
Figura 49. Seção transversal do cátodo depositado sobre o substrato metálico poroso (aço inoxidável autêntico AISI 316L poroso): a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem do mapeamento do elemento Cr, c) imagem do mapeamento do elemento Fe, d) imagem do mapeamento do elemento La, e) imagem do mapeamento do elemento Sr, f) imagem do mapeamento do elemento Co, g) imagem do mapeamento do elemento Ni.	94
Figura 50. Difratogramas de raios X para o cátodo à base de La, Sr, Co e Fe depositado sobre o substrato de aço inoxidável austenítico AISI 316L poroso após os	

diferentes tratamentos térmicos: a) 750 °C ao ar por 2 horas b) 850 °C ao ar por 2 horas
c) 800 °C em atmosfera de Ar por 2 horas. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos diferentes tipos de células a combustível [4, ,]... 25	25
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível [3]	26
Tabela 3. Características de cada configuração [].	31
Tabela 4. Exemplos de materiais utilizados como cátodo em células a combustível do tipo SOFC.....	46
Tabela 5. Processos e substratos utilizados para obtenção do cátodo do tipo LSCF.	48
Tabela 6. Composição química do aço (% em massa).	54
Tabela 7. Preparação do substrato para a obtenção dos revestimentos protetores.	54
Tabela 8. Reagentes utilizados para formulação da solução precursora.....	55
Tabela 9. Parâmetros utilizados no processo de deposição.	56
Tabela 10. Parâmetros utilizados para os tratamentos térmicos.	56
Tabela 11. Composição química do aço inoxidável austenítico 316L poroso (% massa).....	78
Tabela 12. Preparação dos substratos para a deposição do cátodo à base de La, Sr, Co e Fe.....	79
Tabela 13. Reagentes utilizados para a formulação da solução precursora.....	79
Tabela 14. Parâmetros utilizados no processo de deposição com a solução 1. ..	80
Tabela 15. Parâmetros utilizados no processo de deposição com a solução 2. ..	81
Tabela 16. Parâmetros utilizados para os tratamentos térmicos.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
AISI	<i>American iron and steel institute</i>
ALE	<i>Atomic layer epitaxy</i>
ASR	<i>Area-specific resistance</i>
BCY	Cerato de bário dopado com ítria
CDC	Cério dopada com cálcio
CGO	Ceria dopada com gadolínio
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i>
DEFC	<i>Direct ethanol fuel cell</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i>
ITSOFC	<i>Intermediate temperature solid oxide fuel cell</i>
LSC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio
LSGM	Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
LST	Titanato de lantânio dopado com estrôncio
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange membrane fuel cell</i>
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>
SDC	Ceria dopada com samário

SOEC	<i>Solid oxide electrolyzer cell</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
SSZ	zircônia estabilizada com escândio
TPB	<i>Triple-phase boundary</i>
YSZ	zircônica estabilizada com ítria

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus Celsius
A	ampére
Ar	argônio
Ba	Bario
Ca	Cálcio
CH ₄	metano
cm ²	centímetro quadrado
Co	cobalto
CO	monóxido de carbono
CO ₂	gás carbônico
CO ₃ ²⁻	ânion carbonato
Cu	Cobre
e ⁻	elétron
E _a	energia de ativação
eV	elétron-volt
Fe	ferro
h	hora
H ⁺	cátion hidrogênio
H ₂	gás hidrogênio
H ₂ O	água
Hz	hertz
K	Kelvin

La	Lantânio
Mg	Magnésio
min	minuto
mm	milímetro
Mn	Manganês
Ni	Niquel
O ²⁻	ânion oxigênio
OH ⁻	hidroxila
Sr	Estrôncio
V	Vanádio
V	volts
µm	micrômetro
Ω	ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1	PRODUÇÃO DE ENERGIA	22
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	22
3.2.1	Células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC)	27
3.2.1.1	<i>Componentes da célula a combustível do tipo SOFC</i>	31
3.2.2	Células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC)	34
3.2.3	Célula eletrolisadora de óxido sólido (SOEC)	34
3.3	INTERCONECTOR PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ITSOFC E SOEC.....	36
3.3.1	Aços inoxidáveis.....	38
3.4	CÁTODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC	40
3.4.1	Óxidos do tipo perovskita: estrutura e propriedades	44
3.4.2	Materiais utilizados para o cátodo.....	46
3.4.2.1	<i>LSCF</i>.....	47
3.5	SPRAY PIRÓLISE.....	48
3.5.1	Principais etapas do processo de <i>spray</i>-pirólise.....	50
3.5.2	Influência dos parâmetros de deposição	52
3.5.2.1	<i>Temperatura do substrato</i>	52
3.5.2.2	<i>Influência da solução precursora</i>.....	52
4	OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO PROTETOR CERÂMICO POR SPRAY PIRÓLISE SOBRE AÇO INOXIDÁVEL	54
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
4.1.1	Preparação do substrato.....	54
4.1.2	Deposição do revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co obtidos por <i>spray</i> pirólise	54
4.1.3	Caracterização do revestimento protetor cerâmico obtido por <i>spray</i> pirólise	57
4.1.3.1	<i>Caracterização morfológica e estrutural</i>.....	57
4.1.3.2	<i>Caracterização quanto à oxidação</i>.....	58
4.1.3.3	<i>Caracterização quanto à condutividade elétrica</i>	58
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.2.1	Caracterização morfológica e estrutural do revestimento protetor cerâmico obtido por <i>spray</i> pirólise	62

4.2.2	Caracterização quanto à oxidação do revestimento protetor cerâmico obtido por <i>spray</i> pirólise.....	66
4.2.3	Caracterização quanto à condutividade elétrica do revestimento protetor cerâmico obtido por <i>spray</i> pirólise.....	68
4.2.3.1	<i>Metodologia 1</i>	68
4.2.3.2	<i>Metodologia 2</i>	71
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	75
5	DEPOSIÇÃO DO CÁTODO POR <i>SPRAY</i> PIRÓLISE SOBRE AÇO INOXIDÁVEL	76
5.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	78
5.1.1	Preparação do substrato.....	78
5.1.2	Deposição do cátodo a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe obtidos por <i>spray</i> pirólise	79
5.1.3	Caracterização dos filmes.....	81
5.1.3.1	<i>Caracterização morfológica e estrutural</i>	82
5.1.3.2	<i>Caracterização quanto à condutividade elétrica</i>	82
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.2.1	Obtenção do cátodo a partir da solução 1.....	84
5.2.2	Obtenção do cátodo a partir da solução 2.....	87
5.2.2.1	<i>Substrato denso</i>	87
5.2.2.2	<i>Substrato poroso</i>	91
5.3	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	96
6	CONCLUSÕES	98
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
8	ARTIGOS E PATENTES	101
8.1	ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	101
8.2	PATENTES E REGISTROS.....	102
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 INTRODUÇÃO

Indicadores têm mostrado uma transição energética, a qual pode ter implicações na oferta e demanda de energia nas próximas décadas. Essa transição está ocorrendo pela inovação e por meio de redução dos custos das tecnologias renováveis. A utilização de energia renovável pode crescer de 15% em 2015 para 63% do fornecimento total de energia primária em 2050. Para o desenvolvimento sustentável é preciso investimento adicional, contudo propicia benefícios socioeconômicos, tais como, criação de empregos e benefício ambiental com impacto econômico positivo. Os veículos elétricos são um exemplo dessa transição com efeitos na forma como o transporte é organizado. A utilização da eletricidade ou de seus derivados, como o hidrogênio, deve crescer substancialmente no uso final de energia de edifícios, indústria e transporte [1]. As células a combustível são uma alternativa promissora para a produção de eletricidade devido à utilização de hidrogênio e oxigênio para gerar eletricidade, e vapor d'água como produto resultante do processo utilizado.

Diversos tipos de células a combustível estão sendo desenvolvidos e a principal diferença entre eles é o material utilizado para o eletrólito (e também suas temperaturas de operação). As células a combustível do tipo óxido sólido (*solid oxide fuel cell*, SOFC) apresentam várias características que as tornam mais atrativas em relação à maioria dos outros tipos célula. Essas células apresentam, por exemplo, maior eficiência e maior vida útil em operação [2,3].

A célula a combustível é basicamente composta por dois eletrodos (ânodo e cátodo), eletrólito e interconector. A primeira geração da célula a combustível do tipo SOFC (temperatura entre 800 e 1000 °C) utiliza o eletrólito como suporte mecânico para os demais componentes. Contudo, a fim de reduzir a temperatura de operação para uma faixa entre 600 e 800 °C tem sido proposta a utilização dos eletrodos, catodo e anodo, como suporte [4].

A redução da temperatura de operação dessas células para uma faixa entre 600 C e 800 °C tem possibilitado a utilização de aço inoxidável como interconector para a ligação entre diversas células unitárias e como suporte para os demais componentes. O aço inoxidável ferrítico apresenta menor custo, melhor resistência mecânica e condutividade elétrica em relação aos materiais cerâmicos tipicamente empregados para essa aplicação. Esta configuração, também conhecida como a terceira geração das células

a combustível do tipo óxido sólido, apresenta como vantagens a utilização de menor quantidade de material cerâmico de alto custo para a obtenção dos componentes e melhor controle das interfaces com a deposição de filmes.

A deposição do cátodo, como filme, diretamente sobre o interconector metálico apresenta como vantagem a redução de custo para a fabricação do componente, pois o material empregado para o cátodo apresenta um alto custo em relação àqueles empregados para fabricação dos outros componentes da célula. Estudos relacionados [5] têm utilizado o aço inoxidável para a deposição do cátodo utilizando diferentes materiais e técnicas. Contudo, a escolha do processo de deposição é importante quanto ao custo, à versatilidade, à simplicidade e à transferência tecnológica, o que faz a técnica de *spray* pirólise ser promissora para essa área de desenvolvimento de componentes para célula a combustível.

O material mais utilizado como cátodo nas células do tipo SOFC é a estrutura do tipo perovskita de $(La, Sr)MnO_3$ (manganita de lantânio dopada com estrôncio -LSM), contudo com a redução da temperatura, outros materiais têm sido aplicados, por exemplo, $(La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3)$, cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e com ferro- LSCF). A perovskita LSCF apresenta as seguintes vantagens frente ao LSM: possui uma alta condutividade mista (eletrônica-iônica), baixa resistência de polarização e alta atividade catalítica para a reação de oxigênio [6]. Entre as diferentes composições, $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$, a composição $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ apresenta uma condutividade eletrônica de 330 S/cm na faixa de temperatura de 600 °C a 800 °C [7] e uma resistência de polarização 0,33 Ω cm² a 600 °C [8].

As pesquisas relacionadas ao trabalho proposto têm estudado a utilização do substrato metálico poroso como suporte para os demais componentes em célula a combustível do tipo ITSOFC. A principal estruturação de montagem da célula tem sido o material metálico poroso como suporte para o eletrólito e após a deposição do cátodo. Diferentes técnicas de deposição têm sido utilizadas, tais como, deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition* – PLD) [9], *screen printing* [10], [11], *liquid precursor high velocity oxygen fuel flame* (LP-HVOF) *spraying process* [12]. Como aspecto inédito deste trabalho está a obtenção catodo diretamente sobre o suporte metálico de aço inoxidável poroso através da técnica de deposição por *spray* pirólise.

O objetivo deste estudo é a obtenção de revestimento protetor cerâmico e deposição de cátodo sobre aço inoxidável para células a combustível do tipo ITSOFC empregando a técnica de deposição por *spray* pirólise.

Motivação

A obtenção de filmes cerâmicos sobre interconector metálico para aplicação como catodo e como revestimentos protetores em células a combustível do tipo ITSOFC utilizando a técnica de *spray* pirólise apresenta como principal vantagem a utilização de temperaturas mais baixas para o processamento em relação às outras técnicas de fabricação desses componentes, evitando a oxidação severa do material metálico utilizado como suporte.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de revestimento protetor cerâmico e cátodo sobre diferentes aços inoxidáveis para aplicação em células a combustível do tipo ITSOFC, empregando a técnica de deposição por *spray* pirólise.

Os objetivos específicos são:

- Obtenção de revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co sobre aço inoxidável.

- Deposição de cátodo a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe sobre aço inoxidável.

Este trabalho será apresentado em duas etapas, obtenção de revestimento protetor cerâmico e deposição de cátodo:

- Obtenção de revestimento protetor cerâmico à base de La, Sr e Co sobre aço inoxidável através da técnica de *spray* pirólise para aplicação como interconector em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC).

- Deposição de cátodo a partir de uma solução à base de La, Sr, Co e Fe sobre aço inoxidável através da técnica de *spray* pirólise para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PRODUÇÃO DE ENERGIA

Com o aumento do consumo de energia, a consciência pública para a proteção ambiental e a existência de combustíveis fósseis, resulta em muitos trabalhos de pesquisa focados em fontes alternativas/ renováveis. Em uma economia de restrição de carbono, limitada pela diminuição de reservas de combustíveis fósseis e mudança climática, energia renovável derivada a partir de biomassa, solar, hidráulica e energia eólica tornará importante a produção de hidrogênio [13 , 14].

Os sistemas de geração em pequena escala, tais como, turbinas eólicas, células fotovoltaicas, microturbinas e células a combustível desempenham um papel importante para atender as demandas dos consumidores utilizando os conceitos de geração distribuída. Os maiores benefícios dos sistemas de geração distribuída são menores perdas ao longo da transmissão e linhas de distribuição, custo de instalação, regulação da tensão local e a capacidade de acrescentar uma pequena unidade [13].

Entre as tecnologias para conversão de energia por gerações distribuídas, as células a combustível são as que chamam mais atenção pela capacidade de fornecer calor e energia. As células a combustível são dispositivos de conversão de energia que convertem a reação química de combustíveis diretamente em energia elétrica e produzem água como subproduto. Enquanto, os motores convencionais produzem eletricidade a partir da energia química com o uso de energia mecânica intermediária, a qual resulta em uma eficiência reduzida quando comparados às células a combustível. As células a combustível combinam as melhores características de motores e baterias, semelhante aos motores, podem operar por longo período enquanto houver combustível disponível sem qualquer conversão de energia mecânica intermediária e as características similares às baterias sob condições de carga [13 , 15].

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são uma das tecnologias - chave para o futuro da economia baseada no hidrogênio. Nos últimos 20 anos, as células a combustível estão sendo aplicadas em substituição aos motores a combustão fornecendo energia em aplicações estacionárias e portáteis [3].

As células a combustível são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica, fornecendo geração de energia com alta eficiência e baixo impacto ambiental, dependendo do combustível utilizado. Evitam-se as etapas intermediárias de produção de calor e trabalho mecânico dos métodos convencionais. Contudo, diferentemente das baterias, o redutor e o oxidante nas células devem ser constantemente alimentados para permitir uma operação contínua. Algumas células a combustível operam em modo reverso, como eletrolisadores [4].

A estrutura básica de uma célula a combustível consiste de um eletrólito em contato com um anodo e um cátodo. A partir da Figura 1 é possível verificar que dependendo do íon transportado no eletrólito, a produção da água pode ocorrer tanto no eletrodo catódico como no eletrodo anódico [4].

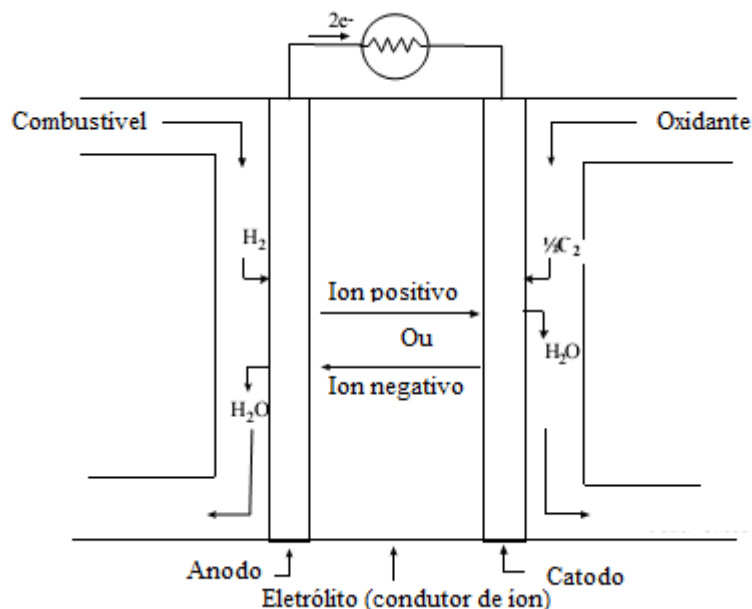


Figura 1. Esquema de uma célula a combustível [adaptado de 4].

Nesse dispositivo, o combustível é fornecido continuamente ao anodo (eletrodo negativo) e o oxidante (geralmente o oxigênio do ar) é fornecido continuamente ao cátodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica. As células a combustível são classificadas conforme suas temperaturas de operação e de acordo com a escolha do eletrólito [13, 15, 4]. Atualmente, seis tipos diferentes de células a combustível estão sendo desenvolvidos, as quais podem ser classificadas conforme sua temperatura de operação:

Células a combustível de baixa temperatura de operação:

(1) Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (*Proton Exchange membrane fuel cell - PEMFC*)

(a) Célula a combustível de etanol direto (*Direct ethanol fuel cell - DEFC*)

(b) Célula a combustível de metanol direto (*Direct methanol fuel cell - DMFC*)

(2) Célula a combustível do tipo alcalina (*Alkaline fuel cell - AFC*)

(3) Célula a combustível do tipo ácido fosfórico (*Phosphoric acid fuel cell - PAFC*)

Células a combustível de alta temperatura de operação:

(1) Célula a combustível do tipo carbonato fundido (*Molten carbonate fuel cell - MCFC*)

(2) Célula a combustível do tipo óxido sólido (*Solid oxide fuel cell -SOFC*)

Na Tabela 1 são mostradas as principais características dos tipos de células a combustível mais empregados, e a Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens de cada uma delas.

Tabela 1. Características dos diferentes tipos de células a combustível [4, 16, 17]

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polimérica hidratada	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Perovskitas Cerâmicas
Eletrodos	Carbono	Metais de transição	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Perovskita e perovskita/metal <i>cermet</i>
Catalisador	Platina	Platina	Grafite	Material do eletrodo	Material do eletrodo
Interconector	Carbono ou metal	Metal	Grafite	Aço inoxidável ou níquel	Níquel, cerâmica ou aço
Íon transportado no eletrólito	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura de operação	40-80°C	65-220°C	160-205°C	650 -700°C	600-1000°C
Combustível	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂	CH ₄ ,H ₂ ,CO	CH ₄ ,H ₂ ,CO
Oxidante	Ar (sem CO)	Ar + H ₂ O (sem CO ₂)	Ar (sem CO)	Ar+CO ₂	Ar
Eficiência	35-45%	55-60%	35-45%	45-55%	50-60%

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível [3]

	Vantagens	Desvantagens
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito Sólido e temperatura de operação baixa: montagem e manuseio menos complexos. - Eletrólito não corrosivo. - São tolerantes a CO₂. Pode utilizar ar atmosférico. - Alta tensão, corrente e densidade de potência 	<ul style="list-style-type: none"> - São sensíveis a impurezas do hidrogênio - Não são tolerantes a mais que 50 ppm de CO e tem baixa tolerância a partículas de enxofre - Precisam de unidades de umidificação dos gases reagentes, restringindo a temperatura de operação - O custo da utilização de catalisador nobre (platina) e membrana (polímero).
AFC	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa temperatura de operação - Rápido acionamento. - Alta eficiência - Sem problemas de corrosão 	<ul style="list-style-type: none"> - Intolerante a CO₂ (máximo 350 ppm) e certa intolerância ao CO: O oxidante deve ser oxigênio puro ou ar livre de CO₂ e o combustível deve ser H₂ puro - Eletrólito líquido: problemas com manuseio
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> - Tolerantes até 30% CO₂ - cogeração de calor 	<ul style="list-style-type: none"> - Máxima tolerância de 2% CO - Eletrólito líquido: problemas com corrosão e manuseio
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna do combustível - cogeração de energia a partir do calor gerado - Reações rápidas - Alta eficiência - Não precisa de catalisador nobre 	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito líquido - Intolerante a enxofre - Requer pré aquecimento antes de iniciar a operação.
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna do combustível - cogeração de energia a partir do calor gerado - Alta eficiência - Reações químicas rápidas - Eletrólito sólido - Não precisa de catalisador nobre 	<ul style="list-style-type: none"> - Problema de materiais - Expansão térmica - Sinterização - Fluência

3.2.1 Células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC)

As células do tipo SOFC têm basicamente o mesmo princípio de funcionamento que os outros tipos de células a combustível, mas com algumas diferenças. Primeiro, elas são constituídas de materiais totalmente no estado sólido. Segundo, é a sua alta temperatura de operação. As temperaturas relativamente elevadas de operação (entre 600 e 1000 °C) conferem a estas células importantes propriedades, como alta eficiência e flexibilidade de combustível. Terceiro, o estado sólido dos componentes significa que não há nenhuma restrição na configuração da célula. Uma célula a combustível do tipo óxido sólido consiste, essencialmente, de dois eletrodos porosos (cátodo e anodo) separados por um eletrólito sólido, condutor de íon oxigênio [18].

Nesse tipo de célula a combustível, o combustível é fornecido ao anodo, onde ocorre a reação de oxidação e libera elétrons para o circuito externo. O oxidante é fornecido ao cátodo, onde os elétrons do circuito externo são recebidos e ocorre a reação de redução. O fluxo de elétrons no circuito externo a partir do anodo para o cátodo produz eletricidade [19]. Nesse processo o único subproduto é a molécula de água pura (H₂O) e calor, como mostrado na Figura 2.

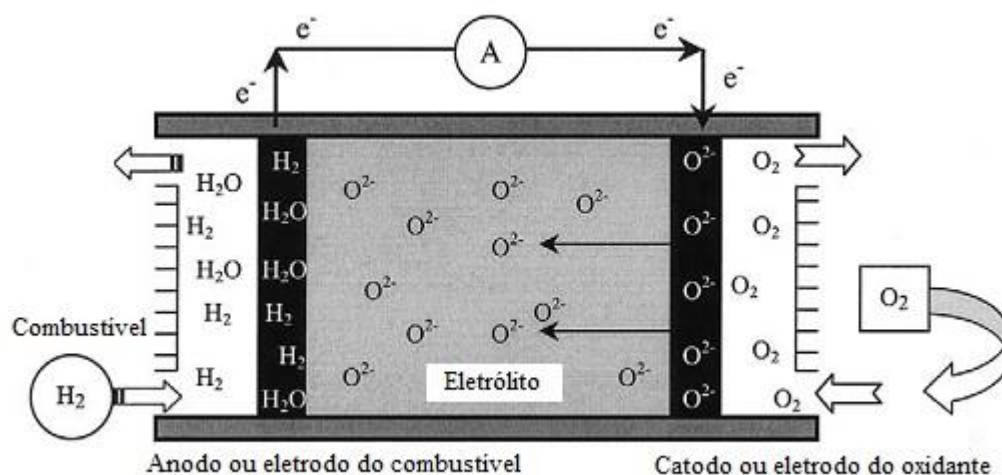


Figura 2. Desenho esquemático de uma célula a combustível do tipo SOFC [adaptado de 18], com permissão da Elsevier.

As reações ocorridas nas células do tipo SOFC são:

- No anodo: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$ (combustível contendo hidrogênio)

- No cátodo: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Uma célula a combustível do tipo SOFC pode ser configurada em diversas formas dependendo do design específico. As principais formas são do tipo tubular e planar. Cada forma resulta em caminhos distintos da corrente e requerem ou incorporam diferentes configurações. Abaixo seguem as características de cada forma [19]:

(a) Design tubular: neste design, a célula é configurada como um tubo, e o empilhamento consiste de um “embrulho” de células unitárias. O design tubular mais comum, o tubo é feito do material do cátodo (cátodo suporte) e fechado em uma extremidade. As camadas de eletrólito e anodo são formadas no lado exterior do tubo. A Figura 3 mostra a célula SOFC com design tubular.

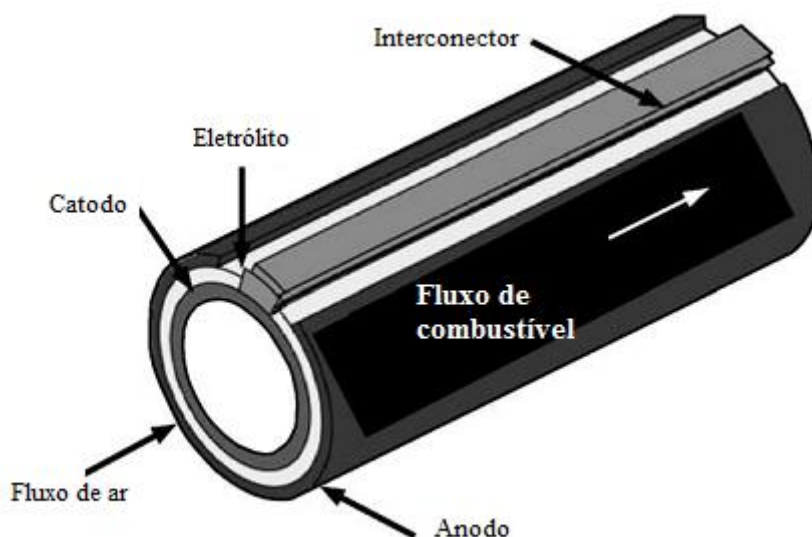


Figura 3. Célula a combustível SOFC com design tubular [adaptado de 20], com permissão da Elsevier.

(b) Design planar: neste design, a célula é configurada como placas, as quais são conectadas em séries. As formas mais comuns dessas placas são retangular ou circular. Todos os tipos de configurações (autosuporte ou suporte externo) têm sido considerados para o design planar. A Figura 4 mostra a célula SOFC com design planar.

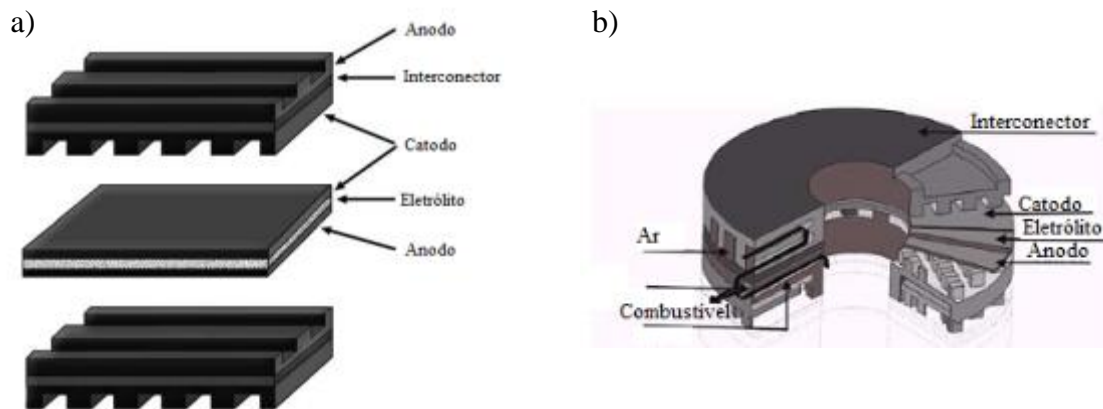


Figura 4. Célula a combustível SOFC com design planar: a) retangular [adaptado de 20], com permissão da Elsevier b) circular [adaptado de 4].

Além dessas classificações, as células do tipo SOFC podem ser classificadas em duas categorias: auto suporte e suporte externo. Na configuração de auto suporte, um dos componentes (geralmente a camada mais espessa) age como suporte estrutural da célula. Nessa configuração, as células são designadas como eletrólito suporte, anodo suporte ou cátodo suporte [19].

Para a configuração de suporte externo, a célula é configurada como finas camadas sobre o interconector ou um substrato poroso. A Figura 5 apresenta essas diferentes configurações.

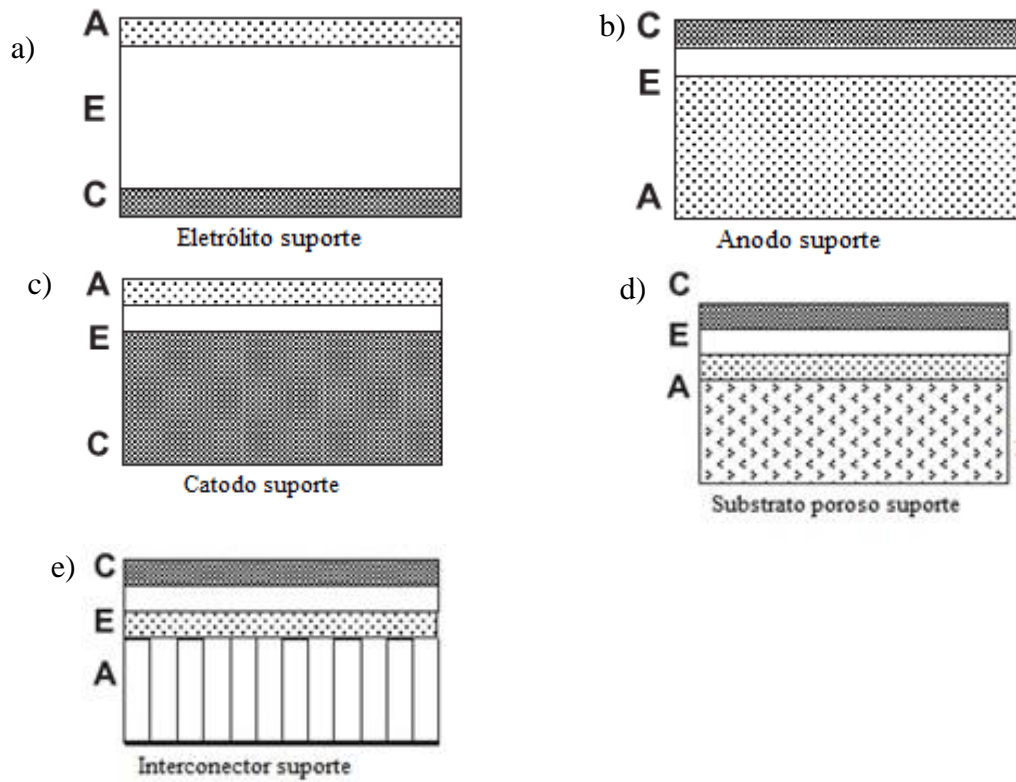


Figura 5. Configurações da célula a combustível do tipo SOFC: a) eletrólito suporte b) anodo suporte c) cátodo suporte d) substrato poroso suporte e) interconector suporte [adaptado de 19], com permissão da Elsevier.

As características de cada configuração estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Características de cada configuração [21].

Configuração	Vantagem	Desvantagem
Eletrólito suporte	<p>Suporte relativamente com boa resistência mecânica (eletrólito denso)</p> <p>Menos susceptível à falha devido à re-oxidação do anodo.</p>	<p>Maior resistência elétrica devido à baixa condutividade do eletrólito</p>
Anodo suporte	<p>Alta condutividade</p> <p>Menor temperatura de operação pela utilização de eletrólitos finos</p>	<p>Re-oxidação do anodo</p> <p>Limitação do transporte de massa devido à espessura do anodo</p>
Cátodo suporte	<p>Não há re-oxidação</p> <p>Menor temperatura de operação pela utilização de eletrólitos finos</p>	<p>Baixa condutividade</p> <p>Limitação do transporte de massa devido à espessura do cátodo</p>
Interconector suporte	<p>Componentes da célula finos para menores temperaturas de operação</p> <p>Boa resistência mecânica pela utilização de interconectores metálicos</p>	<p>Oxidação do interconector</p>
Substrato poroso	<p>Componentes da célula finos para menores temperaturas de operação</p>	<p>Complexidade devido à adição de novos materiais</p> <p>Potencial elétrico devido à porosidade.</p>

3.2.1.1 Componentes da célula a combustível do tipo SOFC

Os principais componentes das células unitárias que formam uma SOFC são: ânodo, cátodo, eletrólito, interconectores e selantes. Os materiais que constituem esses componentes são cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos, sendo necessário que os mesmos possuam um comportamento de expansão térmica compatível e compatibilidade química entre os componentes, e estabilidade em atmosfera redutora e oxidante [22].

Anodo

Os eletrodos anódicos devem ser estáveis em ambientes redutores, ser condutores eletrônicos, possuir alta atividade eletrocatalítica, ser finos o bastante para evitar perdas por transferência de massa que ocorre quando o consumo do reagente na reação eletroquímica dos eletrodos é mais rápido que sua chegada ao sítio ativo da reação durante a operação da célula a combustível, ter porosidade suficiente (20 e 40 %) para permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletródo e o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletródo e ser capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado.

Os principais materiais utilizados como anodo são: NiO/YSZ (níquel – zircônica estabilizada com ítria) [23], NiO/SSZ (níquel - zircônia estabilizada com escândia) [24], NiO/GDC (níquel – ceria dopada com gadolínia) [25], NiO/SDC (níquel – ceria dopada com samária) [26], CuO₂/ CeO₂/YSZ [27], Cu/YSZ [28], LaCrO₃ (cromita de lantânio) [29 e LST (titanato de lantânio dopado com estrôncio) [30]. Entre as técnicas de obtenção desses materiais, destacam-se: *tape casting* [31], *plasma spraying* [32], *spray* pirólise [33] e deposição química em fase vapor (CVD) [34].

Eletrólito

Os materiais de eletrólitos utilizados em SOFCs devem apresentar entre suas principais propriedades: elevada condutividade iônica não permitindo a migração de elétrons do anodo para o cátodo, estabilidade química mesmo a altas temperaturas e em atmosfera oxidante e redutora, impermeabilidade gasosa e coeficiente de expansão térmica próximo ao dos eletrodos.

Os principais materiais utilizados como eletrólito são: YSZ [35], SSZ [36], GDC [37], SDC [38], YDC [39], CDC (cério dopada com cálcio) [40], LSGM (galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio) [41], LSGMC [42], LSGMF [43], LaAlO₃ (aluminato de lantânio) [44] e BCY (cerato de bário dopado com ítria) [45]. Entre as técnicas utilizadas para a obtenção do eletrólito, destacam-se: *wet powder spraying* [46], RF *sputtering* [47], *spray* pirólise [48] e sol –gel [49].

Halmenschlager et al. [50] estudaram a influência dos parâmetros utilizando a técnica de *spray* pirólise na síntese de filmes finos de ceria dopada com gadolínio (CGO) para aplicação como eletrólito em células do tipo óxido sólido de temperatura

intermediária (ITSOFC). Foi observado que os filmes após a deposição por spray pirólise apresentavam a estrutura cristalina desejada dispensando tratamento térmico posterior. Além disso, após o aquecimento dos filmes à 900 °C por duas horas, o tamanho de cristalito não apresentou uma variação significativa. Isso indica que ajustes nos parâmetros de *spray* pirólise podem diminuir etapas do processo de obtenção dos componentes da célula a combustível.

Selantes

Os selantes são responsáveis pela vedação das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os requisitos que este componente deve atender são: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e estabilidade física e química a altas temperaturas. Os materiais mais utilizados como selantes em SOFCs são os vidros e compósitos vitrocerâmicos [22, 51].

Catodo

O eletrodo catódico deve possuir as seguintes características: alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural em atmosfera oxidante, expansão térmica compatível com o eletrólito, compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito, o interconector e selantes, com os quais o eletrodo fica em contato, porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito e, alta condutividade iônica [22, 51]. Nos itens a seguir esse componente será discutido com maiores detalhes.

Interconector

O interconector, ou placa bipolar, deve apresentar as seguintes propriedades: alta condutividade eletrônica, estabilidade em ambas atmosferas, oxidante e redutora, na temperatura de operação, baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio, para minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da célula, expansibilidade térmica próxima a do eletrólito e dos eletrodos e, ser quimicamente inerte com os eletrodos, eletrólito e ao material de contato elétrico [22, 51]

Os materiais aplicados como interconector podem ser classificados em duas categorias: materiais cerâmicos condutores (perovskita) para alta temperatura de

operação (800-1000 °C) e ligas metálicas para temperaturas de operação mais baixas (600-800 °C). Os materiais cerâmicos mais utilizados são cromitas de ítrio e lantânio dopadas com íons de metais alcalino-terrosos e com íons de metais de transição (Co, Fe, Ni, Mg, Cu, Sr, Ca e V) [22, 51]. Os materiais metálicos mais usados são ligas de níquel, ligas de cromo ou de ferro. Nos itens a seguir esse componente será discutido com maiores detalhes.

3.2.2 Células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC)

Outra forma de classificar as células a combustível do tipo SOFC consiste em separá-las como de alta temperatura ($T \geq 800$ °C) ou de temperatura intermediária (*intermediate temperature solid oxide fuel cell* – ITSOFC) ($T < 800$ °C) [52]. A alta temperatura de operação implica em custos maiores dos materiais, principalmente para o interconector [2].

A redução da temperatura de operação pode ser feita reduzindo-se a espessura do eletrólito convencional (YSZ), ou utilizando-se novos eletrólitos com melhor condutividade iônica e novos eletrodos. Os principais benefícios apresentados pela operação do dispositivo em temperaturas mais baixas são [2, 53, 54, 55, 56, 57]:

- A sinterização e a fluência são menores para os materiais da célula. Isso ajuda a manter tolerâncias geométricas e elevada área superficial de reação;
- Menor tensão térmica, pois a temperatura de operação mais baixa permite a utilização de menos material;
- Maior flexibilidade de material para temperaturas menores de operação. Por exemplo, materiais metálicos podem ser utilizados na montagem das células SOFC;
- Menor perda de calor para níveis similares de isolamento;
- Menor tempo para atingir a temperatura de funcionamento;
- O custo geral da célula a combustível é menor.

3.2.3 Célula eletrolisadora de óxido sólido (SOEC)

A célula eletrolisadora de óxido sólido realiza o processo inverso da célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC). Como na SOFC, a SOEC é constituída por

eletrólito denso condutor de íons e dois eletrodos porosos. Nessa célula, a água entra no eletrodo poroso catódico e quando aplicado potencial elétrico, as moléculas de água difundem para os sítios de reação e são dissociadas para formar gás hidrogênio e íons de oxigênio na interface cátodo-eletrólito. O gás hidrogênio produzido difunde para a superfície do cátodo, onde é coletado. Os íons de oxigênio são transportados através do eletrólito até o anodo. No anodo, os íons de oxigênio são oxidados para gás oxigênio e o oxigênio produzido é transportado através dos poros até a superfície do anodo. O princípio de funcionamento da célula SOEC é mostrado na Figura 6 [58, 59].

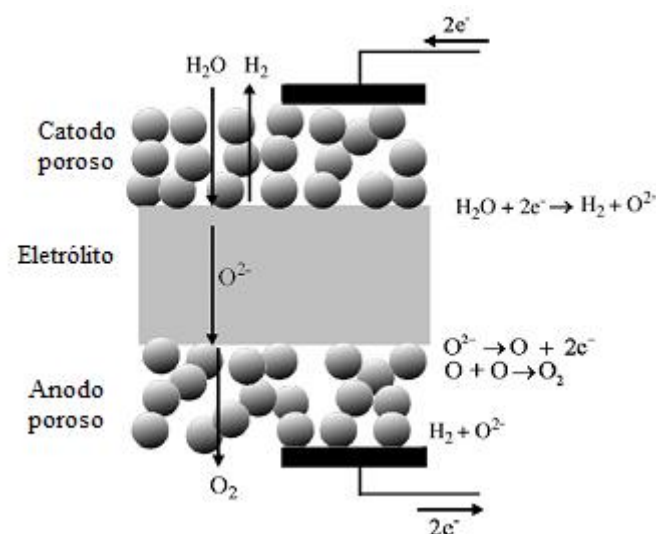
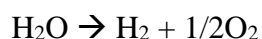
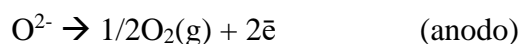
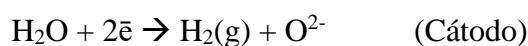


Figura 6. Desenho esquemático da célula SOEC [adaptado de 58], com permissão da Elsevier.

A reação global da eletrólise da água é:



As reações nos eletrodos cátodo e anodo são:



A célula a combustível do tipo SOFC e do tipo SOEC são colocadas em um sistema integrado, conforme a Figura 7. Nesta configuração a mistura $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ é continuamente recirculada entre o anodo da SOFC (onde o H_2 é consumido e H_2O é produzida) e o cátodo da SOEC (onde a H_2O produzida pela SOFC é convertida em H_2).

O cátodo da SOFC é alimentado com o ar. O resultado do processo é a produção de oxigênio no anodo da SOEC.

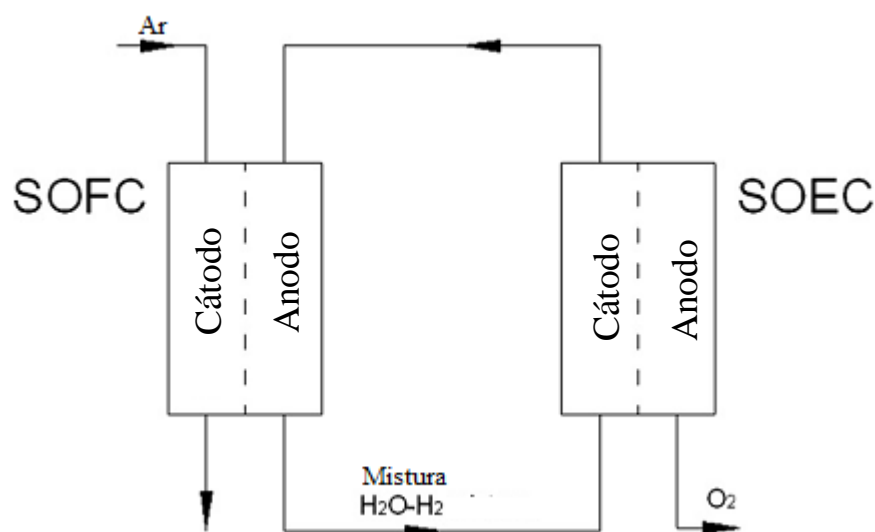


Figura 7. Diagrama de um sistema integrado SOFC-SOEC [adaptado de 60], com permissão da Elsevier.

3.3 INTERCONECTOR PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ITSOFC E SOEC

O interconector é um dos componentes essenciais para as células a combustível e a sua aplicação tem como objetivo unir o ânodo de uma célula com o cátodo da célula adjacente (para aumentar o potencial), bem como distribuir os gases na superfície do ânodo e do cátodo, agir como barreira física para evitar qualquer contato entre a atmosfera redutora e a atmosfera oxidante, e transportar a corrente elétrica entre as células individuais e ao circuito externo [2, 61]. Os critérios de aplicação dos materiais como interconector são os mais rigorosos de todos os componentes da célula a combustível e as principais características que este componente precisa atender são as seguintes [62,63,64]:

- Estabilidade química, morfológica e dimensional na temperatura de operação em ambas as atmosferas redutora e oxidante. A pressão parcial de oxigênio no lado do cátodo está aproximadamente em uma faixa de 10^{-4} a $10^{-0.7}$ atm, enquanto no lado do ânodo varia de 10^{-18} a 10^{-8} atm. Qualquer mudança dimensional na presença de atmosferas oxidantes e redutoras pode produzir tensão mecânica que pode ser suficiente para provocar trincas ou deformação, e, assim, comprometendo o desempenho da célula a combustível. A

microestrutura do interconector deve ser relativamente imune ao gradiente de potencial químico para que não haja variação de condutividade elétrica durante a operação. Transformação de fase do interconector durante a operação pode resultar em mudanças drásticas em suas propriedades;

- Alta condutividade elétrica. A resistência específica de área (*area-specific resistance*, ASR) é aceitável abaixo do valor de $0,1 \Omega\text{cm}^2$;

- Alta condutividade térmica para uma uniforme distribuição de calor na célula. Especialmente no caso da configuração planar, é desejável uma excelente condutividade térmica. Interconector com alta condutividade térmica permite que o calor gerado no cátodo seja conduzido para o anodo, onde a reação endotérmica de reforma de combustível ocorre, facilitando a reforma interna;

- Excelente impermeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio para impedir a combinação direta do oxidante e do combustível durante a operação. Um pequeno decréscimo na pressão parcial de oxigênio e de hidrogênio, resultante do vazamento dos interconectores, pode levar a um declínio no potencial de circuito aberto. Isto irá reduzir significativamente a eficiência elétrica da célula a combustível;

- Adequada resistência mecânica e resistência à fluência em temperaturas elevadas. Esta exigência é importante principalmente para a configuração do tipo planar onde o interconector atua como um suporte estrutural;

- Coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula (aproximadamente $10,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$);

- Não deve haver reação ou inter-difusão entre o interconector e os outros componentes;

- Fácil fabricação e modelagem. Os custos das matérias-primas, bem como, os processos de fabricação para o interconector devem ser os mais baixos possíveis para facilitar a comercialização.

Os materiais utilizados para aplicação como interconectores em células a combustível do tipo SOFC consistem em dois tipos: os materiais cerâmicos e as ligas metálicas resistentes à oxidação. O principal material cerâmico utilizado com alta temperatura de operação (800-1000 °C) é a cromita de lantânio (LaCrO_3), a qual apresenta

uma alta condutividade elétrica e alta resistência à degradação em atmosfera oxidante, bem como, em atmosfera redutora. Contudo, os materiais cerâmicos apresentam desvantagens, por exemplo, fragilidade mecânica, dificuldades de processamento para formas complexas e alto custo, pois representam uma parcela significativa no custo do produto em células a combustível do tipo SOFC [61, 64, 65].

Com a redução da temperatura de operação para uma faixa de 600-800°C (ITSOFC) materiais metálicos podem ser utilizados para aplicação como interconectores. As vantagens apresentadas pela utilização destes materiais em relação aos materiais cerâmicos são: menor custo, industrialização avançada, estabilidade mecânica, maior condutividade elétrica e térmica, facilidade de fabricação ainda que para geometrias complexas [62, 66, 67].

Em termos da composição química, as principais ligas resistentes à oxidação a altas temperaturas que estão sendo estudadas para aplicação como interconector nas células do tipo ITSOFC podem ser classificadas como (a) Ni-Fe e superligas de cobalto, (b) ligas a base de cromo, e (c) ligas a base de ferro e carbono contendo cromo, ou seja, aços inoxidáveis. Todas estas ligas tipicamente contêm cromo e/ou alumínio (podem também conter silício, mas é muito menos usado) para fornecer resistência à oxidação pela formação de camadas protetoras de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de óxido de alumínio (Al_2O_3), respectivamente. Geralmente, a altas temperaturas, as ligas formadoras de Al_2O_3 e SiO_2 são mais resistentes à oxidação que as ligas formadoras de Cr_2O_3 , contudo as camadas de óxido de alumínio e de óxido de silício apresentam muito menor condutividade elétrica quando comparadas com às ligas que formam Cr_2O_3 e por esta razão estas últimas ligas estão sendo mais utilizadas [66,67, 68, 69].

3.3.1 Aços inoxidáveis

Em relação às outras ligas metálicas, os aços inoxidáveis ferríticos estão sendo utilizados para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC pelos seguintes motivos [66, 67, 70, 71].

- As ligas a base de níquel têm maior resistência à oxidação em relação aos aços inoxidáveis ferríticos, contudo apresentam maiores coeficientes de expansão térmica, ou seja, podem causar a geração de tensão térmica e a fissuração da célula durante seu funcionamento devido à incompatibilidade térmica entre o interconector e os outros componentes;

- Em relação às ligas a base de cromo, os aços inoxidáveis ferríticos têm menor custo e mais fácil processamento;

- Quanto às ligas de cobalto, estas apresentam alto custo.

Os principais aços inoxidáveis ferríticos utilizados para aplicação como interconectores nas células a combustível do tipo ITSOFC são Crofer®22APU, ZMG 232 e EBRITE, com maior teor de cromo (22 wt% ou mais), e os aços de menor teor de cromo (16-20 wt%) são AISI 430, AISI 439 e AISI 441 [72,73].

Os aços inoxidáveis ferríticos formam a camada óxido de cromo (Cr_2O_3) quando expostos ao ar pela reação com os gases atmosférico e, mesmo, em atmosferas redutoras, combustível, pela reação com H_2O ou CO-CO_2 [74]. Contudo, devido ao crescimento desta camada ao longo do funcionamento do dispositivo, ainda existem desafios para a sua utilização como interconectores a temperaturas intermediárias em relação ao envenenamento de cromo no cátodo e o aumento da resistência elétrica provocados pela própria camada de óxido formada, comprometendo o desempenho da célula a combustível [54, 75, 76].

Para a aplicação do aço inoxidável ferrítico como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC é necessário modificar a sua superfície para aumentar a sua estabilidade e decrescer a resistividade elétrica. Dois métodos estão sendo estudados [77,78].

- Aumento da resistência à oxidação das ligas pela modificação da composição química;

- Aplicação de tratamentos superficiais, por exemplo, aplicação de revestimentos protetores.

Vários materiais têm sido usados como revestimento para diminuir o crescimento da camada de óxido de cromo, aumentar a condutividade, melhorar a adesão entre a camada de óxido e o metal e evitar a migração do cromo. Os principais materiais utilizados como revestimentos são: óxidos de elementos reativos [79], perovskitas condutoras [80, 81] e óxidos do tipo espinélio [82, 83, 84].

Os materiais aplicados como revestimento sobre a liga metálica devem apresentar os seguintes requisitos [85].

- Servir como uma barreira à difusão do cátion cromo (M^{n+}) para o exterior;
- Servir como uma barreira à difusão do ânion oxigênio para o interior;
- A camada de proteção deve ser mais condutora eletrônica que o óxido de cromo (Cr_2O_3) para minimizar a resistência de contato interfacial na interface cátodo/interconector.

As principais técnicas utilizadas para a obtenção dos revestimentos sobre os aços inoxidáveis são: *dip coating* [86], deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) [87], deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*, PLD) [70], plasma spray (*plasma spraying*) [88, 89], *screen printing* [90] and *slurry coating* [91], *large area filtered arc deposition* [70], *sputtering* [92] [93], *spray-pirólise* [61] e eletrodeposição [94].

3.4 CÁTODO PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC

O eletrodo catódico é onde o oxigênio puro ou do ar é reduzido a íons O^{2-} dentro de cada célula unitária. Para que esse eletrodo possa apresentar um bom desempenho é necessário que sejam atendidas as seguintes exigências [52, 95, 96, 97, 98,99].

- Alta condutividade elétrica: eletrônica preferencialmente maior que 100 S.cm^{-1} sob atmosfera oxidante) e iônica.
- Estabilidade química e estrutural durante a fabricação e a operação.
- Expansão térmica compatível com os outros componentes.
- Compatibilidade e a reatividade mínima com o eletrólito e o interconector, com os quais o eletrodo fica em contato.
- Uma porosidade entre 25 % e 40 %, e tamanho de poro de $20 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$, para facilitar o transporte do oxigênio para a interface eletrodo/eletrólito.
- Alta atividade catalítica e alta área superficial para a reação de redução do oxigênio.
- Baixo custo.

Entre os fatores que afetam o desempenho eletroquímico do cátodo estão [100]:

- Parâmetro de rede: menor parâmetro de rede significa maior condutividade elétrica e conseqüentemente uma menor resistência ôhmica.

- Estequiometria: a estequiometria afeta a condutividade elétrica e a concentração de vacâncias de oxigênio. Maior concentração de vacância de oxigênio geralmente significa uma maior condutividade iônica. A estequiometria também afeta o parâmetro de rede e a estabilidade da estrutura cristalina. Normalmente, mais átomos no sítio A significa um menor parâmetro de rede.

- Tamanho de partícula: menor tamanho de partícula significa maior contorno de fase tripla, conseqüentemente uma menor resistência à polarização.

- Deposição de cromo: a deposição de Cr aumenta a resistência à polarização através da formação de SrCrO_4 sobre LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$) e SSCF ($\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$), e BaCrO_4 sobre BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$), os quais decrescem a condutividade e a concentração de vacâncias de oxigênio. O contorno de fase tripla é bloqueado pela deposição de cromo. A estrutura SSCF é mais propensa à deposição de cromo.

- Temperatura: maior temperatura de operação significa uma ativação mais rápida do cátodo e maior deposição de cromo, conseqüentemente um aumento mais rápido da resistência à polarização.

A Figura 8 mostra a interrelação entre esses fatores.

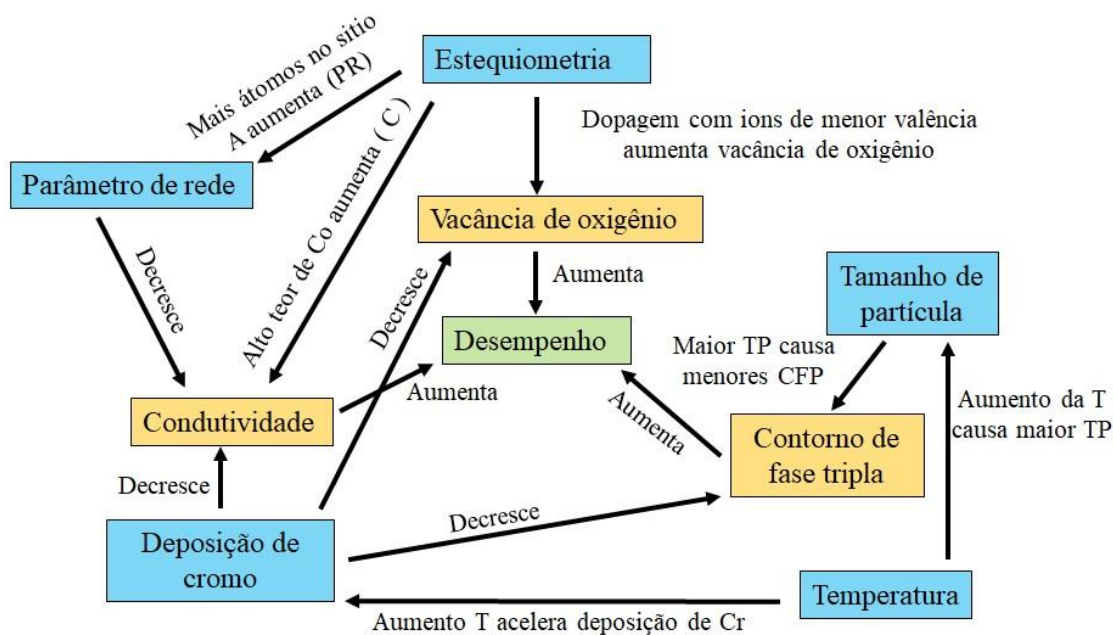


Figura 8. Relação entre os diferentes parâmetros que afetam o desempenho do cátodo [adaptada de 100], com permissão da Elsevier.

Na superfície do cátodo, no contorno de fase tripla (*Triple-phase boundary*, TPB), a redução do oxigênio pode ser descrita como:



Essa reação acontece em uma série de processos na superfície e no volume do cátodo. As reações elementares da reação global do eletrodo são as seguintes:

- (a) Redução das moléculas de O_2 envolvendo adsorção, dissociação, redução, e incorporação do anion do oxigênio na rede do material do cátodo;
- (b) Transporte do ion em direção ao eletrólito;
- (c) O ion entra na rede do eletrólito.

Entre as três reações elementares, diversas etapas podem limitar a taxa de redução do oxigênio. A etapa de redução é a maior contribuição para a resistência total da célula. A Figura 9 mostra um esquema ilustrativo da região entre o eletrólito e o cátodo onde o contorno de fase tripla existe.

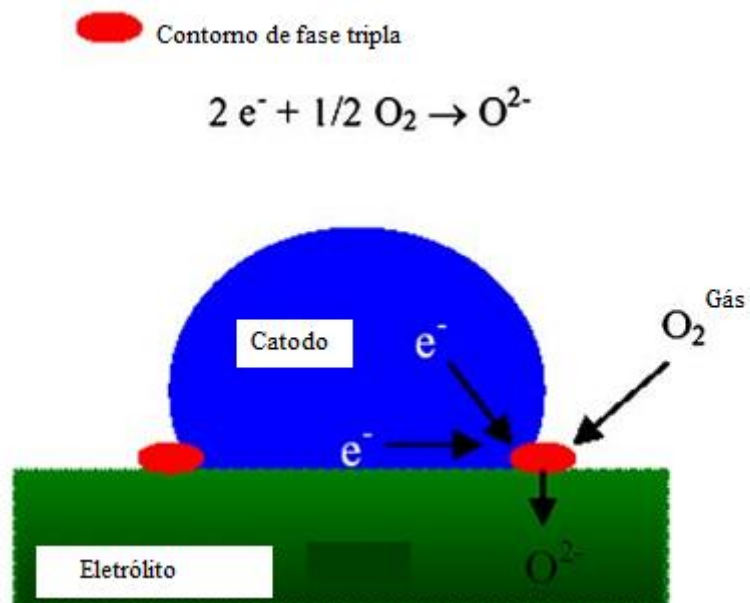


Figura 9. Diagrama esquemático do contorno de fase tripla do cátodo [adaptado de 96]. com permissão Springer Nature.

3.4.1 Óxidos do tipo perovskita: estrutura e propriedades

Os grupos de óxidos que consistem em dois ou mais cátions diferentes são chamados de óxidos complexos e mistos, e muitos tipos de estruturas que são conhecidas são diferentes daquelas de óxidos simples. A estrutura mais típica de um óxido misto consiste em dois ou mais cátions diferentes com diferentes estados de oxidação, raios iônicos número de coordenação. Essa diversidade nas estruturas resulta em diferentes propriedades quando comparado com os óxidos simples. Entre os óxidos mistos, os óxidos do tipo perovskita são conhecidos por apresentar diversas estruturas e propriedades [101].

A fórmula química típica da estrutura do tipo perovskita é ABO_3 , onde A e B são dois diferentes cátions. Essa estrutura consiste de cátions maiores e coordenação igual a 12 no sítio A e cátions menores e coordenação igual a 6 no sítio B. Esses compostos têm combinações diferentes de cátions carregados nos sítios A e B, isto é, $1 + 5$, $2 + 4$, e $3 + 3$, ou seja, apresentam uma carga total de +6. Além disso, muitos compostos ABO_3 cristalizam em estruturas polimórficas, as quais tem uma pequena distorção a partir da forma mais simétrica de uma estrutura do tipo perovskita [96, 102].

A estrutura ideal da perovskita, conforme a Figura 10, é um sistema cúbico. Embora alguns compostos tenham essa estrutura cúbica ideal, muitos óxidos têm distorções para simetria inferior, por exemplo, hexagonal ou ortorrômbico. Há vários tipos de distorções na estrutura do tipo perovskita, as quais tem grande relação com suas propriedades [101, 102].

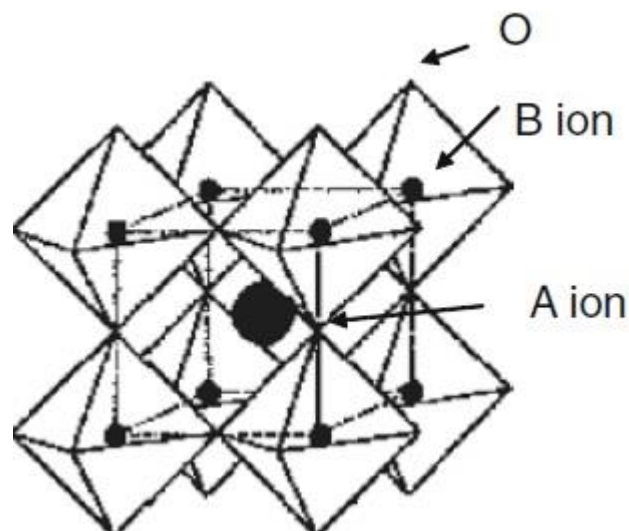


Figura 10. Estrutura ideal de perovskita [101].

A Figura 11 mostra os elementos químicos que podem ser acomodados dentro da estrutura do tipo perovskita. A estabilidade e o grupo cristalino são determinados principalmente pela razão dos raios iônicos dos cátions A e B.

IA																						0																							
1 H																						He																							
2 Li	IIA																						Ne																						
3 Na	Mg	III A	IV A	V A	VI A	VIII					IB	IIB	III B	MB	VB	VB	VIB	VI B	Ar																										
4 K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
5 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
6 Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
7 Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

○ Atomo no sitio A
◻ Atomo no sitio B

Figura 11. Elementos químicos que podem ocupar os sítios na estrutura do tipo perovskita [adaptado de 101].

Devido à variedade de estruturas e composições químicas, os óxidos do tipo perovskita exibem uma grande variedade de propriedades. Diversos óxidos do tipo perovskita exibem boa condutividade elétrica, próxima a dos metais, e condutividade iônica, bem como condutividade mista, iônica e eletrônica. A partir destas variações nas

propriedades elétricas, esses óxidos são selecionados para a composição dos componentes para as células a combustível do tipo óxido sólido. Além da condutividade apresentada, esses compostos exibem alta atividade catalítica para várias reações, por exemplo, para dissociação do oxigênio [101,103].

3.4.2 Materiais utilizados para o cátodo

A Tabela 4 apresenta os materiais mais utilizados para o cátodo em células do tipo SOFC.

Tabela 4. Exemplos de materiais utilizados como cátodo em células a combustível do tipo SOFC.

Sigla	Fórmula química	Referência
À base de lantânio		
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,8$)	[104]
LSF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,8$)	[105]
LSCF	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0,4$, $y \sim 0,2$)	[106]
LSMC	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0,4$, $y \sim 0,2$)	[107]
LCM	$\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,5$)	
LSCu	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2,5}$ ($x \sim 0,2$)	[108]
LNF	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0,4$)	[109]
LSCN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0,6$, $y \sim 0,98$)	[110]
LBC	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,4$)	[111]
LNC	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0,4$)	[112]
LNO	LaNiO_3	[113]
À base de gadolínio		
GSC	$\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,8$)	[114]
À base de estrôncio		
SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,5$)	[115]
NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,8$)	[116]
À base praseodímio		
PSM	$\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,65$)	[114]
PCM	$\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,7$)	[117]

Os materiais do tipo perovskita mais utilizados como cátodo em células a combustível do tipo SOFC, o cátion do sítio A é uma mistura de terras raras e alcalino-terrosos (tais como, La e Sr, Ca ou Ba), enquanto o cátion do sítio B é um metal de transição, tais como Mn, Fe, Co, ou Ni (ou uma mistura entre eles). A simetria octaédrica ao redor do metal de transição frequentemente promove uma estrutura de banda metálica ou semicondutora levando a uma alta condutividade eletrônica. Conforme a escolha dos cátions dos sítios A e B, um grande e estável número de vacâncias de íons de oxigênio

podem ser introduzidos nas condições de operação da célula, facilitando o transporte iônico de oxigênio [96].

Entre esses materiais, os principais estudados para aplicação como cátodo são $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC), e a mistura entre eles, por exemplo, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF). A LSM é a mais utilizada nas células de altas temperaturas (800-1000 °C) devido à compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica desse material e o coeficiente de expansão térmica do eletrólito (YSZ). Além disso, a LSM possui alta estabilidade e alta atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio em temperatura acima de 800 °C [95, 118].

Com a redução da temperatura de operação para temperaturas intermediárias (600-800 °C, ITSOFC), ocorre a diminuição da cinética das reações no eletrodo e resulta em grande resistência de polarização interfacial. A fim de reduzir a resistência de polarização do cátodo, uma favorável condutividade iônica e eletrônica, bem como, uma alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio deve ser mantida. Contudo, a perovskita LSM apresenta uma baixa atividade eletrocatalítica por isso sua aplicação em células do tipo ITSOFC é limitada. Entre os materiais mais estudados para aplicação como cátodo nas células do tipo ITSOFC estão os condutores mistos, iônico e eletrônico, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [96, 118, 119, 120, 121].

3.4.2.1 LSCF

A estrutura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ tem sido estudada como material para o cátodo devido a sua alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio e sua alta condutividade eletrônica, contudo, esta estrutura apresenta um grande coeficiente de expansão térmica. Então, para que este material seja adequado a aplicação como cátodo tem sido feita a dopagem com ferro, obtendo a estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [122]. Geralmente, a condutividade iônica, a condutividade eletrônica e a atividade catalítica são melhoradas com o aumento de “x” e o decréscimo de “y”, contudo, a compatibilidade química e o coeficiente de expansão térmica tem tendência oposta [119, 123]. O aumento da razão Co/Fe promove um crescimento de grão e uma densificação microestrutural, além disso, as propriedades de condução eletrônica e iônica são melhoradas também [124, 125].

O desempenho do cátodo tem sido melhorado pela utilização de condutores mistos, iônicos-eletrônicos, como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF), ao invés de apenas

condutor eletrônico como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM). As composições $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ exibem condutividade eletrônica na ordem ou maior que 10^2 S cm^{-1} e condutividade iônica na ordem de $10^{-2} - 1,0 \text{ S cm}^{-1}$, por isso são candidatos promissores para aplicação como cátodo para célula a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária, entre outras aplicações [124].

A capacidade do LSCF para transportar íons aumenta o sítio ativo eletroquimicamente a partir do contorno de fase tripla, do cátodo, eletrólito e a fase gasosa. Isso melhora a reação de redução de oxigênio mesmo em temperaturas mais baixas. Contudo, o LSCF reage com o eletrólito de zircônia estabilizada com itria (YSZ), o mais utilizado em células do tipo SOFC, resultando em fases secundárias isolantes. Materiais à base de cério, tais como $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO), estão sendo avaliados pela comunidade científica em geral como uma alternativa para o eletrólito YSZ, pois não reagem com o cátodo LSCF [126].

A Tabela 5 apresenta alguns métodos de obtenção do cátodo do tipo LSCF e os substratos utilizados.

Tabela 5. Processos e substratos utilizados para obtenção do cátodo do tipo LSCF.

Processo	LSCF
<i>Electrostatic spray deposition</i>	Eletrólito suporte (CGO) [127]
<i>Screen printing</i>	Anodo suporte (Ni-YSZ) [128]
<i>Electrospinning</i> [129]	Anodo suporte (Ni-GDC) [130]
<i>Spray pirólise</i>	Eletrólito suporte (YSZ) [131]

3.5 SPRAY PIRÓLISE

Filmes finos sólidos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos. Os métodos empregados para a deposição de filmes finos podem ser divididos em dois grupos baseados na natureza do processo de deposição, físico ou químico [132,133].

Os métodos físicos incluem deposição física de vapor (*physical vapour deposition*, PVD), ablação por laser, epitaxia de feixes moleculares e *sputtering*. Os

métodos químicos compreendem deposição de fase gasosa e deposição de soluções, conforme Figura 12. Os métodos de fase gasosa são deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) e epitaxia de camada atômica (*atomic layer epitaxy*, ALE), enquanto *spray*-pirólise, sol-gel, *spin-coating* e *dip-coating* são métodos que empregam soluções precursoras [133, 134].

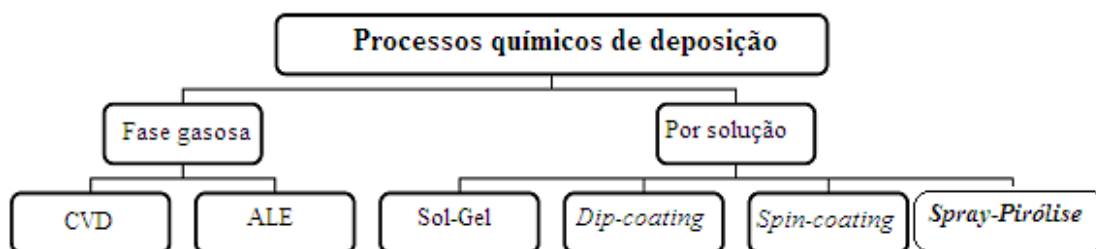


Figura 12. Métodos químicos de deposição de filmes [adaptada de 133], com permissão Springer Nature.

O método de deposição por *spray*-pirólise tem como princípio básico a atomização da solução precursora, a qual é lançada diretamente sobre um substrato aquecido onde o filme será formado, devido a uma decomposição térmica, conforme a Figura 13. É um processo utilizado para preparar filmes finos e espessos, filmes densos e porosos, revestimentos cerâmicos, e para produção de pó. Diferente das outras técnicas de deposição, esta técnica é considerada simples, de baixo custo relativo (especialmente em relação ao custo do equipamento) e de fácil preparação de filmes de qualquer composição [133, 135]. Na área das células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) este método é utilizado principalmente para a obtenção de filmes finos de eletrólito, de filmes para o interconector ou de estruturas porosas para o cátodo [136].

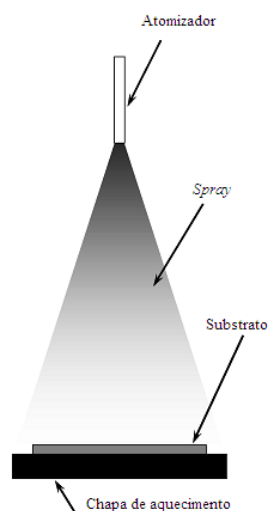


Figura 13. Diagrama esquemático do equipamento do processo de *spray*-pirólise [adaptada de 133], com permissão Springer Nature.

Um típico equipamento de *spray*-pirólise consiste de um atomizador, uma solução precursora e uma placa de aquecimento para o substrato (controlador de temperatura) (Figura 13). Os atomizadores mais utilizados são: por ar comprimido (quando o *spray* da solução precursora é produzido através de um jato de ar) [137], por ultrassom (quando o *spray* da solução precursora é produzido a partir de altas frequências) [138] e por eletrostática (quando o *spray* da solução é feito através de um campo elétrico) [139].

Na técnica de *spray*-pirólise, vários parâmetros como pressão do ar, taxa de deposição, temperatura do substrato, distância entre o atomizador e o substrato, e a solução precursora influenciam na estrutura e nas propriedades do filme formado [133, 140].

3.5.1 Principais etapas do processo de *spray*-pirólise

A deposição de filmes utilizando a técnica de *spray*-pirólise pode ser dividida em três principais etapas: atomização da solução precursora, transporte do aerossol e a decomposição do precursor sobre o substrato.

Como mencionado anteriormente, jato de ar comprimido, ultrassom e eletrostático são normalmente os atomizadores utilizados na técnica de *spray*-pirólise. Atomizadores de jato de ar comprimido utilizam alta velocidade para produzir o aerossol. O líquido é introduzido em um fluxo de ar e cisalhado em gotas através da energia do gás. A fração do material depositado utilizando a técnica de *spray*-pirólise é geralmente baixa devido ao *spray* espalhado. Muitas gotas são defletidas ou refletidas da superfície do substrato

[133, 141]. Quanto ao transporte do aerosol, a gota é transportada e eventualmente evapora. Durante o transporte é importante que muitas gotas sejam transportadas ao substrato sem formar pó ou partículas [133].

Em relação à decomposição do precursor, os processos que ocorrem simultaneamente quando uma gota atinge a superfície do substrato, conforme a Figura 14 são [133]: evaporação do solvente residual, espalhamento das gotas e a decomposição do sal. Em temperaturas baixas (processo A) as gotas se espalham pelo substrato e se decompõem. A temperaturas mais altas (processo B) o solvente evapora completamente durante o transporte das gotas e precipitados atingem o substrato, quando ocorre a decomposição. Em temperaturas mais altas que o processo B (processo C) o solvente também evapora antes de as gotas atingirem o substrato e, então, o precipitado funde e vaporiza sem decomposição e o vapor difunde para o substrato para um processo de deposição química em fase vapor (CVD). No processo D, em temperaturas mais altas que dos outros processos, o precursor vaporiza antes de atingir o substrato, e consequentemente partículas sólidas são formadas depois da reação química em fase vapor. Acredita-se que os processos A e D formam filmes rugosos ou não aderentes. Filmes aderentes foram obtidos por CVD a temperaturas intermediárias (processo C).

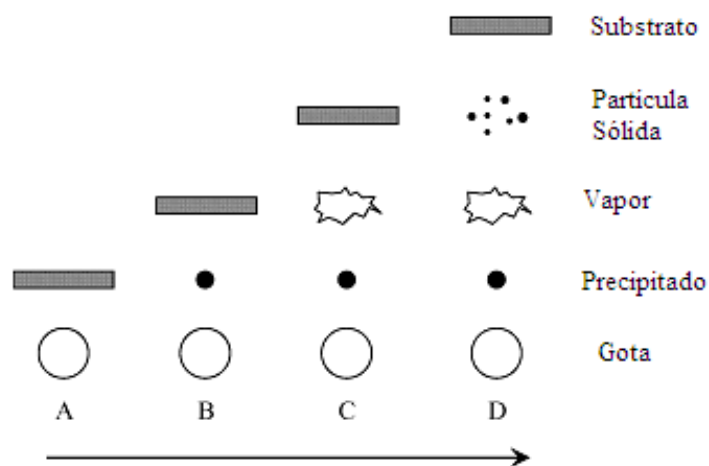


Figura 14. Descrição dos processos de deposição com o aumento da temperatura [adaptada de 133], com permissão Springer Nature.

3.5.2 Influência dos parâmetros de deposição

3.5.2.1 Temperatura do substrato

Spray-pirólise envolve muitos processos que ocorrem tanto simultaneamente ou sequencialmente. Os mais importantes são a geração e o transporte do aerossol, evaporação do solvente, impacto das gotículas e a decomposição do precursor. A temperatura de deposição é envolvida em todos os processos mencionados, exceto na geração do aerossol. Consequentemente, a temperatura do substrato é o principal parâmetro que determina a morfologia do filme e suas propriedades. Aumentando a temperatura, a morfologia pode mudar de fissurada para uma microestrutura porosa [133].

3.5.2.2 Influência da solução precursora

A solução precursora é a segunda variável mais importante do processo de *spray*-pirólise. O solvente, o tipo de sal, a concentração da solução e os aditivos influenciam nas propriedades físicas e químicas da solução precursora. Portanto, a estrutura e as propriedades de um filme depositado podem ser adaptadas pela mudança da composição da solução precursora [133].

Pela mudança do solvente, as propriedades físicas da solução, ponto de ebulição, solubilidade dos sais, comportamento do espalhamento das gotículas sobre o substrato mudará. Portanto, o tipo de solvente não influencia somente a máxima concentração do sal, mas também, a temperatura de deposição e a taxa de deposição. Filmes com baixa porosidade foram produzidos quando foi utilizado solvente com alto ponto de ebulição, então a morfologia foi mais densa comparada com a morfologia quando foi utilizado um solvente com ponto de ebulição mais baixo. Isto é atribuído pela evaporação mais lenta do solvente durante o transporte das gotículas e o espalhamento sobre o substrato, quando a precipitação é mais lenta [142].

A ampla gama de escolha de precursores é uma das vantagens da técnica de *spray*-pirólise. Os principais requerimentos dos sais precursores são: devem ser solúveis em um álcool ou água, e se decomporem em um óxido na temperatura de deposição. Os principais precursores utilizados são os sais cloretos, nitratos e metalorgânicos. Os cloretos têm como vantagens a alta solubilidade e o baixo preço, contudo são extremamente agressivos quimicamente causando a corrosão do equipamento. Os nitratos e os metalorgânicos são os principais substitutos para os cloretos. A principal desvantagem dos metalorgânicos é o alto custo. Quanto à concentração do precursor, deve

ser a mais alta possível, contudo não pode ser muito próximo ao limite de solubilidade, pois o sal pode precipitar devido à evaporação do solvente durante o transporte do aerossol. Ainda, aditivos podem ser usados com o objetivo de modificar as propriedades da solução precursora e conseqüentemente da morfologia do filme [142].

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GIELEN, D., BOSHELL, F., SAYGIN, D., BAZILIAN, M.D., WAGNER, N. GORINI, R. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, v. 24, p. 38-50, 2019.
- [2] TU, H., STIMMING, U. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 284-293, 2004.
- [3] ANDÚJAR, J.M., SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309-2322, 2009.
- [4] EG&G Technical Services; Parsons Inc. Fuel Cell **Handbook Seventh Edition**. Morgantown, W. Va. U.S: Department of Energy, 2004.
- [5] TANIGUCHI, I., LANDSCHOOT, R.C.V., SCHOONMAN, J. Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ thin films by electrostatic spray deposition. **Solid State Ionics**, v. 156, p. 1-13, 2003.
- [6] LI, W., LU, K., XIA, Z. Interaction of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_n\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathodes and AISI 441 interconnect for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 237, p. 119-127, 2013.
- [7] TAI, L.-W., NASRALLAH, M.M., ANDERSON, H.U., SPARLIN, D.M., SEHLIN, S.R. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. **Solid State Ionics**, v. 76, p. 273-283, 1995.
- [8] MURRAY, E.P., SEVER, M.J., BARNETT, S.A. Electrochemical performance of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3-(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_3$ composite cathodes. **Solid State Ionics**, v. 148, p. 27-34, 2002.
- [9] KARIYA, T., TANAKA, H., HIRONO, T., KUSE, T., YANAGIMOTO, K., UCHIYAMA, K., HENNI, M., HIROSE, M., KIMURA, I., SUU, K., FUNAKUBO, H. Development of a novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless steel support combined with hydrogen permeable Pd layer and thin film proton conductor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 171-175, 2016.
- [10] LEE, K., KANG, J., LEE, J., LEE, S., BAE, J. Evaluation of metal-supported solid oxide fuel cells (MS-SOFCs) fabricated at low temperature ($\sim 1,000$ °C) using wet chemical coating processes and a catalyst wet impregnation method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 3786-3796, 2018.
- [11] DAYAGHI, A. M., KIM, K. J., KIM, S., PARK, J., KIM, S. J., PARK, B. H., CHOI, G. M. Stainless steel-supported solid oxide fuel cell with $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ /yttria-stabilized zirconia composite anode. **Journal of Power Sources**, v. 324, p. 288 – 293, 2016.
- [12] ZHANG, S.L., YU, H.X., LAI, S.Y., LI, C.J., YANG, G.J., SUN, H.B., WEI, T., LIU, M. Thermally sprayed high – performance porous metal – supported solid oxide fuel cells with nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4. p. 7461-7468, 2016.

-
- [13] KIRUBAKARAN, A., JAIN, S., NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2430 – 2440, 2009.
- [14] HOTZA, D., DINIZ DA COSTA, J.C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915-4935, 2008.
- [15] STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 297-306, 2002.
- [16] LITTLE, A.D. Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications.2000.
- [17] WENDT,H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, p.538-546, 2000.
- [18] STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 433-455, 2002.
- [19] MINH, N. Solid oxide fuel cell technology – features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 271-277, 2004.
- [20] SINGHAL, S.C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 405-410, 2002.
- [21] SINGHAL, S.C., KENDALL, K. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and applications. Elsevier, p.205.
- [22] NASCIEMNTO, A.C., MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46-52, 2009.
- [23] METCALFE, C., LAY-GRINDLER, E., KESLER, O. Characterization of Ni–[YSZ anodes for solid oxide fuel cells fabricated by solution precursor plasma spraying with axial feedstock injection. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 831-839, 2014.
- [24] LIU, L., SUN, K., WU, X., LI, X., ZHANG, M., ZHANG, N., ZHOU, X. Improved performance of ammonia-fueled solid oxide fuel cell with SSZ thin film electrolyte and Ni-SSZ anode functional layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10857-10865, 2012.
- [25] FU, C., CHAN, S.H., LIU, Q., GE, X., PASCIAK, G. Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 301-307, 2010.
- [26] WANG, Z., LI, Y., SCHWANK, J.W. Evaluation of Ni/SDC as anode material for dry CH₄ fueled Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 239-245, 2014.
- [27] JUNG, S., LU, C., HE, H., AHN, K., GORTE, VOHS, J.M. Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 42-50, 2006.

-
- [28] TUCKER, M.C., LAU, G.Y., JACOBSON, C.P., VISCO, S.J., JONGHE, L.C. Cu–YSZ cermet solid oxide fuel cell anode prepared by high-temperature sintering. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3119-3123, 2010.
- [29] DONG, X., MA, S., HUANG, K., CHEN, F. $\text{La}_{0.9-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$ as potential anode materials for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10866-10873, 2012.
- [30] VINCENT, A., LUO, J.L., CHUANG, K.T., SANGER, A.R. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 769-774, 2010.
- [31] ZHANG, L., LI, M., SONG, X., GUO, T., ZHU, S., JI, W., WANG, H. Preparation of half-cell by bi-layer wet powder spraying and tape casting for anode-supported SOFCs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p.10-15, 2014.
- [32] YANG, Y.C., CHEN, Y.C. Influences of the processes on the microstructures and properties of the plasma sprayed IT-SOFC anode. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 3109-3118, 2011.
- [33] SUDA, S., ITAGAKI, M., NODE, E., TAKAHASHI, S., KAWANO, M., YOSHIDA, H., INAGAKI, T. Preparation of SOFC anode composites by spray pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 593-597, 2006.
- [34] SCHLUPP, M.V.F., KURLOV, A., HWANG, J., YÁNG, Z., DÖBELI, M., MARTYNCZUK, J., PRESTAT, M., SON, J.W., GAUCKLER, L.J. Gadolinia doped ceria thin films prepared by aerosol assisted chemical vapor deposition and applications in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Fuel cells**, v. 13, p. 658-665, 2013.
- [35] COURTIN, E., BOY, P., PIQUERO, T., VULLIET, J., POIROT, N., LABERTY-ROBERT, C. A composite sol–gel process to prepare a YSZ electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 206, p. 77-83, 2012.
- [36] CAI, Z., LAN, T.N., WANG, S., DOKIYA, M. Supported $\text{Zr}(\text{Sc})\text{O}_2$ SOFCs for reduced temperature prepared by slurry coating and co-firing. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 583-590, 2002.
- [37] TIMURKUTLUK, B., TIMURKUTLUK, C., MAT, M.D., KAPLAN, Y. Novel structured gadolinium doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 9361-9364, 2011.
- [38] GAO, Z., HUANG, J., MAO, Z., WANG, C., LIU, Z. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 731-737, 2010.
- [39] KIM, S.G., YOON, S.P., NAM, S.W, HYUN, S.H., HONG, S.A. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol–gel coating method. **Journal of Power Sources**, v. 110, p. 222-228, 2002.
- [40] YAN, M., MORI, T., ZOU, J., AUCHTERLONIE, G.J., DRENNAN, J. Microstructural and chemical aspects of working-temperature aged Ca-doped CeO. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 2505-2513, 2010.

-
- [41] MORALES, M., ROA, J.J., PEREZ-FALCÓN, J.M., MOURE, A., TARTAJ, J., ESPIELL, F., SEGARRA, M. Correlation between electrical and mechanical properties in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ceramics used as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 246, p. 918-925, 2014.
- [42] CHOI, J.J., CHO, K.S., CHOI, J.H., RYU, J., HAHN, B.D., KIM, J.W., AHN, C.W., YOON, W.H., YUN, J., PARK, D.S. Effects of annealing temperature on solid oxide fuel cells containing $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg,Co})\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte prepared by aerosol deposition. **Materials Letters**, v. 70, p. 44-47, 2012.
- [43] ENOKI, M., YAN, J., MATSUMOTO, H., ISHIHARA, T. High oxide ion conductivity in Fe and Mg doped LaGaO_3 as the electrolyte of solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.177, p. 2053-2057, 2006.
- [44] FUNG, K.Z., CHEN, T.Y. Cathode-supported SOFC using a highly conductive lanthanum aluminate-based electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 188, p. 64-68, 2011.
- [45] LIN, D., WANG, Q., PENG, K., SHAW, L.L. Phase formation and properties of composite electrolyte $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 100-107, 2012.
- [46] SHI, H., RAN, R., SHAO, Z. Wet powder spraying fabrication and performance optimization of IT-SOFCs with thin-film ScSZ electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1125-1132, 2012.
- [47] SUN, H., MA, W., YU, J., CHEN, X., SEN, W., ZHOU, Y. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin film electrolyte deposited by RF magnetron sputtering on the porous anode support for IT-SOFC. **Vacuum**, v. 86, p. 1203-1209, 2012.
- [48] CHOURASHIYA, M.G., PAWAR, S.H., JADHAV, L.D. Synthesis and characterization of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ thin films by spray pyrolysis technique. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3431-3435, 2008.
- [49] CHOI, Y.G., PARK, J.Y., SON, J.W., LEE, J.H., JE, H.J., KIM, B.K., LEE, H.W., YOON, K. J. Ceria-based electrolyte reinforced by sol-gel technique for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9867-9872, 2013.
- [50] HALMENSCHLAGER, C.M., NEAGU, R., ROSE, L., MALFATTI, C.F., BERGMANN, C.P. Influence of the process parameters on the spray pyrolysis technique, on the synthesis of gadolinium doped ceria thin film. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 207-213, 2013.
- [51] WINCEWICZ, K.C., COOPER, J.S. Taxonomines of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 280-296, 2005.
- [52] AMADO, R.S.; MALTA,L.F.B.; GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS,M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Quimica Nova**, v.30, p.189-197, 2007.
- [53] CHEN,X.; HOU,P.Y.; JACOBSON,C.P.; VISCO,S.J.; JONGHE,L.C. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. **Solid State Ionics**, v.176, p.425-433, 2005.

-
- [54] HUA,B.; PU,J.; LU,F.; ZHANG J.; CHI,B.; JIAN, L. Development of a Fe–Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.195, p.2782-2788, 2010.
- [55] ARDIGÒ,M.R.; PERRON, A.; COMBEMALE, L.; HEINTZ,O.; CABOCHE, G.; CHEVALIER,S. Interface reactivity study between $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode material and metallic interconnect for fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.196, p.2037-2045, 2011.
- [56] HUIJSMANS, J.P.P., BERKEL, F.P.F., CHRISTIE, G.M. Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century. **Journal of Power Sources**, v. 71, p. 107-110, 1998.
- [57] TARANCÓN, A. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature. **Energies**, v. 2, p. 1130-1150, 2009.
- [58] NI, M., LEUNG, M.K.H., LEUNG, D.Y.C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2337-2354,2008.
- [59] LAGUNA-BERCERO, M.A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. **Journal of Power Sources**, v. 203, p. 4-16, 2012.
- [60] IORA, P., CHIESA, P. High efficiency process for the production of pure oxygen based on solid oxide fuel cell – solid oxide electrolyzer technology. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 408-416, 2009.
- [61] BRYLEWSKI,T.; NANKO, M.; MARUYAMA,T.; PRZYBYLSKI, K. Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, v.143, p.131-150, 2001.
- [62] ZHU,W.Z.; DEEVI,S.C. Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells:a status on contact resistance. **Materials Research Bulletin**, v.38, p.957-972, 2003.
- [63] COOPER,L.; BENHADDAD,S.; WOOD,A.; IVEY, D.G. The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 184, p.220-228, 2008
- [64] WU,J. ; LIU,X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. **J. Mater. Sci. Technol.**, v.26, p.293-305, 2010.
- [65] JIAN,L.; JIAN,P.; GUANGYUAN,X.; SHUNXU,W.; JIANZHONG, X. Heat resistant alloys as interconnect materials of reduced temperature SOFCs. **Journal of Power Sources**, v.157, p.368-376, 2006.
- [66] QU,W.; LI,J.; IVEY,D. G. Sol–gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.138, p.162-173, 2004.
- [67] GENG,S.J.; ZHU,J.H.; LU,Z.G. Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application. **Scripta Materialia**, v. 55, p.239-242, 2006.
- [68] BASTIDAS, D.M. High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells. **Revista de Metalurgia**, v.42, p.425-443, 2006.
- [69] ZHU,W.Z.; DEEVI,S.C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering**, v.A348, p.227-243, 2003.

-
- [70] SHAIGAN,N.; QU,W.; IVEY,D.G.; CHEN,W. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. **Journal of Power Sources**, v.195, p.1529-1542, 2010.
- [71] FERGUS,J.W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering**, v.A 397, p.271-283, 2005.
- [72] NIEWOLAK, L.; WESSEL,E.; SINGHEISER,L.; QUADAKKERS,W.J. Potential suitability of ferritic and austenitic steels as interconnect materials for solid oxide fuel cells operating at 600°C. **Journal of Power Sources**, 2008.
- [73] RUFNER,J.; GANNON,P.; WHITE,P.; DEIBERT,M.; TEINTZE,S.; SMITH,R.; CHEN,H. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.1392-1398, 2008.
- [74] HORITA,T.; YAMAJI,K.; YOKOKAWA,H.; TOJI,A.; UEHARA,T.; OGASAWARA,K.; KAMEDA,H.; MATSUZAKI,Y.; YAMASHITA,S. Effects of Si and Al concentrations in Fe–Cr alloy on the formation of oxide scales in H₂–H₂O. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33,p.6308-6315,2008.
- [75] FENG,Z.J.; ZENG,C.L. Oxidation behavior and electrical property of ferritic stainless steel interconnects with a Cr–La alloying layer by high-energy micro-arc alloying process. **Journal of Power Sources**, v.195, p.7370-7374, 2010.
- [76] HUA,B.; KONG,Y.; ZHANG,W.; PU,J.; CHI,B.; JIAN,L. The effect of Mn on the oxidation behavior and electrical conductivity of Fe–17Cr alloys in solid oxide fuel cell cathode atmosphere. **Journal of Power Sources**, v.196, p.7627-7638, 2011.
- [77] PICCARDO,P.; GANNON,P.; CHEVALIER,S.; VIVIANI,M.; BARBUCCIA.; CABOCHE,G.; AMENDOLA,R.; FONTANA,S. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p.1221-1225, 2007.
- [78] STANISLOWSKI,M.; FROITZHEIM,J.; NIEWOLAK,L.; QUADAKKERS,W.J.; HILPERT,K.; MARKUS,T.; SINGHEISER,L. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. **Journal of Power Sources**, v.164, p.578-589, 2007.
- [79] FERNANDES, S.M.C., RAMANATHAN,L.V. Rare Earth Oxide Coatings to Decrease High Temperature Degradation of Chromia Forming Alloys. **Materials Research**,v.7, p. 135-139, 2004.
- [80] SHONG, W.J., LIU, C.K., CHEN, C.Y., PENG, C.C., TU, H.J., FEY, G.T.K., LEE, R.Y., KAO, H.M. Effects of lanthanum-based perovskite coatings on the formation of oxide scale for ferritic SOFC interconnect. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, p. 45-50, 2011.
- [81] TAN, K.H., RAHMAN, H.A., TAIB, H. Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} – Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} carbonate on ferritic stainless steel interconnect for low temperature solid oxide fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 254, p. 123433, 2020.
- [82] JALILVAND, G., FAGHIHI-SANI,M.A. Fe doped Ni-Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 12007-12014, 2013.

-
- [83] PANDIYAN, S., EL-KHAROUF, A., STEINBERGER-WILCKENS, R. Formulation of spinel based inkjet inks for protective layer coatings in SOFC interconnects. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 579, p. 82-95, 2020.
- [84] CHENG, F., SUN, J. Fabrication of a double-layered Co-Mn-O spinel coating on stainless steel via the double glow plasma alloying process and peroxidation treatment as SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 18415 – 18424, 2019.
- [85] YANG,Z.; XIA,G.G.; MAUPIN,G.D.; STEVENSON,J.W. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p.4476-4483, 2006.
- [86] XU, Y., WEN, Z., WANG, S., WEN, T. Cu doped Mn-Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. **Solid State Ionics**, v. 192, p. 561-564, 2011.
- [87] FONTANA, S., AMENDOLA, R., CHEVALIER, S., PICCARDO, P., CABOCHE, G., VIVIANI, M., MOLINS, R., SENNOUR, M. Metallic interconnects for SOFC: Characterization of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 652-662, 2007.
- [88] YANG, Y.J., WEN, T.L., TU, H., WANG, D.Q., YANG, J. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 475-479, 2000.
- [89] WALUYO, N.S., PARK, S.S., SONG, R.H., LEE, S.B., LIM, T.H., HONG, J.E., RYU, H., IM, W.B., LEE, J.W. Protective coating based on manganese–copper oxide for solid oxide fuel cell interconnects: plasma spray coating and performance evaluation. **Ceramics International**, v. 44, p. 11576 – 11581, 2018.
- [90] KIM, J.H., SONG, R.H. HYUN, S.H. Effect of slurry coated LaSrMnO₃ on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 185-191, 2004.
- [91] PALCUT, M., MIKKELSEN, L., NEUFELD, K., CHEN, M., KNIBBE, R., HENDRIKSEN, P.V. Efficient dual layer interconnect coating for high temperature electrochemical devices. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14501-14510., 2012.
- [92] GENG, S., WANG, Q., WANG, W., ZHU, S., WANG, F. Sputtered Ni coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 916-920, 2012.
- [93] ZHAO, Q., GENG, S., CHEN, G., WANG, F. Application of sputtered NiFe₂ alloy coating for SOFC interconnect steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 769, p. 120-129, 2018.
- [94] GENG, S., QI, S., XIANG, D., ZHU, S., WANG, F. Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe-Co-Ni coating by electroplating. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 274-278, 2012.
- [95] NASCIMENTO, A.C., MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmico**, v. 55, p. 46-52, 2009.

-
- [96] SUN, C., HUI, R., ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 1125-1144, 2010.
- [97] RIEU, M., LENORMAND, P., PANTEIX, P.J., ANSART, F. A new route to prepare anodic coatings on dense and porous metallic supports for SOFC application. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 893-896, 2008.
- [98] MOLIN, S., GAZDA, M., JASINSKI, P. Coatings for improvement of high temperature corrosion resistance of porous alloys. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2707-2710, 2011.
- [99] MOLIN, S., GAZDA, M., KUSZ, B., JASINSKI, P. Evaluation of 316L porous stainless steel for SOFC support. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 757 – 762, 2009.
- [100] SHEN, F., LU, K. Perovskite – type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode materials and their chromium poisoning for solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 445-452, 2016.
- [101] ISHIHARA, T. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells.
- [102] BONTEMPI, E.; ARMELAO, L.; BARRECA, D.; BERTOLO, L.; BOTTARO, G.; PIERANGELO, E.; DEPERO, L.E. Structural characterization of sol-gel lanthanum cobaltite thin films. **Crystal Engineering**, v. 5, p. 291-298, 2002.
- [103] ULLMANN, H., TROFIMENKO, N. Composition, structure and transport properties of perovskite – type oxides. **Solid State Ionics**, v. 119, p. 1 -8, 1999.
- [104] JIANG, S.P. Issues on development of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 390-402, 2003.
- [105] KISHIMOTO, H., SAKAI, N., HORITA, T., YAMAJI, K., BRITO, M.E., YOKOKAWA, H. Cation transport behavior in SOFC cathode materials of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ with perovskite structure. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 1317-1325, 2007.
- [106] LENG, Y., CHAN, S.H., LIU, Q. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3808-3817, 2008.
- [107] ZHOU, Q., WEI, W.C.J., GUO, Y., JIA, D. $\text{LaSrMnCoO}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 19, p. 36-38, 2012.
- [108] YU, H.C., ZHAO, F., VIRKAR, A.V., FUNG, K.Z. Electrochemical characterization and performance evaluation of intermediate temperature solid oxide fuel cell with $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{2.5-\delta}$ cathode. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 22-26, 2005.
- [109] ZHEN, Y.D., TOK, A.I.Y., JIANG, S.P., BOEY, F.Y.C. $\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$ as a cathode material with high tolerance to chromium poisoning for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 61-66, 2007.
- [110] LIU, Y., CHEN, J., LIANG, F., PU, J., CHI, B., JIAN, L. Thermochemical compatibility and polarization behaviors of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 6802-6808, 2013.

-
- [111] SETEVICH, C.F., MOGNI, L.V., CANEIRO, A., PRADO, F.D. Optimum cathode configuration for IT-SOFC using $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14895-14901, 2012.
- [112] HROVAT, M., KATSARAKIS, N., REICHMANN, K., BERNIK, S., KUSCER, D., HOLC, J. Characterisation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ as a possible SOFC cathode material. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 99-105, 1996.
- [113] HILDENBRAND, N., NAMMENSMA, P., BLANK, D.H.A, BOUWMEESTER, H.J.M, BOUKAMP, B.A. Influence of configuration and microstructure on performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 442-453, 2013.
- [114] HUANG, S., PENG, C., ZONG, Z. A high-performance $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 176, p. 102-106, 2008.
- [115] CHEN, H., CHENG, K., YE, F., WENG, W. Preparation and characterization of graded SSC-SDC MIEC cathode for low-temperature solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 37, p. 1209-1214, 2011.
- [116] CHOI, S., SHIN, J., OK, K.M., KIM, G. Chemical compatibility, redox behavior, and electrochemical performance of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes based on $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 217-223, 2012.
- [117] RIM, H.R., JEUNG, S.K., JUNG, E., LEE, J.S. Characteristics of $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M = Ca, Sr) as cathode material in solid oxide fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 52, p. 54-59, 1998.
- [118] RICHTER, J., HOLTAPPELS, P., GRAULE, T., NAKAMURA, T., GAUCKLER, L.J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatsh Chem**, v. 140, p. 985-999, 2009.
- [119] FAN, B.; YAN, J.; YAN, X. The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathode material. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 1835-1839, 2011.
- [120] ECIJA, A.; VIDAL, K.; LARRAÑAGA, A.; AMESTI, A.M.; MARTÍN, L.O.S.; ARRIORTUA, M.I. Characterization of $\text{Ln}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (Ln=La,Nd, Sm; M=Ba,Sr) perovskites as SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v. 201, p. 35-41, 2011.
- [121] WANG, Y.P., LIU, S.H., ZHANG, H.Y., LI, C.X., ZHANG, S.L., YANG, G.J., LI, C.J. Structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with large-scale vertical cracks by atmospheric laminar plasma spraying for IT-SOFCs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 825, p. 153865, 2020.
- [122] CORBEL, G.; MESTIRI, S.; LACORRE, P. Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM, and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor. **Solid State Sciences**, v. 7, p. 1216-1224, 2005.
- [123] TIETZ, F.; HAANAPPEL, V.A.C.; MAI, A.; MERTENS, J.; STÖVER, D. Performance of LSCF cathodes in cell tests. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 20-22, 2006.
- [124] HUANG, D., XU, Q., ZHANG, F., CHEN, W., LIU, H., ZHOU, J. Structure and Mixed Electronic – ionic Conducting Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (y =

-
- 0 – 1.0) Ceramics Made by a Citrate Method. **Journal of Wuhan University of Technology – Mater.**, v 23, p. 80-84, 2008.
- [125] GÓMEZ, A. M., SACANELL, J., LEYVA, A. G., LAMAS, D. G. Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2, 0.5$ and 0.8) nanostructured cathodes for intermediate – temperature solid – oxide fuel cells: Influence of microstructure and composition. **Ceramics International**, v. 42, p. 3145-3153, 2016.
- [126] MARINHA, D., HAYD, J., DESSEMOND, L., TIFFÉE, E.I., DJURADO, E. Performance of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-x}$ double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.196, p. 5084–5090, 2011.
- [127] MARINHA, D., DESSEMOND, L., DJURADO, E. Electrochemical investigation of oxygen reduction reaction on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes deposited by Electrostatic Spray Deposition. **Journal of Power Sources**, v. 197, p. 80-87, 2012.
- [128] KIM, J.H., PARK, Y. M., KIM, T., KIM, H. Characterizations of composite cathodes with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ for solid oxide fuel cells. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 29, p. 349-355, 2012.
- [129] CHEN, S.H., WANG, X.X., SUI, J.X., LIU, Q., XU, S., YUAN, F., RAMAKRISHNA, S., LONG, Y.Z. Low-temperature electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nanofibers prepared by electrospinning. **Ceramics International**, v. 46, p. 9389- 9395, 2020.
- [130] LEE, J.G., LEE, C.M., PARK, M.G., JUNG, S.J., SHUL, Y.G. Performance evaluation of anode-supported $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ cell with electrospun $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ cathode. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 356-360, 2013.
- [131] ANGOUA, B.F., SLAMOVICH, E.B. Single solution spray pyrolysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (LSCF-CGO) thin film cathodes. **Solid State Ionics**, v. 212, p. 10-17, 2012.
- [132] ALVES, O.L.; RONCONI, C.M. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica Química de obtenção de filmes finos. **Quim. Nova**, v.25, p.69-77, 2002.
- [133] PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L.J. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. **Journal of Electroceramics**, v.14, p.103-111, 2005.
- [134] GODBOLE, B.; BADERA, N.; SHRIVASTAV, S.B.; GANESAN, V. A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation. **Jl. of Instrum. Soc. of India**, v.39, 2009.
- [135] TODOROVSKY, D.; TODOROVSKA, R.; PETROVA, N.; BUJNOVA, M.U.; MILANOVA, M. Spray-pyrolysis, deep- and spin-coating deposition of thin films and their characterization. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v.41, p.93-96, 2006.
- [136] MUECKE, U.P.; LUECHINGER, N.; SCHLAGENHAUF, L.; GAUCKLER, L.J. Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis — Nickel

- oxide, cerium gadolinium oxide and mixtures thereof. **Thin Solid Films**, v.517, 1522-1529, 2009.
- [137] BALKENENDE, A.R.; BOGAERTS, A.A.M.B.; SCHOLTZ, J.J.; TIJBURG, R.R.M.; WILLEMS, H.X. Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons. **Philips J. Res.**, v.50, p.365-373, 1996.
- [138] STRYCKMANS, O.; SEGATO, T.; DUVIGNEAUD, P.H. Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β -diketonate. **Thin Solid Films**, v.283, p.17-25, 1996.
- [139] CHEN, C.H.; YUAN, F.L.; SCHOONMAN, J. Spray pyrolysis routes to electroceramic powders and thin films. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v.35, p.189-196, 1998.
- [140] MOONEY, J.B.; RADDING, S.B. Spray pyrolysis processing. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v.12, p.81-101, 1982.
- [141] KIHM, K.D.; CHIGIER, N. Effect of shock waves on liquid atomization of a two-dimensional airblast atomizer. **Atomization and Sprays**, v.1, p.113-136, 1991.
- [142] PEREDNIS, D., Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells. Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.
- [143] PEREDNIS, D., WILHELM, O., PRATSINIS, S.E., GAUCKLER, L.J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 474, p. 84- 95, 2005
- [144] CASTRO – ROBLES, J.D., SOLTANI, N., CHÁVEZ-CARVAYAR, J.Á. Structural, morphological and transport properties of nanostructured $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin films, deposited by ultrasonic spray pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, p. 50-54, 2019.
- [145] KARAGEORGAKIS, N. I., HEEL, A., BIEBERLE-HÜTTER, A., RUPP, J. L.M., GRAULE, T., GAUCKLER, L. J. Flame spray deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films: Microstructural characterization, electrochemical performance and degradation. **Journal of Power Sources**, v.195, p. 8152-8161, 2010.
- [146] LACEY, R., PRAMANICK, A., LEE, J.C., JUNG, J.I., JIANG, B., EDWARDS, D., NAUM, R., MISTURE, S.T. Evaluation of Co and perovskite Cr – blocking thin films on SOFC interconnects. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1294- 1302.
- [147] MIGUEL – PÉREZ, V., MARTÍNEZ – AMESTI, A., NÓ, M.L., LARRAÑAGA, A., ARRORTUA, M.I. The effect of doping $(\text{Mn}, \text{B})_3\text{O}_4$ materials as protective layers in different metallic interconnects for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v.243, p. 419-430.
- [148] PRZYBYLSKI, K., BRYLEWSKI, T. Interface Reactions between Conductive Ceramic Layers and Fe-Cr Steel Substrates in SOFC Operating Conditions. **Materials Transactions**, v. 52, p. 345 – 351, 2011.
- [149] PECK, D.H., MILLER, M., HILPERT, K. Phase diagram studies in the $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ system in air and low oxygen pressure. **Solid State Ionics**, v. 123, p. 59 – 65, 1999.

-
- [150] WU, Y.C., HUANG, P.Y., XU, G. Properties and microstructural analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.6$) cathode materials. **Ceramics International**, v. 43, p. 2460-2470, 2017.
- [151] DE SOUZA, RA., KILNER, JA. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion. **Solid States Ionics**, v. 106, p. 175-187, 1998.
- [152] LIU, W., KONY SHEVA, E. Conductivity of SrCrO_4 and Its Influence on Deterioration of Electrochemical Performance of Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells. **ECS Transactions**, v. 59, p. 327-332, 2014.
- [153] YOKOKAWA, H., HORITA, T., SAKAI, N., YMAJI, K., BRITO, M.E., XIONG, Y.-P., KISHIMOTO, H. Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes. **Solid States Ionics**, v. 177, p. 3193-3198, 2006.
- [154] MARUYAMA, T., INOUE, T., NAGATA, K. Electrical Conductivity of SrCrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ at Elevated Temperatures in Relation to the Highly Conductive Chromia Scale Formed on an Alloy Separator in SOFC. **ECS Proc**, v. 1995, p. 889-894, 1995.
- [155] SONG, S-H., XIAO, P. An impedance spectroscopy study of oxide films formed during high temperature oxidation of an austenitic stainless steel. **J Mater Sci**; v. 38, p. 499-506, 2003.
- [156] GARCIA, E. M. The electrochemical behavior of cobalt electrodeposits on 430 stainless steel as solid oxide fuel cell interconnect. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 10-14, 2013.
- [157] YANG, X., TU, H., YU, Q. Fabrication of Co_3O_4 and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ dual layer coatings on SUS430 steel by in-situ phase formation for solid oxide fuel cell interconnects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 607-614, 2015.
- [158] PRZYBYLSKI, K., BRYLEWSKI, T., DURDA, E., GAWEL, R., KRUK, A. Oxidation properties of the Crofer 22 APU steel coated with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ for IT-SOFC interconnect applications. **J Therm Anal Calorim**. V. 116, p. 825-834, 2014.
- [159] DURDA, E., PRZYBYLSKI, K., MATSUDA, K. High-temperature oxidation behavior of the Crofer 22 APU steel coated with $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ film prepared by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 712, p. 138316, 2020.
- [160] TSAI, M.J., CHU, C.L., LEE, S. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ protective coatings for solid oxide fuel cell interconnect deposited by screen printing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 576 -581, 2010.
- [161] SILVA, P.L.B., VIEIRA, R.P., HALMENSCHLAGER, C.M., OLIVEIRA, F.F., BERGMANN, C.P. Low temperature synthesis by spray pyrolysis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ thin films using ethanol and water as a solvent and their microstructural characterization. **Ceramics International**, v. 41, p. 13304-13309, 2015.
- [162] PÉREZ, M. V., AMESTI, M.A., ARRIORTUA, I.M. Compatibility between strontium-doped ferrite cathode and metallic interconnects in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 505 - 515, 2015.

-
- [163] SANTOS – GÓMEZ, L., PORRAS – VÁZQUEZ, J.M., MARTÍN, F., RAMOS-BARRADO, J.R., LOSILLA, E.R., MARRERO – LÓPEZ, D. An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 319, p. 48-55, 2016.
- [164] PANTEIX, P.J., BACO-CARLES, V., TAILHADES, PH., RIEU, M., LENORMAND, P., ANSART, F., FONTAINE, M.L. Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 444-450, 2009.