

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SOLUÇÃO ASPERGIDA (CSA) PARA
OBTENÇÃO DE ELETRODOS PARA SOFC**

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Diego Pereira Tarragó

Porto Alegre

2017

DIEGO PEREIRA TARRAGÓ

**PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SOLUÇÃO ASPERGIDA (CSA) PARA
OBTENÇÃO DE ELETRODOS PARA SOFC**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

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

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Tarragó, Diego Pereira
Processo de Combustão de Solução Aspergida (CSA)
para obtenção de eletrodos para SOFC / Diego Pereira
Tarragó. -- 2017.
145 f.

Orientadora: Vânia Caldas de Sousa.
Coorientadora: Célia de Fraga Malfatti.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Eletrodos para SOFC. 2. Filmes finos
nanoestruturados. 3. Fabricação por CSA. 4. Processos
eletroquímicos. 5. Energia de ativação. I. Sousa, Vânia
Caldas de, orient. II. Malfatti, Célia de Fraga,
coorient. III. Título.




ATA Nº 398


ATA DE DEFESA DE TESE

Ao nono dia do mês de dezembro de 2016, às oito horas e trinta minutos, na Sala 203 do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, realizou-se a defesa da Tese de Doutorado de **M. Sc. Diego Pereira Tarragó**, intitulada “**Processo de Combustão de Solução Aspergida (CSA) para Obtenção de Eletrodos para SOFC**”. A Comissão Examinadora, presidida pela orientadora do candidato, Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS) e pela coorientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti (PPGE3M/UFRGS), constituiu-se dos seguintes membros: Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi (PPGE3M/UFRGS), Prof. Dr. Altair Sória Pereira (PGCIMAT/UFRGS) e Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea (CSIC/Espanha). Após a apresentação do candidato pelas Presidentes da Comissão, o mesmo expôs seu trabalho de tese, sendo, logo a seguir, arguido pelos membros da Comissão Examinadora. O candidato prestou esclarecimentos sobre sua tese, respondendo às perguntas formuladas. Às 12 horas e 24 minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi APROVADO, Prof. Dr. Altair Sória Pereira APROVADO e Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea Aprovado. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a tese foi Aprovado e considerada adequada para a concessão do título de “**Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais**”. O candidato deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. A professora Vânia Caldas de Sousa e a professora Célia de Fraga Malfatti agradeceram aos membros da comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida, quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, orientadora, coorientadora e aluno.

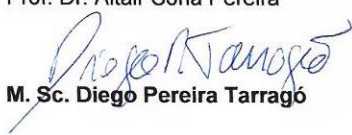

 Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa


 Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti


 Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi


 Prof. Dr. Altair Sória Pereira


 Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea


M. Sc. Diego Pereira Tarragó

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que contribuíram para os avanços científicos, principalmente àqueles que desenvolveram ciência visando o bem de suas famílias, das pessoas e da natureza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de poder me dedicar a este estudo científico com afinco e entrega. Não fosse Sua vontade eu nada poderia ter feito.

Sou muito grato às minhas orientadoras, as professoras Vânia Caldas de Sousa e Célia de Fraga Malfatti, que, com paciência, compartilharam comigo seu rico conhecimento científico, permitindo meu amadurecimento como pessoa e pesquisador. Além disso, foi muito importante para mim também a liberdade que me foi dada para poder desenvolver o trabalho e dar o rumo que me pareceu mais interessante, mas sem nunca abrirem mão das orientações mais pertinentes e também algumas chamadas de atenção que foram essenciais. Muito obrigado, professoras! Se sou doutor hoje, vocês têm uma grande participação nisso.

Aos membros da banca de qualificação e apresentação final, professores Altair Sória Pereira e Antônio Shigueaki Takimi que com maestria detectaram as falhas que foram aparecendo no desenvolvimento do trabalho e que souberam me alertar das mesmas de uma forma construtiva e apurada. Em especial, agradeço ao professor José Ramón Jurado Egea, nosso querido Pepito, por compartilhar comigo seu vasto conhecimento em análise eletroquímica. Sua orientação foi essencial para me guiar nas discussões das análises de impedância.

Faço um agradecimento especial às doutoras Eva Chinarro e Berta Moreno, pesquisadoras *do Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV/CSIC)* em Madri, que cederam seu tempo e expertise na realização dos procedimentos de impedância, raios-X e microscopia eletrônica, análises que, além de essenciais, enriqueceram muito esse trabalho pela alta qualidade com que foram feitas.

Agradeço a todos os bolsistas de iniciação científica que colaboraram nesse trabalho, fornecendo sua valiosa mão-de-obra sem a qual teria sido impossível a realização dessa tese de doutorado. Também sou grato pela amizade de todos os colegas dos laboratórios nos quais trabalhei, por prezarem sempre pelo sentimento de cooperação mútua.

Por fim, agradeço de todo meu coração à minha esposa Michelle e minha filha Luiza, que entenderam a grandiosidade e dificuldade da realização

de uma tese de doutorado e conseguiram ter paciência e me encorajar sempre nessa conquista. Amo vocês! Também agradeço muito aos meus pais, Vicente Paulo e Flávia Maria, que sempre me apoiaram nas minhas escolhas e me deram a liberdade de poder escolher tornar-me doutor em engenharia.

O dom do poder mental vem de Deus, Ser Divino, e se concentrarmos nossas mentes nessa verdade, nós nos tornamos sintonizados com este grande poder.

Nikola Tesla

Proponho que as questões ambientais sejam enfrentadas por todos, na esfera das circunstâncias diárias, para que não sejam confiscadas pelo Estado. [...] Defendo iniciativas locais contra esquemas globais, a associação civil contra o ativismo político e as fundações de pequeno porte contra as campanhas de massa.

Roger Scruton

RESUMO

A diminuição nos custos de fabricação das SOFC e também a flexibilização do combustível utilizado em seu abastecimento são obstáculos que, uma vez transpostos, podem possibilitar a utilização em larga escala das SOFC. A melhoria no desempenho dos componentes das SOFC pode fazer esse dispositivo trabalhar em temperaturas mais baixas, facilitando a operação do dispositivo e aumentando sua vida útil. Nesse sentido, é útil o desenvolvimento de métodos de fabricação simples e de baixo custo de componentes de SOFC, que atualmente são obtidos na forma de filmes finos cerâmicos. Assim, é proposto o desenvolvimento de uma nova técnica baseada na reação de combustão para síntese de pós e a aerografia, no intuito de, por via úmida, obter filmes finos porosos de composições cerâmicas. Foram realizadas deposições de manganitas de lantânio dopadas com estrôncio e cromo (LSM e LSCM) e óxido de cério dopado com lantânio (LCO) sobre substratos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e de aço AISI 430, com o propósito de verificar a viabilidade do método de combustão de solução aspergida (CSA) proposto neste trabalho. Embora vários dos filmes fabricados tenham ficado descontínuos ou com uma quantidade excessiva de trincas, alguns resultados foram satisfatórios. Alguns filmes de LSM depositados sobre YSZ apresentaram tamanho de grão reduzido, da ordem de algumas dezenas de nanômetros, e uma porosidade fina e interconectada que levou o material a apresentar um bom desempenho eletroquímico, visando sua aplicação como cátodo de SOFC. A partir das suas propriedades eletroquímicas e, principalmente, pela energia de ativação dos processos do eletrodo, verificou-se que a microestrutura conferida pelo método de CSA proporcionou uma melhoria no desempenho da LSM. Os filmes de LSM obtidos nesse trabalho apresentaram energias de ativação inferiores a 1,26 eV, enquanto na literatura são encontrados valores mais altos para meia-células semelhantes.

Palavras-chave: Eletrodos para SOFC. Filmes finos nanoestruturados. Fabricação por CSA. Processos eletroquímicos. Energia de ativação.

ABSTRACT

Lowering fabrication costs of SOFC's and also their fuel flexibility are obstacles that, once transposed, can make possible the mass utilization of such devices. The improvement on the performance of SOFC's components can allow these devices to work in lower temperatures, facilitating their operation and increasing their lifespan. In this sense, is very useful the development of simple and cheap fabrication techniques of SOFC's components, which are nowadays obtained in the form of thin ceramic films. Thus, the development of a new fabrication method is proposed, based on the solution combustion synthesis reaction and airbrush painting, in order to obtain, by a wet chemical route, thin and porous ceramic films. Depositions of strontium and cobalt doped lanthanum manganites (LSM and LSCM) and lanthanum doped cerium oxide (LCO) were carried out over yttria-stabilized zirconia (YSZ) and AISI 430 steel with the intent of verifying the viability of the Airbrushed Solution Combustion (ASC) method, proposed in this work. Although several films fabricated by ASC were discontinuous or excessively cracked, some results were satisfactory. Some LSM films deposited over YSZ showed reduced grain size, in the order of tens of nanometers, and a fine interconnected porosity, which led the material to present good electrochemical performance, aiming its application as a SOFC's cathode. From their electrochemical properties and, mainly, through activation energy of the electrode processes, it was seeing that the microstructure acquired with the ASC method enhanced the overall performance of LSM. The LSM films obtained in this work showed activation energies below 1,26 eV, while in the literature the values are higher than this for similar half-cells.

Keywords: SOFC electrodes. Nanostructured thin films. Fabrication by ASC. Electrochemical processes. Activation energy.

PUBLICAÇÕES

TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Combustion synthesis of LSM powders from a precursor solution with mixed fuels. **Materials Science Forum**, v.727-728, p.1329, 2012.

TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Use of sucrose in the synthesis of cathodes used in fuel cells. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.33, p.19, 2014.

TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Synthesis of porous LSM films on dense YSZ substrates for use in SOFC. **Renewable Energy & Power Quality Journal (RE&PQJ)**, v.13, p.334, 2015.

TARRAGÓ, D.P.; MALFATTI, C.F.; SOUSA, V.C. Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis. **Powder Technology**, v.269, p.481, 2015.

TARRAGÓ, D.P.; MORENO, B.; CHINARRO, E.; SOUSA, V.C. Perovskites used in fuel cells. In: PAN, Likun; ZHU, Guang. **Perovskite materials: synthesis, characterization, properties and applications**. Croatia: InTech, 2016. p. 17.

PATENTE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Diego Pereira Tarragó et al. **Processo de obtenção de filme cerâmico sobre substrato por Combustão de Solução Aspergida (CSA)**. BR 10 2017 008343-8, 24 abril 2017.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária (AU, 2002).....	29
Figura 2: Queda de potencial de uma célula a combustível em operação (LARMINIE; DICKS, 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).	32
Figura 3: Esquema de uma SOFC durante sua operação com H ₂ (HALMENSCHLAGER et al., 2011).....	38
Figura 4: Posição dos íons em uma estrutura perovskita cúbica ideal (CHRONEOS et al., 2010).	46
Figura 5: Mecanismo da reação de redução de oxigênio em (a) um cátodo convencional e (b) em um cátodo condutor misto.	52
Figura 6: Mecanismo proposto para a reação eletroquímica anódica em (a) um ânodo <i>cermet</i> convencional e (b) em um ânodo MIEC.	56
Figura 7: : Etapas da reação de combustão.	61
Figura 8: Desenho esquemático de um processo de deposição por spray pirólise.	73
Figura 9: Fluxograma do desenvolvimento experimental do trabalho.	75
Figura 10: Desenho esquemático do aparato de deposição.....	81
Figura 11: Funcionamento do aerógrafo utilizado nas deposições.....	82
Figura 12: Aparato utilizado nas deposições em funcionamento.	82
Figura 13: Fluxograma de execução da metodologia de caracterização.	88
Figura 14: Em (a) um desenho esquemático do porta-amostras para EIS e em (b) um foto da amostra pronta para medidas em alta temperatura.	92
Figura 15: Padrões de DRX da (a) YSZ e (b) do aço AISI 430.	94
Figura 16: MEV do substrato de (a) YSZ e (b) de aço AISI 430 antes da deposição dos filmes.....	95
Figura 17: Substratos antes (acima) e após (abaixo) a deposição dos filmes.	96
Figura 18: DRX de filmes de LSM.	98
Figura 19: DRX de filmes de LSCM calcinados (a) a 850°C e (b) a 1200°C.	99
Figura 20: DRX de filmes de LCO.....	100
Figura 21: Deposição defeituosa de alguns filmes vistos a olho nu.	102

Figura 22: Micrografias do MEV de bancada de filmes de LSM descontínuos e com muitas trincas.	103
Figura 23: Micrografias de MEV de topo e transversal dos filmes de LSM com boa qualidade microestrutural e suas espessuras.	105
Figura 24: Medidas do comprimento de interface dos filmes de LSM por MEV/EDS. .	107
Figura 25: Micrografias de EC-MEV dos filmes de LSM em diferentes magnificações.	108
Figura 26: Micrografias de MEV de topo e transversal dos filmes de LSCM e suas espessuras.	111
Figura 27: Micrografias de EC-MEV dos filmes de LSCM.	113
Figura 28: Micrografias de topo dos filmes de LCO.	115
Figura 29: Diagramas de Nyquist da amostra A05 a (a) 550°C e (b) 600°C, com os resultados experimentais (pontos), os semi-círculos para o ajuste e a simulação feita no <i>software</i> (linha). Nos insertos, os circuitos elétricos associados aos fenômenos eletroquímicos.	117
Figura 30: Diagramas de Nyquist nas temperaturas de 500 e 600°C das amostras (a) A06 e (b) A07. Os insertos mostram em detalhe o comportamento em altas frequências.	119
Figura 31: Relação entre a análise de EIS, os circuitos equivalentes e os fenômenos eletroquímicos.	121
Figura 32: Variação da ASR com a temperatura para cada processo (ASR_{int} e ASR_{bulk}) e total do eletrodo para os cátodos de LSM (a) A05, (b) A06 e (c) A07.	124
Figura 33: Diagrama de Arrhenius dos cátodos de LSM (a) A05, (b) A06 e (c) A07, mostrando as energias de ativação de cada processo.	126
Figura 34: Diagrama de Arrhenius da ASR total de cada filme de LSM.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações das células a combustível (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).	35
Tabela 2: Características dos principais tipos de células a combustível (HOOGERS et al., 2003)(KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).	35
Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).	36
Tabela 4: Componentes das SOFC, suas principais funções e os principais materiais utilizados em cada um (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009)(SAMMES; BOVE; PUSZ, 2006)(FLORIO et al., 2004).	42
Tabela 5: Principais configurações de montagem das SOFC (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002)(LINARDI, 2010)(KUHN; NAPPORN, 2010).	43
Tabela 6: Matérias-primas utilizadas no trabalho.	76
Tabela 7: Parâmetros que podem ser ajustados no método de CSA.	83
Tabela 8: Parâmetros modificados nos deposições iniciais e suas variações.	84
Tabela 9: Parâmetros mantidos fixos nas deposições.	86
Tabela 10: Parâmetros variados nas deposições.	87
Tabela 11: Densidade aparente e densificação da YSZ.	94
Tabela 12: Variações nos parâmetros de deposição de filmes de LSM com descontinuidades e trincas.	103
Tabela 13: Variações dos parâmetros de deposição dos filmes de LSM com boa qualidade microestrutural.	106
Tabela 14: Variações dos parâmetros de deposição dos filmes de LSCM.	112
Tabela 15: Parâmetros de deposição dos filmes de LCO.	115
Tabela 16: Valores das resistências das amostras A05, A06 e A07 nas temperaturas de 500°C e 600°C.	122
Tabela 17: Espessura, tamanho médio de grão e energias de ativação dos filmes de LSM.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
AISI	<i>American iron and steel institute</i>
ASR	<i>Area specific resistance</i>
CFC	Cúbica de face centrada
CSA	Combustão de solução aspergida
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DA	Densidade aparente
DEFC	<i>Direct ethanol fuel cell</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i>
DRX	Difração de raios-x
EC-MEV	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
EDS	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
Eq.	Equação
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i>
EVD	<i>Electrochemical vapor deposition</i>
GDC	Óxido de cério dopado com gálio
ICDD	<i>International centre for diffraction data</i>
IT-SOFC	<i>Intermediate temperature solid oxide fuel cell</i>
LCO	Óxido de cério dopado com lantânio
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSCM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio e cromo
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	<i>Mixed ionic and electronic conductor</i>
OCV	<i>Open circuit voltage</i>
PA	Porosidade aparente
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i>
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>

PVD	<i>Physical vapor deposition</i>
RF	<i>Radio frequency</i>
SDC	Óxido de cério dopado com samário
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
TPB	<i>Triple phase boundary</i>
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta\bar{g}_f$	energia livre de Gibbs específica molar de formação
$\Delta\bar{h}_f$	entalpia específica molar de formação
φ_e	composição estequiométrica elemental
$\eta_{\text{máx}}$	eficiência máxima
%	ponto percentual
°C	grau Celsius
A	ampére
$A^{3+}B^{3+}O_3$	perovskita formada por cátions trivalentes
Au	ouro
Ba	bário
C_2H_5OH	etanol
C_3H_8O	álcool isopropílico (isopropanol)
C^{4+}	carbono tetravalente
$C_6H_8O_7$	ácido cítrico
$(C_6H_9NO)_n$	polivinilpirrolidona
$(C_8H_{14}O_2)_n$	polivinilbutiral
$C_{11}H_{22}O_{11}$	sacarose
cm^2	centímetro quadrado
cm^3	centímetro cúbico
CeO_2	óxido de cério
CH_4	metano
Co	cobalto
CO	monóxido de carbono
CO_2	gás carbônico
CO_3^{2-}	ânion carbonato
Co_3O_4	óxido de cobalto
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	nitrato de cobalto (hexa-hidratado)
$CoO(OH)$	óxi-hidróxido de cobalto
Cr	cromo
D	densificação
e^-	elétron

E	potencial
E^0	potencial padrão
E_a	energia de ativação
eV	elétron-volt
F	Faraday/constante de Faraday
Fe	ferro
g	grama
$GdBaCo_2O_{5+x}$	cobaltita de bário gadolínio
h	hora
H^+	cátion hidrogênio
H_2	gás hidrogênio
H_2O	água
Hz	hertz
K	Kelvin
kW	kilowatt
La	lantânio
ln	logaritmo natural
log	logaritmo
μm	micrômetro
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
Mn	manganês
Mn^{2+}	cátion manganês bivalente
Mn^{3+}	cátion manganês trivalente
Mn^{4+}	cátion manganês tetravalente
$MnCO_3$	carbonato de manganês
N	nitrogênio
N_2	gás nitrogênio
NaOH	hidróxido de potássio
Nb	nióbio
Nd	neodímio
$(NH_2)_2CO$	ureia

Ni	níquel
nm	nanômetro
O	oxigênio
O ₂	gás oxigênio
O ²⁻	ânion oxigênio bivalente
OH ⁻	hidroxila
Ω	ohm
P	pressão parcial
P _i	peso imerso
P _s	peso seco
P _u	peso úmido
R	constante universal dos gases
Sm	samário
Sr	estrôncio
Sr ²⁺	cátion estrôncio bivalente
Sb	antimônio
T	temperatura
TiO ₂	óxido de titânio
θ	<i>theta</i>
V	volts
W	watt
z	número de elétrons
Zr	zircônio
Zr ₂ O-8%Y ₂ O ₃	zircônia estabilizada com ítria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVO	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	26
3.1.1. Histórico	26
3.1.2. Princípios de funcionamento	28
3.1.3. Tipos de Células	34
3.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	37
3.2.1. A estrutura Perovskita	44
3.2.2. Cátodos para SOFC	47
3.2.3. Ânodos para SOFC	54
3.3. SÍNTESE DE MATERIAIS PARA SOFC	57
3.3.1. Métodos convencionais de síntese	58
3.3.2. Métodos avançados de síntese	59
3.3.3. Síntese por combustão de solução.....	60
3.4. FABRICAÇÃO DE COMPONENTES PARA SOFC	63
4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	75
4.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS.....	77
4.2. COMPOSIÇÃO DOS FILMES	77
4.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS	79
4.4. FABRICAÇÃO DOS FILMES.....	80
4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	88
4.5.1. Densificação e porosidade da YSZ	89
4.5.2. Análise microestrutural de topo	90

4.5.3. Determinação das fases.....	90
4.5.4. Caracterização eletroquímica	91
4.5.5. Espessura dos filmes e interfaces.....	93
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1. SUBSTRATOS DE YSZ E DE AÇO AISI 430.....	94
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	96
5.2.1. Formação da fase nos filmes.....	97
5.2.2. Microestrutura e espessura dos filmes	101
5.2.3. Caracterização eletroquímica dos filmes de LSM	116
6. CONCLUSÕES	131
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
8. REFERÊNCIAS.....	134

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial é fruto do desenvolvimento sócio-econômico de diversos países onde constantemente se exige maior fornecimento de energia em diversos setores como o industrial, agrícola, de instalações comerciais e de saúde e residencial. Dessa forma, o desenvolvimento de dispositivos eficientes e com baixo nível de poluição, que possibilitem formas de geração de energia que sejam sustentáveis, tem sido cada vez mais necessário (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(OMER, 2008). Outro importante fator que motiva o desenvolvimento e aperfeiçoamento de dispositivos geradores é a mudança de uma matriz energética baseada em grandes usinas de geração de energia elétrica em uma matriz em que a maior parte da geração seja feita de forma distribuída, onde o consumo da energia é realizado próximo ou no próprio local de sua produção (ACRES, 2001).

Em 2014 no Brasil houve um aumento de 2,9% na demanda interna de energia elétrica, com destaque para os setores comercial e residencial, que foi suprido com a ampliação da geração termoelétrica no país. Vale observar também que devido ao modelo de geração centralizado e não distribuído, as perdas com transporte e transformação de energia elétrica ocasionaram o desperdício de 14,9% do total produzido em 2014 (MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, 2015). Em nível nacional também nota-se que uma matriz centralizada é bastante frágil, o que fica evidente ao se verificar as causas de grandes apagões que ocorrem no Brasil, desde as últimas décadas até os dias de hoje. A estiagem, que baixa os níveis dos reservatórios e problemas em linhas de transmissão e em centrais de distribuição são os maiores responsáveis e deixam sem energia, ao mesmo tempo, grandes áreas do país e diversos estados da federação, repercutindo internacionalmente (“Brazil to strengthen energy supply after 11 states suffer blackouts”, 2015).

Nesse contexto, as células a combustível de óxido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*) apresentam-se como dispositivos com alto potencial de aplicação na geração sustentável de energia distribuída, devido à sua alta eficiência na conversão energética e baixos níveis de emissões (CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013). Atualmente, seu desempenho permite a fabricação de módulos com potência em torno de 350 kW,

podendo abastecer com energia elétrica e térmica residências, condomínios, universidades, hospitais e instalações comerciais de pequeno e grande porte, oferecendo como recurso a possibilidade de conexão do sistema na rede (*on grid*). Além disso, as SOFC são dispositivos versáteis com relação ao combustível podendo operar tradicionalmente com H₂ ou com outros combustíveis mais baratos e de mais fácil acesso como etanol, metano, gás natural e diesel, através da reforma interna ou oxidação direta do combustível (TAN; MATERIALS; FLEXCELL, 2014)(SANTARELLI et al., 2013)(ABDENEBI et al., 2015)(NOBREGA et al., 2012). Apesar das suas diversas vantagens e de já estar sendo utilizada em grandes empresas como *Google* e *Ebay*, no seu atual estágio de desenvolvimento, as SOFC ainda não se apresentam como uma tecnologia passível de implementação na larga escala residencial e comercial. Os principais motivos são seu elevado custo, sua confiabilidade e a necessidade de mão-de-obra especializada na sua instalação e manutenção. Além do desempenho, custo e confiabilidade também são fatores que estão relacionados aos processos de fabricação e montagem das SOFC (WEIMAR et al., 2013). A geração mais recente destes dispositivos, as SOFC de temperatura intermediária (*Intermediate Temperature SOFC – ITSOFC*) operam em temperaturas mais baixas, em torno de 650°C, e seus módulos podem ser fabricados com células unitárias interconectadas por um componente metálico. Assim, os outros componentes da célula podem possuir espessuras bastante pequenas, aumentando sua eficiência, diminuindo seu custo e ampliando seu potencial de aplicação (BECKEL et al., 2007b)(EVANS et al., 2009).

Nesse sentido é bastante útil o desenvolvimento de um processo simples e acessível para a fabricação de eletrodos cerâmicos baseados em óxidos com estrutura tipo perovskita para ITSOFC. Assim, pretende-se utilizar o método de combustão de solução, conhecido para a obtenção de pós cerâmicos de alta pureza (TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015), adaptando-o para a fabricação de filmes finos baseados em técnicas de deposição por aerografia/*spray* (FALCADE et al., 2010). Busca-se o controle microestrutural do filme obtido, através da correta manipulação das variáveis do processo, e também a diminuição da temperatura máxima do processo. O objetivo é que esta nova técnica, chamada de Combustão de Solução Aspergida (CSA), possa ser usada para fabricar composições com características catódicas, assim como com características anódicas, sobre substratos cerâmicos densos e sobre substratos

metálicos, com bom controle microestrutural. Também, a temperatura máxima do processo deve ser mantida relativamente baixa para evitar oxidação, quando houver, e o equipamento utilizado na deposição deve ser montado de forma simples e com componentes acessíveis.

No desenvolvimento do trabalho será explorado o potencial da técnica para a fabricação de eletrodos para SOFC, através da modificação dos parâmetros de deposição e das soluções precursoras utilizadas, frente à formação das fases, microestrutura e propriedades eletroquímicas dos filmes obtidos. Preferencialmente, a fase desejada deve ser obtida com alta pureza e a microestrutura final deve apresentar granulometria fina, poros pequenos e bem distribuídos, aumentando a área superficial do eletrodo.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é desenvolver e testar o método de Combustão de Solução Aspergida (CSA) utilizando um equipamento simples e com versatilidade para depositar os filmes sobre substratos aquecidos. Pretende-se validar o método como uma alternativa para a fabricação de filme finos cerâmicos com controle microestrutural na porosidade e tamanho de grão e que não necessitem de temperaturas muito elevadas de processamento.

Como objetivos específicos do trabalho estão a deposição de diferentes composições de filmes (LSM, LSCM e LCO) sobre substratos cerâmico (YSZ) e metálico (aço AISI 430) para a aplicação em SOFC e sua caracterização microestrutural e eletroquímica, a afim de comparar o desempenho com os obtidos por processos de deposição conhecidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.1.1. Histórico

A primeira célula a combustível foi concebida pelo britânico Willian Grove em 1839, baseada na descoberta de seu princípio de funcionamento pelo alemão Christian Friedrich Schönbein e utilizando eletrodos de platina, uma solução de ácido sulfúrico e recipientes contendo hidrogênio e oxigênio. Baseada na reversibilidade termodinâmica da eletrólise da água foi apenas nas últimas décadas que ganhou destaque no cenário mundial devido ao seu potencial de geração de energia sustentável. Este fato deve-se não ao desconhecimento de seus atratentes atributos, mas sim pelos diversos desafios técnicos encontrados no seu desenvolvimento, além da competição com os motores a combustão interna e turbinas a vapor, mais acessíveis na época (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(ACRES, 2001)(ANDÚJAR; SEGURA, 2009).

Um dos experimentos mais importantes para compreensão dos mecanismos físico-químicos e fundamentos teóricos das células a combustível foi realizado em 1893 na Alemanha pelo letão Friedrich Wilhelm Ostwald, que conseguiu determinar empiricamente a relação entre os principais componentes da célula a combustível, isto é, eletrodos e eletrólito, o agente oxidante e redutor utilizados e os ânions e cátions que participam das reações eletroquímicas (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

A primeira célula a combustível com potência apreciável para aplicação surgiu em 1896. Desenvolvida pelo norte-americano Willian W. Jacques trabalhava em temperaturas altas, acima de 400°C, onde o eletrólito era composto de NaOH fundido e o combustível era o ânodo de carbono. Sua célula, composta de 100 unidades tubulares, atingiu uma potência de 1,5 kW (APPLEBY, 1990). No entanto, sua eficiência eletroquímica era bastante baixa e os efeitos termoelétricos acabavam sendo mais predominantes na geração de corrente. Ainda em 1889, o alemão Ludwig Mond em parceria com o britânico Carl Langer, já haviam relatado a dificuldade de controlar problemas como vazamentos e inundação de eletrodos utilizando eletrólitos líquidos e no ano de 1900 o prussiano Walther Nernst desenvolvia os primeiros eletrólitos

sólidos baseados em óxido de zircônio, constatando o significativo aumento das propriedades elétricas de óxidos mistos com a temperatura (ANDÚJAR; SEGURA, 2009)(HOOGERS et al., 2003).

Na primeira metade do século XX, o suíço Emil Baur realizou uma série de experimentos incluindo a primeira célula a combustível de carbonato fundido e os primeiros estudos com eletrólitos sólidos para células de alta temperatura. Em 1937 e com a ajuda de seu colega H. Preis a primeira célula a combustível de óxido sólido foi desenvolvida na busca de eletrólitos mais gerenciáveis do que os eletrólitos fundidos (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(HOOGERS et al., 2003).

A primeira célula a combustível utilizada na prática de fato surgiu dos estudos do britânico Thomas Francis Bacon. A célula era baseada em eletrólito alcalino de hidróxido de potássio e foi a primeira célula a converter diretamente hidrogênio e ar em energia elétrica. A partir de 1945, os Estados Unidos, Alemanha e União Soviética passaram a fazer grandes investimentos na pesquisa de células a combustível culminando na utilização de dispositivos baseados na célula de Bacon nas missões espaciais dos programas *Gemini* e *Apollo*, fornecendo energia para os sistemas elétricos das espaçonaves (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(ANDÚJAR; SEGURA, 2009). Também nas décadas de 1950 e 1960, surgiram células que utilizavam ácido fosfórico e carbonatos fundidos como eletrólitos, as células de óxido sólido de alta temperatura que operam a 1000°C e as células de membrana polimérica hidratada de baixa temperatura. Na década de 70 a busca era por eletrodos com maior área superficial e menor deterioração, aumentando o desempenho e tempo de vida dos dispositivos (ANDÚJAR; SEGURA, 2009) e na década de 1980 os principais países investindo na tecnologia das células a combustível eram Estado Unidos, Canadá e Japão (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

A partir do final dos anos 1970 o Brasil iniciou a pesquisa em células a combustível e os primeiros trabalhos científicos publicados internacionalmente por pesquisadores brasileiros surgiram a partir da metade da década seguinte juntamente com a instalação de unidades experimentais de geração de energia. Em 2001 uma unidade de geração estacionária foi importada e instalada no estado do Paraná, sendo a primeira célula a combustível comercial em operação na América Latina, com capacidade de 200 kW. Em 2009, na cidade de São Paulo e com uma célula importada,

o primeiro ônibus movido por uma célula a combustível começou a circular e, conjuntamente, foi instalado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio (HOTZA; DINIZ DA COSTA, 2008)(LIN, 2009).

Nos últimos anos diversas empresas em diferentes países apostaram no desenvolvimento das SOFC buscando sua comercialização, podendo-se citar por exemplo: *General Electric, Ballard, Nex-Tech, TopSol, Smart Fuel Cell energy, SOFCMAN*, dentre outras. No entanto, a que mais chama a atenção é a norte-americana *Bloom Energy* que, possuindo um forte apoio do *U.S. Department of Energy*, logrou o desenvolvimento e fabricação de módulos abastecidos com gás natural, com potência de até 300 kW, atingindo grandes clientes como as empresas *Google* e *Ebay*.

3.1.2. Princípios de funcionamento

As células a combustível são dispositivos para geração de energia elétrica que convertem energia química em trabalho elétrico e calor, sendo uma célula unitária constituída por três componentes: ânodo, cátodo e eletrólito. Para que as células a combustível sejam efetivamente utilizadas, deve-se fazer a interconexão entre as células a combustível unitárias, de modo a fornecer maior potência, por isso são necessários mais dois componentes: interconector para ligação elétrica e selante para manter o conjunto lacrado hermeticamente. Os eletrodos são permeados pelos gases, catalisando as reações eletroquímicas através da captação ou condução dos elétrons até os sítios das reações e o eletrólito, isolante elétrico, promove apenas a condução dos íons (AU, 2002). Na Figura 1 pode-se observar esquematicamente a operação de uma célula a combustível.

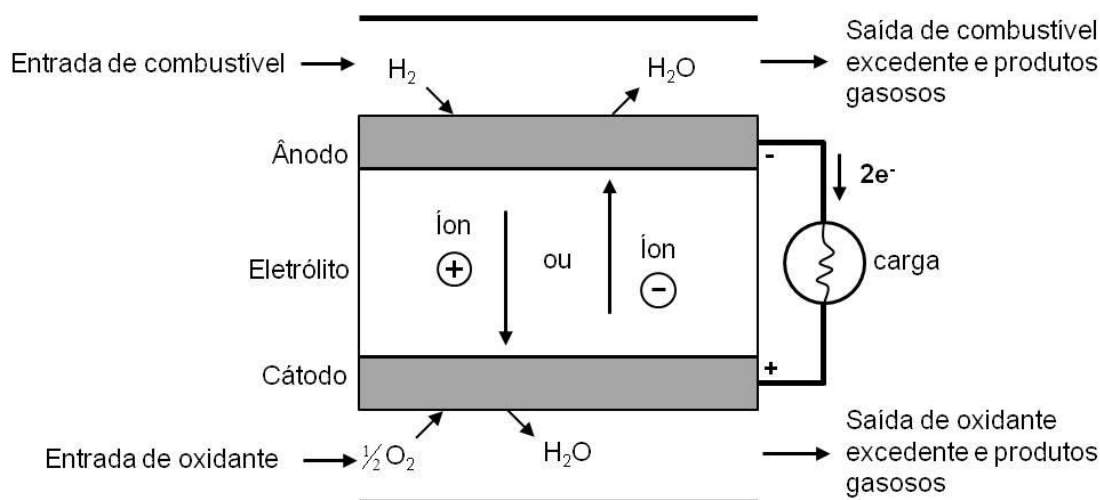


Figura 1: Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível unitária (AU, 2002).

De um modo geral, pode-se dizer que as células a combustível funcionam similarmente a uma bateria, porém sua energia não fica armazenada nos seus componentes, não havendo assim a necessidade de recarga, mas de um abastecimento contínuo de um combustível (hidrogênio), no ânodo, e um oxidante (ar), no cátodo (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(THOMAS; ZALBOWITZ, 1999). Isto é, o trabalho fornecido pelas reações químicas que ocorrem no cátodo e no ânodo não consomem os componentes da célula, que continua convertendo energia química em energia elétrica e calor enquanto for suprida com combustível (AU, 2002).

As células a combustível fazem a conversão direta da energia, sem a necessidade de combustão como etapa intermediária, proporcionando uma eficiência consideravelmente maior do que os sistemas termomecânicos convencionais, principalmente por não estarem limitadas ao ciclo de Carnot. Sistemas que operam de acordo com o ciclo de Carnot têm sua máxima eficiência teórica dependente das temperaturas dos reagentes e produtos envolvidos, sendo que quanto maior a temperatura dos produtos e menor a dos reagentes, mais eficiente será o dispositivo (HOOGERS et al., 2003). Dessa forma, o sistema não converterá toda energia térmica fornecida em energia mecânica, nem mesmo sob condições ideais, pois parte do calor será perdido para o ambiente (THOMAS; ZALBOWITZ, 1999). Em uma célula a combustível os reagentes e produtos estão na mesma temperatura e este caráter isotérmico promove um aumento na conversão de energia química em energia elétrica, pois não será consumida energia para aumentar a temperatura dos produtos.

Sendo assim, o máximo trabalho útil que pode ser realizado por um dispositivo operando neste sistema é dado pela diferença da energia livre de Gibbs, entre os produtos e os reagentes, aumentando sua eficiência (HOOGERS et al., 2003)(LARMINIE; DICKS, 2003).

Se considerarmos termodinamicamente que todos os processos eletroquímicos nas células a combustível fossem reversíveis poderia se dizer sua máxima eficiência teórica seria de 100% e seu potencial poderia ser calculado de acordo com a Eq. 1. Esse potencial é denominado *open circuit voltage* (OCV), ou potencial de circuito aberto.

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{zF} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde $\Delta\bar{g}_f$ é a energia livre de Gibbs específica molar de formação da água, F é a constante de Faraday e z é o número de elétrons que passam pelo circuito externo por molécula de água que, para células a combustível é 2. No entanto, a Eq.1 considera apenas uma forma de energia química, a energia livre de Gibbs de formação da água. Porém, nem mesmo a energia livre de Gibbs é constante, variando com a temperatura, pressão, concentração e estado físico das espécies envolvidas. Em outras palavras, considerar que a eficiência de uma célula a combustível é apenas a razão entre a energia elétrica produzida e a variação da energia livre de Gibbs não é muito útil, pois sob todas as condições seu limite será sempre 100%. Como parte da energia das reações eletroquímicas é convertida em calor, uma comparação entre sua eficiência e a das tecnologias de produção de energia elétrica através da queima dos combustíveis pode ser feita considerando a energia que seria produzida pela queima dos reagentes, ou seja, a entalpia molar de formação da água, $\Delta\bar{h}_f$, se o combustível for H₂. Portanto, podemos definir a eficiência das células a combustível como a razão entre a energia elétrica produzida por mol de combustível e a entalpia de formação dos produtos. No entanto, a formação da água a partir do hidrogênio, pode possuir dois diferentes valores de $\Delta\bar{h}_f$ dependendo do estado físico final das moléculas de água. Isto é, há mais energia perdida quando o resultado da reação é vapor de água, que corresponde a entalpia de vaporização da água. Assim, conforme a Eq. 2, sendo a máxima energia elétrica disponível a variação da energia livre de Gibbs há um limite máximo na

eficiência teórica das células a combustível definida pela razão entre a variação da energia livre de Gibbs e a variação da entalpia de formação, que é o calor liberado irreversivelmente pelas reações químicas (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

$$\eta_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

O potencial reversível que existiria a uma dada temperatura e pressão de uma célula pode então ser calculado a partir da equação de Nernst (Eq. 3), a partir do potencial (E^0) das reações nas condições padrão de temperatura e pressão (25°C e 1 atm, respectivamente), definido na Eq. 1 (LARMINIE; DICKS, 2003)

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo P as pressões parciais de operação dos reagentes, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases e F é a constante de Faraday (BASU; BASU, 2007).

Na prática, as células a combustível apresentam potenciais de operação menores, às vezes muito menores, do que aqueles previstos na Eq. 3 devido a perdas irreversíveis, mostradas na Figura 2. As polarizações têm origem em diferentes fenômenos sendo as quedas de potencial observadas em baixas e altas densidades de corrente são associadas às polarizações por ativação e concentração, respectivamente. A queda por ativação é influenciada por fenômenos que ocorrem na superfície dos eletrodos e ou na interface eletrodo/eletrólito, enquanto a queda por concentração depende da troca gasosa nos eletrodos. A faixa de queda mais ampla, a queda ôhmica, envolve a resistência dos componentes e, em alguns casos, também a passagem de combustível através do eletrólito, fenômeno conhecido como crossover (LARMINIE; DICKS, 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

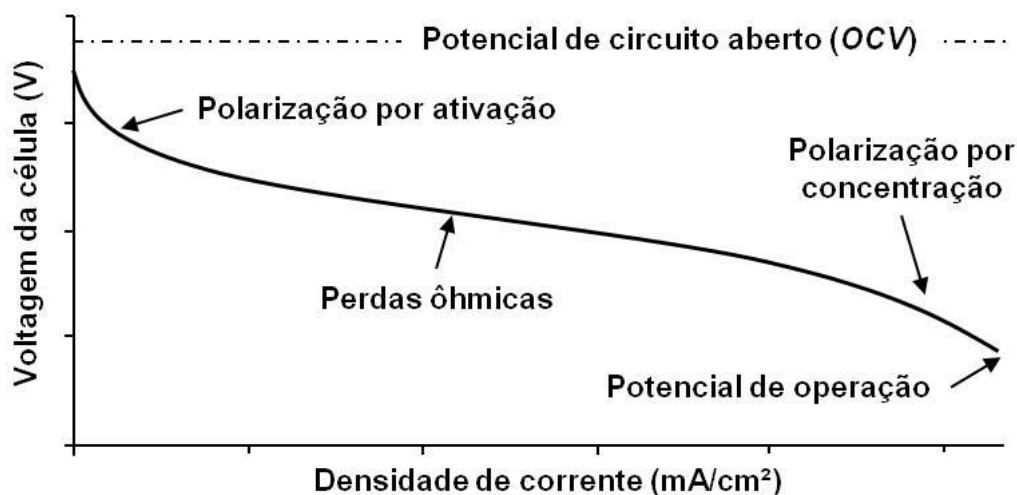


Figura 2: Queda de potencial de uma célula a combustível em operação (LARMINIE; DICKS, 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

A polarização por ativação está diretamente relacionada com as taxas em que ocorrem as reações eletroquímicas e é controlada pela cinética destas reações na superfície dos eletrodos, principalmente no cátodo, onde as reações são mais lentas. As perdas por polarização no ânodo se tornam mais expressivas quando outros combustíveis além do hidrogênio são utilizados, no caso de hidrogênio puro o potencial do ânodo é muito próximo ao teórico, e os processos que precisam ser ativados no cátodo controlam a reação global da célula. Outros processos como transferência dos elétrons através da dupla camada, dessorção dos produtos e natureza da superfície dos eletrodos também contribuem para este tipo de queda. O aumento da temperatura de operação da célula tende a diminuir os efeitos da polarização por ativação (HOOGERS et al., 2003)(LARMINIE; DICKS, 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

O crossover é um fenômeno mais presente nas células que operam em baixas temperaturas e afeta notoriamente o potencial de circuito aberto das mesmas. As espécies que atravessam o eletrólito no sentido inverso ao da reação global da célula cria uma corrente interna na célula que causa a queda no potencial (LARMINIE; DICKS, 2003)(KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

As perdas ôhmicas ocorrem devido à resistência ao fluxo de elétrons, nos eletrodos, e ao fluxo de íons no eletrólito, ambos de acordo com a lei de Ohm. É influenciada pelo design e montagem das células e pode ser diminuída aumentando a

condutividade dos componentes e diminuindo a distância entre os eletrodos pelo uso de um eletrólito mais fino (HOOGERS et al., 2003)(LARMINIE; DICKS, 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

A eficiência da troca gasosa dá origem à polarização por concentração. Conforme são consumidos os reagentes nos eletrodos ocorrem variações na concentração inicial dos gases, formando um gradiente de concentração que pode promover quedas bruscas no potencial de operação das células. Vários processos podem contribuir com estas perdas e um dos principais fatores é o fluxo gasoso lento nos poros dos eletrodos (HOOGERS et al., 2003)(LARMINIE; DICKS, 2003).

Nota-se então que há uma diferença na resposta elétrica de células funcionando em baixas e em altas temperaturas, sendo que para as primeiras, a polarizações podem ser mais expressivas, pois em temperaturas elevadas a maior atividade dos eletrodos favorece a cinética das reações químicas, melhora a condutividade dos componentes e favorece a troca gasosa (LARMINIE; DICKS, 2003). Embora o potencial de circuito aberto das células de baixa temperatura seja maior, estas tendem a possuir um potencial de operação mais baixo que as células de alta temperatura devido ao fato destas últimas apresentarem perdas menores quando em operação. Dessa forma, buscar a diminuição das perdas ôhmicas e por polarização significa atuar, por exemplo, no design e montagem das células a combustível, na melhoria da microestrutura dos eletrodos, na busca de eletrólitos mais condutores e mesmo na estruturação das células utilizando filmes finos, pois são fatores que podem resultar em melhoras significativas no desempenho final das células a combustível (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

Alguns tipos de células a combustível podem operar em cogeração, o que significa que, além da geração de energia elétrica descentralizada, há também a utilização do calor e dos vapores aquecidos da exaustão do dispositivo. A cogeração é, portanto, mais adequada com células a combustível que operam a altas temperaturas e pode aumentar sua eficiência global para cerca de 80% da eficiência teórica (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009)(VAN DER DOES, 1996). Em cogeração o calor excedente das células a combustível pode ser utilizado para aquecimento de água e ambientes, por exemplo. Ou em sistemas híbridos integrados, utilizando, por exemplo, vapores de baixa pressão para condensadores/gaseificadores ou, se

pressurizados os gases de entrada, pode até ser utilizado para gerar mais energia elétrica em uma turbina a gás (WAKUI; YOKOYAMA, 2012)(CHANEY et al., 1999).

No caso das células de alta temperatura também é possível a utilização do calor gerado para a reforma interna de hidrocarbonetos, que consiste em utilizar um reformador junto ao ânodo da célula. O reformador recebe os hidrocarbonetos e entrega H_2 para o ânodo da célula a combustível, diminuindo os gastos na geração de combustível e contribuindo para o aumento da eficiência dessas células a combustível (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002)(VAN DER DOES, 1996).

Notoriamente com boa eficiência, as células a combustível operam silenciosamente e com baixa emissão de poluentes e podem ser fabricadas em diferentes tamanhos o que possibilita a construção de dispositivos de alta e baixa potência, sem perder sua eficiência (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(HOOGERS et al., 2003).

3.1.3. Tipos de Células

A natureza dos materiais que compõe as células a combustível determina como as diferentes reações eletroquímicas podem ocorrer em cada tipo de célula, pois dependendo do íon transportado pelo eletrólito, diferentes reações químicas podem ocorrer nos eletrodos. As células são nomeadas de acordo com o material que constitui seu eletrólito e seu combustível, sendo que atualmente os tipos de células mais estudadas são (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002)(KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

- *AFC – Alkaline Fuel Cell* – Célula a Combustível Alcalina
- *PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell* – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
- *PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – Célula a combustível de membrana trocadora de prótons
- *MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell* – Célula a Combustível de Carbonato Fundido
- *SOFC – Solid Oxide Fuel Cell* – Célula a Combustível de Óxido Sólido

As células do tipo PEMFC também pode receber uma nomenclatura distinta de acordo com o combustível utilizado no seu abastecimento, sendo chamadas de DMFC (*Direct methanol fuel cell* – Célula a combustível de metanol direto) e de DEFC (*Direct ethanol fuel cell* – Célula a combustível de etanol direto), respectivamente. De uma forma geral, as aplicações dos diferentes tipos de células a combustível estão destacadas na Tabela 1.

Tabela 1: Aplicações das células a combustível (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

Célula	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
<i>Aplicações</i>	Espaçonaves, aplicações militares	Unidades estacionárias	Veículos, residencial, equipamentos portáteis	Unidades estacionárias	Unidades Estacionárias, geração híbrida

As principais características dos diferentes tipos de células a combustível são mostradas na Tabela 2. As células se diferenciam entre si principalmente pela temperatura de operação, materiais utilizados nos seus componentes, a natureza do íon transportado pelo eletrólito e por sua tolerância a impurezas no combustível. As SOFC destacam-se pela sua alta eficiência e potencial de fabricação de módulos de alta potência.

Tabela 2: Características dos principais tipos de células a combustível (HOOGERS et al., 2003)(KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

Célula	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
<i>Eletrólito</i>	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Membrana polimérica	Carbonato fundido	Cerâmicas densas
<i>Temperatura de operação</i>	50-120°C	180-210°C	60-100°C	630-650°C	600-1000°C
<i>Combustível</i>	H ₂	Gás natural/H ₂	H ₂ , etanol e metanol	Gás natural	Gás natural/H ₂
<i>Íon transp.</i>	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

<i>Eficiência</i>	35-55%	35-45%	35-45%	45-55%	55-60%
<i>Potência</i>	5kW	200kW	5-250kW	200kW-MW	2kW-MW

Uma das principais vantagens das células que operam em altas temperaturas (MCFC e SOFC) é a possibilidade de cogeração de energia, que pode elevar sua eficiência a valores em torno de 80% (ULLAH et al., 2015). A cogeração consiste no aproveitamento do calor gerado pela célula, trazendo além do aumento na eficiência, muitas vantagens econômicas. A cogeração pode ser realizada de diversas maneiras como, por exemplo, no acionamento de turbinas através dos vapores aquecidos que são expelidos das células (ZHANG et al., 2010). Uma outra maneira de produzir energia em cogeração, e que apresenta grande potencial, é o aquecimento doméstico de água e de ambientes, uma vez que o gasto energético para esses fins pode representar até 75% do consumo de uma residência (SEVENCAN et al., 2013). De uma forma geral, as principais vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

Célula	Vantagens	Desvantagens
<i>AFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa temperatura de operação - Rápido acionamento - Alta eficiência - Sem problemas de corrosão 	<ul style="list-style-type: none"> - São intolerantes a CO e CO₂ - Necessitam de reagentes com alta pureza - Eletrólito líquido: menos gerenciável
<i>PAFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Tolerante a até 30% de CO₂ - Operam em cogeração 	<ul style="list-style-type: none"> - Intolerante a CO (<2%) - Eletrólito líquido - Problemas com corrosão

<i>PEMFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito sólido e baixa temperatura de operação: facilidade de montagem e manuseio - Tolerante a CO - Eletrólito não corrosivo - Possui bom desempenho com alta tensão e corrente 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensíveis a impurezas - Baixa tolerância a CO (<50 ppm)e enxofre - Precisam de unidade de umidificação dos gases reagentes - Utiliza catalisador nobre (platina) de alto custo
<i>MCFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna de combustível - Operam em cogeração - Alta eficiência - Não utiliza catalisadores nobres 	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito líquido -Intolerante a enxofre - Alta temperatura de operação
<i>SOFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna de combustível - Operam em cogeração - Alta eficiência - Alta densidade de corrente - Eletrólito sólido - Utiliza catalisadores cerâmicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Difícil seleção de materiais devido à alta temperatura de operação - Problemas com tensões térmicas limitam sua vida útil

3.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

As células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) consistem de dois eletrodos sólidos porosos permeados pelos gases que conduzem os elétrons e catalisam as reações químicas, separados por um eletrólito cerâmico denso e condutor de íons O^{2-} . As SOFC com eletrólitos condutores de oxigênio são o tipo mais comum dessas células, mas há também SOFC com eletrólitos condutores protônicos, o que, no entanto, não altera significativamente a natureza das reações eletroquímicas que ocorrem no dispositivo (ARPORNWICHANOP; PATCHARAVORACHOT; ASSABUMRUNGRAT, 2010). Um esquema do funcionamento de uma célula SOFC operando com hidrogênio pode ser visto na Figura 3.

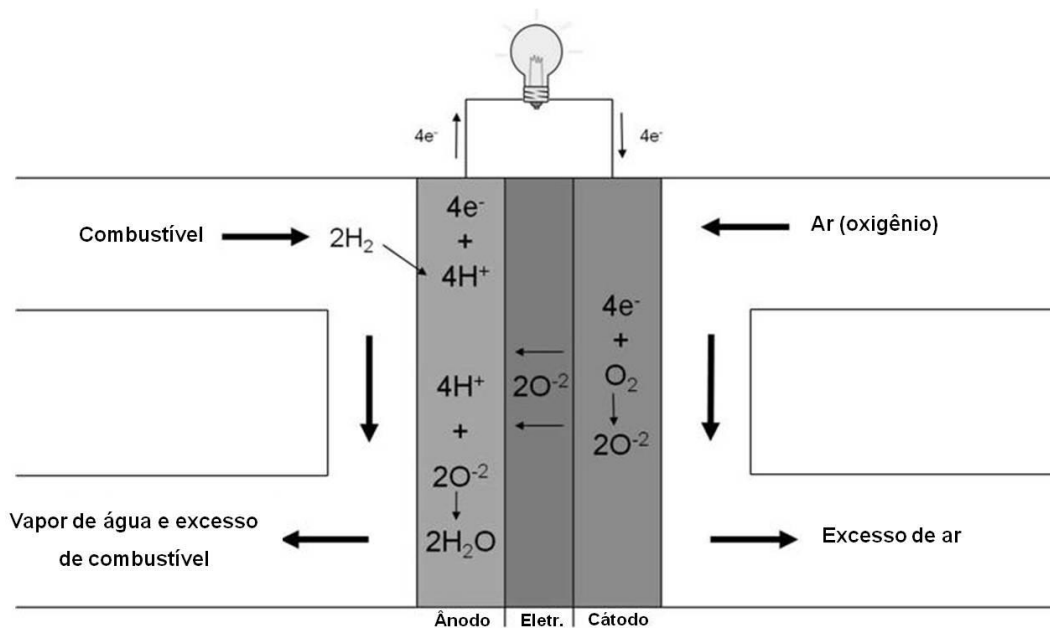
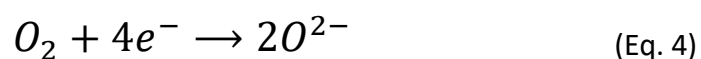


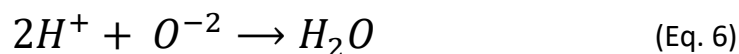
Figura 3: Esquema de uma SOFC durante sua operação com H_2 (HALMENSCHLAGER et al., 2011).

A reação catódica nas SOFC é um fator bastante limitante no seu desempenho, pois é a mais lenta das reações eletroquímicas dessa célula e, conseqüentemente, tende a aumentar a polarização por ativação, diminuindo seu potencial. No caso das SOFC com eletrólitos condutores de prótons a reação de formação da água se dá no cátodo, aumentando a quantidade de gases nesse eletrodo. Assim, além de uma forte polarização por ativação o cátodo também sofre mais com a polarização por concentração, dificultando ainda mais o trabalho desse eletrodo. Esse é um motivo pelo qual as SOFC condutoras de oxigênio ainda são preferíveis.

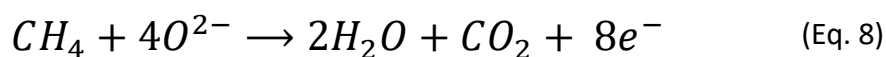
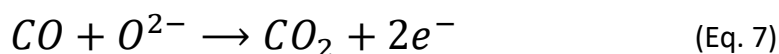
A reação catódica, descrita na Eq. 4, consiste na utilização dos elétrons conduzidos até o cátodo para a redução das espécies O_2 , fornecidas pela injeção de ar no componente (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002):



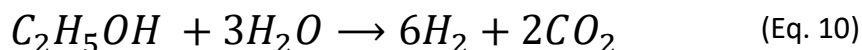
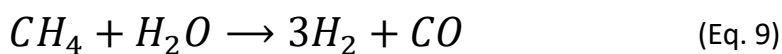
No ânodo podem ocorrer diferentes reações químicas de acordo com o tipo de combustível utilizado e sua pureza. Quando operando com H_2 , ocorre a oxidação do gás e liberação de elétrons, em seguida, há a combinação da espécie oxidada com O^{2-} , formando água (Eq. 5 e Eq. 6), conforme a reação anódica mostrada na Figura 4.



Reações com impurezas como CO e metano (CH₄), mostradas nas Eq. 7 e Eq. 8, também podem ser catalisadas no ânodo (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002):



Nos ânodos projetados para atuar com reforma interna de hidrocarbonetos as reações são mais complexas e podem ocorrer em diversas etapas. No trabalho de Nóbrega et al. (NOBREGA et al., 2014) foi fabricada uma SOFC com uma camada catalítica sobre o ânodo convencional, promovendo uma reforma interna gradual de combustível. Os combustíveis testados foram metano (CH₄) e etanol (C₂H₅OH) e ambos devem ser umidificados para que possam ser oxidados na superfície dos catalisador. A Eq. 9 e Eq. 10 mostram as reações propostas para uma SOFC funcionando sob essas condições:



As espécies formadas nessas reações são em seguida decompostas no ânodo convencional liberando seus elétrons para o circuito externo. No caso do metano, portanto, não há uma oxidação direta como a mostrada na Eq. 8, mas sim uma reforma (Eq. 9) que irá produzir hidrogênio e monóxido de carbono, que abastecerão a célula quando decompostos no ânodo convencional.

Como as demais células, os componentes que compõe uma SOFC unitária são ânodo, eletrólito e cátodo, para ligação de várias células em série ou paralelo surgem os interconectores ou placas bipolares e um selante para manter o conjunto lacrado. As SOFC são constituídas apenas por componentes sólidos, a primeira geração das SOFC eram células compostas de um eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), um ânodo composto de YSZ com uma dispersão de partículas de Ni metálico (Ni-YSZ) e um cátodo de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM). Para a fabricação dos *stacks* (empilhamento de células para produção de alta potência), eram utilizados interconectores cerâmicos e nos selantes, materiais vítreos. Essas células operam em altas temperaturas, entre 800 e 1000°C, o que é uma vantagem sob diversos aspectos, pois aumenta a cinética das reações químicas, a eficiência da troca gasosa e melhora a condutividade dos componentes, diminuindo todas as polarizações e ainda permitem reforma interna. Além disso, a saída de vapores em altas temperaturas facilita a cogeração elevando a eficiência destas células para cerca de 80% (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002). No entanto, das elevadas temperaturas também emerge uma séria restrição na seleção dos materiais que são geralmente de custo elevado e difícil processamento. A intolerância ao enxofre, uma ignição lenta e o alto desgaste dos materiais com a ciclagem térmica são também desvantagens das SOFC (ANDÚJAR; SEGURA, 2009)(KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

A escolha do componente que dá sustentação mecânica às células unitárias das SOFC influenciou de forma expressiva o progresso até o estágio atual de desenvolvimento destas células. As primeiras SOFC eram suportadas mecanicamente no eletrólito, isto é, a camada de óxido denso condutor de íons O₂ deveria ser espessa o suficiente para suportar as camadas porosas dos eletrodos sobre ela. No entanto, foi constatado que a diminuição da espessura do eletrólito de cerca de 200 µm para menos de 10 µm poderia diminuir significativamente as perdas ôhmicas da célula quando em operação. Assim, a segunda geração das células de óxido sólido passaram a utilizar finas membranas cerâmicas como eletrólito e aumentar a espessura de um dos eletrodos, de aproximadamente 50 µm para 200 µm, para fazer o suporte mecânico do conjunto, sendo o ânodo mais comumente escolhido para este fim (HOOGERS et al., 2003)(AU, 2002)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

Com o suporte mecânico da célula sendo feito nos eletrodos e a diminuição das perdas ôhmicas pelo uso de um eletrólito mais fino, temperaturas de operação inferiores a 800°C passaram a ser admitidas pelas SOFC, permitindo que um material metálico pudesse ser usado como interconector que, além de ser muito mais barato do que os óxidos normalmente utilizados, pode fazer o suporte mecânico para todo o resto da célula, possibilitando que todos seus componentes sejam filmes finos depositados um sobre o outro (ZHAO et al., 2009).

As células assim constituídas e que operam em temperaturas entre 500 e 800°C são a terceira geração das SOFC podem ser chamadas de células a combustível de temperatura intermediária (IT-SOFC – *Intermediate temperature solid oxide fuel cell*). As principais vantagens que surgem nestes dispositivos são menor densificação e menor fluência dos componentes, menos material utilizado e menores tensões térmicas são geradas, menos perda de calor e menos tempo para atingir a temperatura de funcionamento, além de ter seu custo total diminuído (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002). Através de modelamento numérico estima-se que 90% das reações eletroquímicas das SOFC ocorrem a menos de 10 μ m das interfaces eletrodo/eletrólito (ANDERSSON; YUAN; SUNDN, 2012). Dessa forma, uma SOFC do tipo IT-SOFC unitária pode possuir baixíssima espessura, diminuindo a queda ôhmica e o custo, por utilizar menos material, e ser conectada com outras células por interconectores metálicos que suportarão o conjunto, possibilitando a construção de dispositivos de alta potência (BECKEL et al., 2007b).

As principais funções e os principais materiais para cada componente das SOFC estão descritos na Tabela 4. Além de exibirem boas propriedades nas temperaturas de operação, é necessário que os materiais escolhidos sejam compatíveis física e quimicamente entre si. Isto é, devem possuir coeficientes de dilatação térmica similares e não devem reagir entre si nem degradar formando fases indesejadas. Portanto, as altas temperaturas de operação das SOFC, também impõem restrições na escolha dos materiais que podem ser usados em cada componente (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002)(NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Tabela 4: Componentes das SOFC, suas principais funções e os principais materiais utilizados em cada um (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009)(SAMMES; BOVE; PUSZ, 2006)(FLORIO et al., 2004).

Componente	Principais funções	Materiais usados
<i>Ânodo</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Catalisar a oxidação do H₂ - Conduzir elétrons até o circuito externo - Promover a formação de H₂O através da condução dos íons O²⁻ 	<ul style="list-style-type: none"> - Compósitos metal/cerâmica a base de níquel ou cobre com YSZ, GDC ou SDC - Algumas perovskitas - TiO₂/YSZ ou CeO₂/GDC
<i>Cátodo</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Conduzir elétrons até os sítios da reação - Catalisar a redução do O₂ - Transportar íons O²⁻ até o eletrólito 	<ul style="list-style-type: none"> - Perovskitas a base de lantânio, estrôncio, gadolínio ou ítrio, dopadas com antimônio, ferro, cobalto ou cálcio - Misturas dessas perovskitas com o material do eletrólito
<i>Eletrólito</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Transportar íons O²⁻ - Não conduzir elétrons - Não ser permeado por combustível 	<ul style="list-style-type: none"> - YSZ ou GDC - Perovskitas a base lantânio e gadolínio dopadas com estrôncio, magnésio, ferro ou cobalto
<i>Interconector</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Transferir de elétrons entre as células unitárias - Separar comburente a combustível - Manter o fluxo de gases para os eletrodos 	<ul style="list-style-type: none"> - Perovskitas a base de cromo e lantânio ou ítrio podendo ser dopadas com ferro, cobalto, níquel, magnésio ou estrôncio - Aços inoxidáveis revestidos com perovskitas
<i>Selante</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Vedar globalmente as células - Impedir a mistura dos gases do ânodo e cátodo 	<ul style="list-style-type: none"> - Vidros ou vitrocerâmicos contendo óxidos de lantânio, estrôncio, alumínio ou lítio, borossilicatos e silicatos alcalinos ou alcalinos terrosos

Com a queda na temperatura de operação uma série de novos materiais e processos tem sido estudada para aplicação nas IT-SOFC, pois estas não necessariamente utilizam os mesmos materiais que as SOFC de altas temperaturas. Nesse sentido, buscam-se materiais nanoestruturados, eletrodos que possuam maior atividade eletroquímica, eletrólitos mais condutores e processos que não exijam altas temperaturas de sinterização (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

Tabela 5: Principais configurações de montagem das SOFC (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002)(LINARDI, 2010)(KUHN; NAPPORN, 2010).

Configuração	Características	Desenho esquemático
<i>Planar quadrada</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Facilita a construção da célula unitária - Requer alta área de selagem 	
<i>Planar radial</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Trocador de calor integrado - Alimentação radial - Baixo gradiente de temperatura 	
<i>Tubular</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa densidade de corrente - Interconexão de células é facilitada 	
<i>Monocâmara</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Facilidade de fabricação - Tecnologia ainda bastante incipiente 	
<i>Segmentada</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Permite a compactação de muitas células - Maior potência para menor área 	
<i>Monolítica</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento da área eletródica - Dificuldade de fabricação 	

As SOFC também podem possuir algumas diferentes configurações de design e os estudos dessas configurações são motivados principalmente por melhorias na selagem dos compartimentos anódico e catódico, facilidade de manufatura e minimização das perdas ôhmicas (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002). As configurações mais produzidas e estudadas assim como algumas de suas principais características podem ser vistas na Tabela 5.

O bom rendimento em operação das SOFC e IT-SOFC está relacionado ao desempenho eletroquímico de cada componente e das interfaces formadas entre eles, estando assim a durabilidade dos dispositivos relacionada com a estabilidade microestrutural dos eletrodos porosos, à resistência do filme eletrolítico, a tensões térmicas e à compatibilidade e estabilidade química dos materiais. Estudos de monitoramento de potência e da microestrutura de células *post-mortem* com mais de 17.000 horas de operação acima de 800°C feitos por (LIU et al., 2012) e (MALZBENDER et al., 2012) indicam que a densificação na interface cátodo/eletrólito e o coalescimento de grãos no cátodo tem menor efeito na degradação das células do que a difusão dos átomos no cátodo e no eletrólito. Reações químicas na interface, que podem ser induzidas por polarizações elevadas na célula, podem formar zirconatos ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3) e o filme fino denso do eletrólito pode ser fragilizado pela difusão de manganês que se acumula no contorno de grão, ficando mais sensível a tensões térmicas. Assim, os desafios no desenvolvimento destes dispositivos envolvem a seleção dos materiais com boas propriedades e compatíveis entre si e de processos que favoreçam o controle da microestrutura, sejam de baixo custo, não necessitem de temperaturas muito acima da temperatura de operação da célula e que promovam uma boa adesão das partes entre si.

3.2.1. A estrutura Perovskita

Conforme visto na Tabela 4 da seção anterior, muitos dos materiais com potencial de aplicação nas SOFC apresentam uma estrutura cristalina do tipo perovskita. Desde as SOFC de primeira geração, propõem-se cátodos compostos por perovskitas e, mesmo com as mudanças na temperatura de operação, os materiais com maior potencial de aplicação nesse componente possuem a estrutura da

perovskita. Os materiais mais tradicionais nos interconectores também fazem parte do grupo das perovskitas, mesmo nas SOFC de terceira geração, em que são utilizadas ligas de aço neste componente, é muito comum revestir a liga com um filme denso de uma perovskita, aumentando a proteção contra corrosão. Além disso, nas SOFC mais modernas, de terceira geração, existem perovskitas com potencial de aplicação também no ânodo, possibilitando a utilização de outros combustíveis além do H_2 de alta pureza. O eletrólito é outro componente que, mais recentemente, também tem-se tentado fabricar com perovskitas, surgindo a possibilidade de fabricação de uma SOFC protônica, onde o íon transportado no eletrólito é o H^+ (TARRAGÓ et al., 2016).

As perovskitas são óxidos cerâmicos onde a estrutura básica possui composição ABO_3 . Derivada de uma estrutura cúbica simples, a perovskita é a estrutura na qual compostos onde os cátions A e B diferem consideravelmente em tamanho tendem a cristalizar. Os cátions maiores A formam uma rede cúbica de corpo centrado (CFC) com o oxigênio enquanto os cátions menores B ocupam sítios octaédricos no centro da célula unitária, como pode ser visto na Figura 4. Assim, os oxigênios ficam coordenados de forma diferente com os cátions, sendo que os cátions A possuem número de coordenação 12 enquanto os cátions B possuem número de coordenação 6. O interstício octaédrico formado pelos oxigênios expandidos pelos cátions A é maior do que os cátions B tornando-os instáveis, isto é, podem ser facilmente deslocados da posição central da estrutura, causando uma mudança na simetria do cristal, o que resulta em um dipolo elétrico permanente que se estende por toda a rede (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

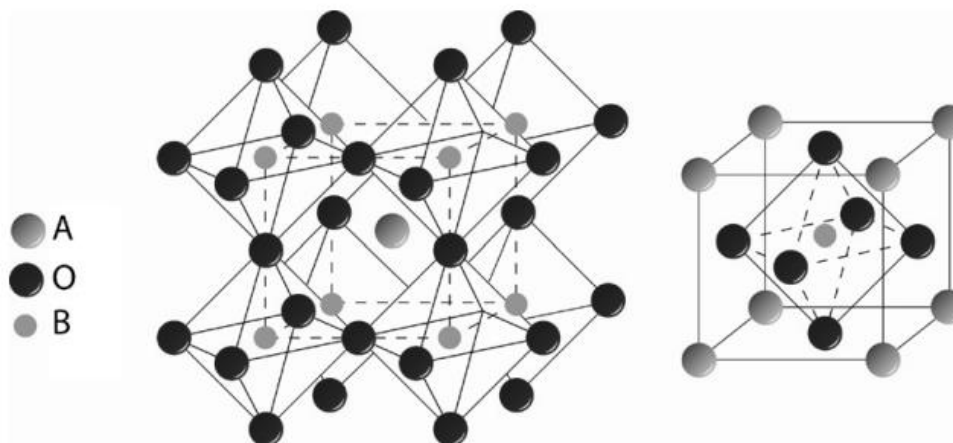


Figura 4: Posição dos íons em uma estrutura perovskita cúbica ideal (CHNONEOS et al., 2010).

A família das perovskitas apresenta-se extraordinariamente versátil em termos de propriedades, possibilitando sua aplicação em uma larga série de tecnologias. A diversidade de compostos que podem ser sintetizados nesta estrutura adquire suas propriedades, principalmente, através da diferente composição química e das transições de fases que ocorrem devido à temperatura podendo também ser dopada em um ou ambos os sítios.

As estruturas de bandas de energia formada nas perovskitas dependem da posição dos íons A e B e também do oxigênio na célula unitária, o que varia pouco as sobreposições de bandas de um composto para outro e influencia mais o nível de Fermi. Mais determinante nos efeitos de sobreposição de bandas e, portanto, nas diversas propriedades das perovskitas, é o potencial de Madelung. A força eletrostática relacionada com esse potencial é oriunda das energias de ionização dos íons envolvidos nas ligações químicas. Isso significa que o caráter da ligação química entre o oxigênio e os cátions envolvidos tem influência direta sobre as sobreposições das bandas. Alterações no potencial de Madelung, através do diferente caráter iônico-covalente das ligações químicas devido à presença de diferentes átomos na estrutura, causam significativas modificações na sobreposição das bandas de energia do composto cristalizado que determinam uma série de diferentes propriedades que as perovskitas podem possuir (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997)(ZOOK; CASSELMAN, 1973). Assim, a composição química da perovskita é o principal fator que define suas propriedades de estado sólido podendo conferir a esses materiais uma grande

variedade de características como, por exemplo, piezoelétrica, capacitiva, fotorrefractiva, transdutora, transparência, fotoluminescente, catalítica, condutora eletrônica, condutora iônica, etc. As diversas perovskitas podem, então, ser aplicadas em muitos dispositivos como dielétricos para microondas, sensores de NO_x, resistores, ferromagnéticos, condutores mistos, supercondutores, catalisadores, entre outros (BHALLA; GUO; ROY, 2000).

A dopagem das perovskitas influencia diretamente suas propriedades eletroquímicas pela dopagem nos sítios A e B, permitindo um controle sobre a valência dos cátions e alterando o número de vacâncias. Assim, as perovskitas com propriedades catalíticas, dopadas em sua maioria e com boa estabilidade térmica, apresentam características atrativas para sua aplicação em altas temperaturas e atmosferas oxidantes ou redutoras disponibilizando uma série de materiais para componentes de dispositivos eletroquímicos de alta temperatura para a geração de energia como as células a combustível (HAILE, 2003)(TANAKA; MISONO, 2001).

3.2.2. Cátodos para SOFC

Em uma célula a combustível de óxido sólido o cátodo é a interface entre o ar (oxigênio) e o eletrólito e suas principais funções são conduzir os elétrons até os sítios das reações e catalisar a redução do oxigênio. Portanto, o material deve possuir propriedades específicas nas temperaturas de operação, como condutividade elétrica, microestrutura porosa (entre 30 e 40%) e estável, atividade catalítica e compatibilidade física e química com o eletrólito e o interconector (FLORIO et al., 2004). A escolha do material do cátodo depende, inicialmente, do material do eletrólito, temperatura de operação e design da célula e do método que será usado para obtenção e preparação do componente (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

Os sítios mais favoráveis para a redução do O₂ são aqueles onde o fluxo de gás encontra os materiais do cátodo e do eletrólito em contato, esta zona é chamada contorno de fase tripla (TPB – *triple phase boundary*) e sua extensão, juntamente com a alta energia de ativação da redução do O₂ no cátodo, são dois dos principais fatores que influenciam o desempenho global das SOFC (FLORIO et al., 2004)(STEELE, 1997).

A observação *in-situ* do comportamento das espécies no TPB sob polarização catódica foi reportada por Backhaus-Ricoult et al. (BACKHAUS-RICOULT et al., 2008) e, segundo o mecanismo descrito, a ativação eletroquímica do cátodo é relacionada com a extensão da área ativa para incorporação do oxigênio, que por sua vez depende dos íons que enriquecem localmente parte da superfície do eletrólito no TPB. No entanto, o baixo coeficiente de difusão dos íons oxigênio na LSM é o fator que restringe a quantidade de sítios ativos na TPB para reação de redução do O_2 , tendo em vista que as vacâncias ocupadas por íons oxigênio que não estão em contato com o eletrólito difundem muito lentamente, enquanto aqueles oxigênios que são reduzidos nas vacâncias e que estão em contato com o eletrólito são rapidamente transportados para o ânodo (WANG et al., 1997).

O cátodo terá um melhor desempenho quando sua microestrutura porosa favorecer o fluxo de gás em seu interior e, ainda mais importante, aumentar as zonas de reação pelo aumento da área de TPB (FLORIO et al., 2004)(HAANAPPEL et al., 2005). Dessa forma, o método de obtenção desses materiais deve ser ajustado de modo a favorecer não apenas a formação da fase desejada, mas também seus aspectos morfológicos buscando a formação de uma nanoestrutura com grãos e poros bastante finos para aumentar a área superficial específica (HOTZA; DINIZ DA COSTA, 2008). Nesse sentido, materiais cerâmicos nanoestruturados podem melhorar o desempenho das SOFCs quando aplicados em seus componentes. No caso do cátodo, a taxa de catálise do O_2 pode ser aumentada pela criação de mais sítios ativos, como resultado de um aumento considerável de área superficial específica (DARBANDI; HAHN, 2009). A formação de uma estrutura porosa onde os poros estão bem distribuídos e em escala nanométrica previne o crescimento de grão no material, ajudando a preservar os grãos o mais fino possível nas temperaturas de processamento dos componentes e durante a operação da célula. Se obtida essa estrutura mesoporosa é possível que haja uma diminuição na energia de ativação para a redução de O_2 (GROZA, 1999). Quando são utilizados pós nanocristalinos e com alta área superficial específica como matéria-prima de partida para a fabricação dos eletrodos, pode-se conseguir baixar a temperatura de processamento, prevenindo crescimento de grão e reações indesejadas, devido a melhor sinterabilidade dos pós nanoestruturados (CHEN et al., 2008). A incorporação de metais nobres em filmes catódicos condutores mistos, em

sinergia com a estrutura mesoporosa, pode melhorar o desempenho do cátodo, permitindo sua aplicação em temperaturas tão baixas quanto 500°C (KIVI et al., 2008).

O material mais comumente utilizado em cátodos de SOFC de altas temperaturas são compostos com a estrutura tipo perovskita de manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM) com composição não estequiométrica $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, pois possuem boas propriedades em altas temperaturas de operação e são compatíveis com eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) (SAHU; GHOSH; SURI, 2009). As perovskitas podem ser dopadas em ambos os sítios o que altera diversos fatores relevantes para sua aplicação como cátodos de SOFC, trazendo vantagens e também algumas limitações, além de causar distorções na estrutura mostrada na Figura 4. A estequiometria do oxigênio varia com a temperatura e a pressão parcial de O_2 , porém a estrutura cristalina depende principalmente da temperatura e composição química (FLORIO et al., 2004)(BADWAL et al., 2001).

O LaMnO_3 é um semicondutor intrínseco do tipo p, com estequiometria $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, onde a presença de vacâncias catiônicas, principalmente nos sítios A, provoca a não-estequiometria do oxigênio que, ocupando estas vacâncias, deixa a manganita de lantânio com excesso de oxigênio em sua estrutura provocando o aparecimento de espécies Mn^{4+} . A razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pode ser aumentada com a dopagem tanto nos sítios A quanto nos sítios B, aumentando a quantidade de buracos e, logo, a condutividade elétrica. No entanto, a dopagem nos sítios A com cátions bivalentes como o Sr^{2+} é mais comum, pois além de melhorar a condutividade, também estabiliza a manganita frente à YSZ em quantidades até 15%, segundo os cálculos termodinâmicos de Yokokawa et al. (YOKOKAWA et al., 1992). A quantidade de Sr^{2+} na estrutura da LSM também influencia outras propriedades: em excesso, o estrôncio piora as propriedades mecânicas da LSM, mas se administrado em quantidades menores, melhora a sinterabilidade do pó. Além disso, o coeficiente de dilatação térmica da LSM aumenta gradativamente com a quantidade desse dopante na estrutura, passando de valores de $11,2 \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ para a manganita de lantânio pura, para valores de $11,7 \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ e $12 \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1})$, para quantidades de 5% e 10% de Sr^{2+} , respectivamente (FLORIO et al., 2004). Um aumento excessivo no coeficiente de dilatação térmica na LSM pode torná-la incompatível com eletrólitos de YSZ, tendo em

vista que a YSZ possui um coeficiente de dilatação térmica de $10,5 \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ (TIETZ, 1999).

Embora a dopagem dos sítios B seja atrativa do ponto de vista de condutividade iônica, há um aumento muito elevado no coeficiente de dilatação térmica, o que ocorre de forma menos expressiva dopando os sítios A. Além disso, a dopagem com estrôncio pode causar transições da estrutura ortorrômbica para romboédrica e, em maiores concentrações, para tetragonal ou cúbica (FLORIO et al., 2004)(CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997)(PEÑA; FIERRO, 2001)(SILVA; SOARES, 2009). Portanto, a fração de dopante na manganita deve ser cuidadosamente selecionada para buscar a melhora das propriedades de interesse, mas sem deixar de manter um bom compromisso entre elas (MEIXNER; CUTLER, 2002).

Tipicamente, a estrutura da LSM utilizada nas SOFC é a romboédrica, que é estabilizada pelos íons Sr^{2+} em quantidades molares de até 30%. No caso das manganitas de lantânio puras (LaMnO_3), Cortés-Gil et al. (CORTÉS-GIL et al., 2010) analisou a influência da temperatura do tratamento térmico na formação das fases e relatou a obtenção de uma estrutura ortorrômbica com temperatura a 1400°C . Quando utilizada uma temperatura de 900°C , a estrutura obtida foi a romboédrica. Assim, é possível que essa transição não seja relevante caso o material seja processado em temperaturas relativamente baixas.

Para as IT-SOFC, a diminuição da temperatura de operação prejudica o desempenho da LSM, principalmente pela redução da quantidade de sítios ativos, uma vez que estes dependem da difusão das vacâncias de oxigênio. Para melhorar o desempenho do cátodo em temperaturas mais baixas discutem-se algumas soluções, sendo uma delas a mistura de pós de YSZ com os de LSM durante seu processamento, formando um cátodo compósito ou ainda uma fina camada funcional compósita que será posteriormente recoberta com LSM puro (HAILE, 2003)(SUN et al., 2010). Com isso há um aumento da área de TPB, melhorando o desempenho e compensando as perdas cinéticas devido à baixa atividade catalítica da LSM em temperaturas inferiores a 800°C (CHANG et al., 2011)(MOGENSEN; SKAARUP, 1996). Porém, a utilização dos cátodos compósitos pode aumentar a queda ôhmica da célula durante a sua operação. O controle da microestrutura e uma boa adesão do eletrodo ao eletrólito são também fatores primordiais no desempenho dos cátodos, que podem ser aprimorados pela

utilização de nanoestruturas (BEBELIS et al., 2006)(GONG et al., 2011). Também já foi reportado que a utilização de camadas intermediárias de condutores de O^{2-} depositadas entre o eletrólito e o cátodo podem, apesar de aumentar a resistência interna da célula, diminuir significativamente a polarização catódica da célula, o que irá colaborar com o aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis (YANG et al., 2010). Outra dificuldade na aplicação de camadas intermediárias funcionais é que os materiais que promovem uma queda significativa na polarização catódica podem possuir coeficientes de dilatação térmica muito elevados, diminuindo sua compatibilidade físicas com eletrólitos de YSZ e requerendo altas temperaturas de processo para promover a adesão entre os materiais (TIETZ, 1999)(MORENO et al., 2014).

Uma alternativa atraente na tentativa de diminuir a temperatura das SOFC é a utilização de condutores mistos, materiais que podem conduzir simultaneamente elétrons e íons. Os elétrons são transportados até os sítios das reações e, em seguida, as espécies reduzidas de oxigênio são transportadas até o eletrólito, assim os sítios das reações de redução do oxigênio não estão mais restritos ao TPB, mas ocorrem ao longo de toda a superfície exposta do material dependendo apenas da troca gasosa e da difusão no estado sólido (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012)(TARANCÓN et al., 2010).

A Figura 5 mostra um desenho esquemático da reação catódica em cátodo convencional, que possui apenas atividade catalítica e condutividade eletrônica, e um cátodo condutor misto (MIEC). As moléculas de oxigênio penetram na porosidade do cátodo e, no primeiro caso, têm de ser adsorvidas e transportadas até o sítio ativo do TPB para poderem ser reduzidas e injetadas no eletrólito (Figura 5.a). No segundo caso, a redução da oxigênio pode ocorrer ao longo da superfície do cátodo, muito próxima ao local de adsorção, pois a condutividade iônica do material pode, após a redução, transportar os íons até a interface com o eletrólito (Figura 5.b). Essa alteração no mecanismo físico da reação eletroquímica tende a melhorar o desempenho dos cátodos condutores mistos, pois aumentam sua área ativa tornando-os melhores catalisadores (RICHTER et al., 2009).

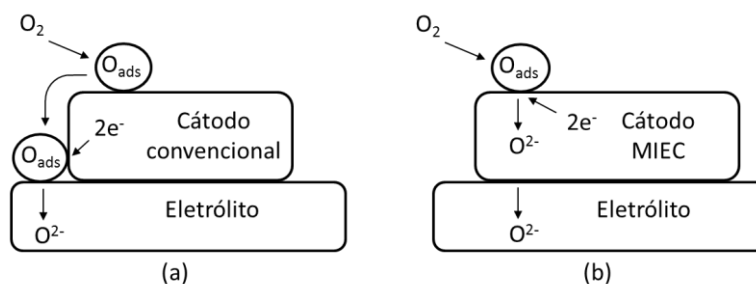


Figura 5: Mecanismo da reação de redução de oxigênio em (a) um cátodo convencional e (b) em um cátodo condutor misto.

As principais desvantagens que podem surgir do uso de MIECs em cátodos das SOFC é a sua estabilidade química frente à YSZ, podendo reagir e formar fases indesejadas que, além de serem normalmente isolantes elétricos, também podem possuir um coeficiente de dilatação térmica elevado ocasionando a formação de trincas no componente, o que leva a um aumento da polarização no eletrodo e na interface cátodo/eletrólito, diminuindo o desempenho da SOFC (BADWAL et al., 2001)(KOSTOGLLOUDIS; TSINIARAKIS; FTIKOS, 2000). Para amenizar os efeitos dessa incompatibilidade alguns autores sugerem a utilização de uma camada de compatibilização na interface cátodo/eletrólito que impeça a reação entre eles e ainda possua uma dilatação térmica intermediária, para diminuir as tensões térmicas. Ou ainda, é possível também a utilização de outros materiais no eletrólito, baseados em óxido de cério ou galatos de lantânio (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012)(BAQUÉ et al., 2008). De todos os modos, a própria estabilidade química de alguns compostos de condutores mistos em temperaturas mais elevadas também é um fator limitante na sua aplicação em SOFCs e IT-SOFCs.

Tipicamente, os MIECs utilizados em SOFCs são compostos cerâmicos com estrutura perovskita, assim como a convencional LSM, porém com diferentes composições. As ferritas de lantânio são exemplos comuns de MIECs para IT-SOFC, onde as perdas cinéticas em temperaturas mais baixas são compensadas pelo aumento na zona ativa de redução do material. Na perovskita de LSM, a dopagem dos sítios B com íons de Co aumenta a difusão de oxigênio e a substituição do Mn por íons de Fe pode agilizar os processos de troca na superfície do catalisador. Assim, ferritas de lantânio dopadas com estrôncio e cobalto, com uma fórmula geral (LSCF) apresentam boas propriedades para aplicação em cátodos de IT-SOFC (TAI et al.,

1995). No entanto, a dilatação térmica desses compostos não é compatível com a dos eletrólitos de YSZ, fazendo-se necessário o uso de camadas de compatibilidade ou a utilização de outros eletrólitos (TORRES-GARIBAY; KOVAR; MANTHIRAM, 2009). Também é comum a fabricação de cátodos compósitos de LSCF com eletrólitos baseados em óxido de cério, podendo diminuir a polarização no cátodo. De uma modo geral, a LSCF possui elevada atividade para a redução de O_2 e também elevada condutividade mista (JUN KO et al., 2012).

Outros materiais, com estruturas de perovskitas em camadas ou duplas perovskitas que também são condutores mistos, possuem bom potencial de aplicação em cátodos de SOFC e IT-SOFC. Essas estruturas podem estar coordenadas por 4 ou 5 átomos de oxigênio e possuem tipicamente as fórmulas gerais $A_2BO_{4+\delta}$ ou $AA'B_2O_{5\pm\delta}$ (KIM; IRVINE, 2012). Algumas composições típicas dessas perovskitas são $La_2NiO_{4+\delta}$ e $La_2CoO_{4+\delta}$, ou com três cátions $GdBaCo_2O_{5\pm\delta}$ e $PrBaCo_2O_{5\pm\delta}$ (TARANCÓN et al., 2008). Essas estruturas normalmente não precisam de grandes quantidades de dopantes para aumentar a difusão de oxigênio, o que deve-se a sua estrutura cristalina onde átomos de oxigênio estão situados em um plano entre as camadas formadas pelos cátions. Esse caminho de difusão anisotrópico pode apresentar uma condutividade de até uma ordem de grandeza a mais do que cátodos compósitos de LSCF/GDC, por exemplo. Além disso, essa estrutura ordenada de cátion também contribui na melhora da troca de oxigênio na superfície do catalisador (TARANCÓN et al., 2010). A dopagem nessas perovskitas tende a aumentar demasiadamente o coeficiente de dilatação térmica e também aumenta a resistência do eletrodo. Perovskitas desse tipo dopadas apresentam maior polarização catódica devido à desordem introduzida na estrutura pela adição dos cátions dopantes (KIM; IRVINE, 2012).

Para as SOFC que operam com condução de prótons no eletrólito são necessárias diferentes composições da estrutura perovskita dos eletrodos. Esse tipo de cátodo deve conduzir prótons simultaneamente com o oxigênio e os elétrons, sendo algumas composições baseadas em ferritas de bário, com fórmula $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (CHOI et al., 2012a). Modificações desta composição com cátions de Ni ou Nb são propostas para eliminar o Co pois, apesar proporcionar boas propriedades eletroquímicas, promove um aumento considerável na dilatação térmica, além de favorecer a redução indesejada e evaporação de cátions (LIN et al., 2012). Também é

possível se obter cátodos para esse tipo de SOFC através da modificação do material condutor de prótons do eletrólito, como $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, com metais de transição como o Fe. No entanto, apesar de sua boa condutividade aniônica e catiônica, a condutividade dos elétrons e a atividade catalítica são prejudicadas (ZHANG et al., 2015). Obviamente, nenhuma das composições de cátodos para SOFC condutoras de prótons é compatível com eletrólitos de YSZ, sendo normalmente utilizados eletrólitos baseados em óxidos de cério ou outras composições de perovskitas (TARRAGÓ et al., 2016).

3.2.3. Ânodos para SOFC

O ânodo em uma célula a combustível é o eletrodo responsável por receber o combustível e faz sua interface com eletrólito. O material anódico deve possuir sítios ativos para a oxidação do combustível e promover sua reação eletroquímica com os íons provenientes do eletrólito. Assim como o cátodo, o ânodo deve ser poroso para permitir um fluxo gasoso e seu interior para levar o combustível até os sítios da reação. Além disso, a troca gasosa no ânodo ainda envolve os produtos da reação eletroquímica do combustível, que podem variar de acordo com o tipo e pureza do combustível utilizado. Finalmente, o ânodo deve transportar os elétrons gerados nas reações eletroquímicas para o circuito externo ou interconector (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002)(FLORIO et al., 2004).

Os sítios para as reações eletroquímicas estão nos TPBs e os mecanismos da reação e a extensão do TPB são os principais responsáveis pela polarização anódica das SOFC. Porém a queda ôhmica no ânodo é muito pequena comparada à queda de voltagem total da célula, cuja contribuição principal é feita pela polarização no cátodo.

O uso eficiente de hidrocarbonetos como combustíveis para SOFC é um dos aspectos mais relevantes a ser considerado no atual estágio de desenvolvimento desses dispositivos. O ânodo é o eletrodo que trabalha com o combustível e, portanto, fica exposto a todas as impurezas contidas nele e também a qualquer produto que possa se formar de sua decomposição. Assim, a flexibilização no combustível passa principalmente pelo material que compõe o ânodo da SOFC, isto é, o material deve catalisar a oxidação do combustível e, ao mesmo tempo, suportar a presença das

eventuais impurezas e dos produtos da reação, sem modificação microestrutural ou perda de propriedades. Além disso, o material deve manter sua composição e microestrutura estáveis durante a operação da célula, deve possuir o coeficiente de dilatação térmica similar ao dos outros componentes e também não reagir com os mesmos (HOOGERS et al., 2003)(EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002).

O material convencionalmente utilizado no ânodo das SOFC é um compósito de matriz cerâmica de YSZ com uma dispersão de partículas metálicas de Ni. Com esta configuração, a matriz cerâmica de YSZ é responsável pelo transporte iônico do ânodo e por sua compatibilidade química e física com o eletrólito, que é composto por uma camada densa de YSZ. Já as partículas de Ni atuam na catálise das reações eletroquímicas e no transporte eletrônico e possui boas propriedades mecânica, além de fazer uma melhor distribuição do calor gerado pelas reações, o que diminui as tensões térmicas no ânodo. Além disso, a microestrutura deve ter tamanho de grão controlado e possuir uma porosidade elevada, em torno de 40%, para uma zona de TPB adequada e também para uma boa circulação de gases (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002)(AU, 2002)(LARMINIE; DICKS, 2003). A concentração das partículas de Ni deve ser suficiente para que haja percolação da fase dispersa, de modo a garantir um caminho para a coleta de elétrons e, normalmente, são adicionados formadores de poros durante o processamento para garantir uma porosidade final elevada. A matriz de YSZ deve impedir a sinterização e coalescimento das partículas de Ni (HOOGERS et al., 2003)(THOMAS; ZALBOWITZ, 1999).

Para a reação eletroquímica dos ânodos Ni/YSZ alguns mecanismos de reação são propostos, porém não há evidências eletroquímicas muito claras a respeito de nenhum deles. De um modo geral, a reação precisa de uma zona de TPB para ocorrer e, nesse caso, a TPB é formada por Ni/YSZ/H₂. Na Figura 6.a é mostrado um desenho esquemático do mecanismo de reação anódica mais comumente aceito (MAHATO et al., 2015). Nele ocorre a transferência de carga através da difusão dos prótons H⁺ do sítio da reação na partícula metálica até a superfície do condutor iônico, onde recebem o ânion O²⁻ e é expelido no escapamento da célula na forma de vapor de água. Os materiais anódicos também podem ser substituídos por cerâmicos condutores mistos (MIEC), com potenciais vantagens. O mecanismo da reação anódica nesse caso fica um pouco diferente e também é mostrado na Figura 6.b para comparação. No ânodo

MIEC, o hidrogênio adsorvido é quebrado, liberando os elétrons e o íon H^+ . O íon O^{2-} , transportado pelo ânodo desde o eletrólito até o sítio da reação, reage com íon H^+ formando H_2O .

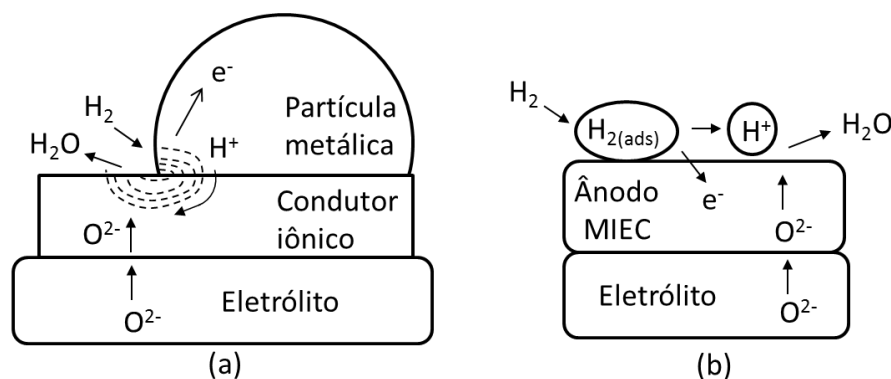


Figura 6: Mecanismo proposto para a reação eletroquímica anódica em (a) um ânodo *cermet* convencional e (b) em um ânodo MIEC.

Os ânodos convencionais das SOFCs operam apenas com H_2 e não aceita nenhum tipo de hidrocarboneto como combustível, pois há a formação e deposição do carbono presente no combustível na superfície do catalisador causando o envenenamento da célula e comprometendo seu desempenho. Em temperaturas mais altas, pode-se diminuir a deposição de carbono, pois a temperatura favorece a estabilidade da fase gasosa, no entanto, é mais apropriada a substituição dos materiais que compõe o ânodo (CIMENTI; HILL, 2009). Nesse sentido, novos materiais baseados em óxidos cerâmicos e compósitos cerâmica/metal têm sido propostos, buscando a utilização de hidrocarbonetos com baixa ou nenhuma deposição de carbono na superfície ativa, visando um aumento na sua vida útil (NOBREGA et al., 2014)(POMFRET; STEINHURST; OWRUTSKY, 2013).

Alguns novos ânodos são propostos substituindo-se o Ni por ligas de Fe-Ni, onde a adição de ferro diminui a deposição de carbono, pois suprime a formação de ligações C-C e diminui a força motriz para nucleação de carbono na superfície do catalisador (CHO; CHOI; LEE, 2013). Também pode haver uma substituição total do Ni por Cu, que apresenta uma menor propensão á deposição de carbono, porém com uma baixa temperatura de fusão, o que favorece o coalescimento do metal no *cermet*

e também torna impraticável o processamento em temperaturas muito altas (COSTA-NUNES; GORTE; VOHS, 2005).

A substituição total dos *cermets* por óxidos condutores mistos tem sido proposta, pois possui potencialmente uma série de vantagens como maior estabilidade microestrutural e compatibilidade física e química com os outros materiais. Podem-se somar também, dependendo do caso, vantagens nas propriedades eletroquímicas e facilidade de processamento. Nesse sentido, a perovskita de cromita de lantânio, dopada nos sítios A e B com estrôncio e manganês, é um material que apresenta boa atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos como metano e etanol. Embora a presença do Cr nos sítios B diminua a condutividade total dessa perovskita, ela melhora a estabilidade e a tolerância ao enxofre do composto. Uma composição típica é $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM), que possui boa condutividade mista e atividade catalítica (HUANG et al., 2007)(ZHA et al., 2005). O uso de cátions alternativos como Ce nos sítios A, pode aumentar a atividade catalítica e seu potencial de circuito aberto, especialmente quando abastecida com metano. O desempenho final dos ânodos de LSCM é comparável com os ânodos convencionais de Ni/YSZ e apresentam melhor desempenho quando abastecidos com metano e boa tolerância ao enxofre (WENYI et al., 2012). Além disso, essas perovskitas possuem boa compatibilidade física com eletrólitos de YSZ, pois apresentam um coeficiente de dilatação térmica de $9,3 \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ (TAO; IRVINE, 2003).

Perovskitas baseadas em titanatos de estrôncio dopados com lantânio são ânodos potenciais para SOFC operando com hidrocarbonetos, pois apresentam boa condutividade elétrica em atmosferas redutoras e estabilidade estrutural e química. As propriedades eletroquímicas são melhoradas com a dopagem de cátions como o Cr, sendo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ uma composição comum (DU et al., 2013).

3.3. SÍNTESE DE MATERIAIS PARA SOFC

Diversos métodos têm sido empregados para sintetizar compostos cerâmicos, principalmente perovskitas, com propriedades atrativas para seu uso em componentes de células a combustível de óxido sólido. As diferentes rotas de síntese influenciam no desempenho final do componente, pois modificam várias de suas características como

a formação e estabilização das fases corretas, a quantidade de sítios ativos, o tamanho de grão, a área superficial específica, entre outras. Também, a correta manipulação de um mesmo método pode apresentar diversas modificações no desempenho dos componentes das SOFC, influenciando diretamente as quedas e perdas que ocorrem normalmente durante a operação dos dispositivos (BELL, 2000)(GAOKE et al., 2006).

De um modo geral, o método de síntese escolhido e seu ajuste adequado devem promover a dopagem efetiva dos compostos, impedindo a segregação de outras fases. O controle dos aspectos morfológicos dos materiais obtidos é também um importante fator a ser considerado. Por exemplo, a obtenção de partículas com alta área superficial específica é desejável nos eletrodos e partículas finas que favoreçam a sinterização são desejáveis no eletrólito. O conjunto adequado dessas características melhorara o desempenho de cada componente individualmente e, portanto, da SOFC como um todo (MANOHARAM; PATIL, 1993)(DA CONCEIÇÃO et al., 2009).

3.3.1. Métodos convencionais de síntese

O método de mistura de pós foi primeiramente empregado para obtenção de perovskitas de LSM, sendo comumente utilizado devido a sua simplicidade. Neste método, os pós precursores são misturados em quantidades estequiométricas, de acordo com a composição desejada, e calcinados em alta temperatura. A difusão dos átomos promove a solubilização das matérias-primas umas nas outras, formando uma solução sólida com a composição calculada. Como o processo depende de difusão, o tratamento térmico ao qual os reagentes são submetidos é normalmente realizado a alta temperatura (>1000°C) e com longos patamares. Por isso, é comum que ocorra a sinterização do pó durante o tratamento térmico sendo, inclusive, desejada em alguns casos, podendo-se dar o nome de sinterização reativa a este processo (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012)(MORALES et al., 2008). A elevada temperatura desse tipo de processo dificulta os procedimentos de montagem das SOFC e também o controle da porosidade no caso dos eletrodos. Além disso, o material pode apresentar heterogeneidade composicional, grãos grosseiros e baixa área superficial específica,

fatores que irão levar a um desempenho não satisfatório do componente em operação (STEELE, 1997)(BELL, 2000).

3.3.2. Métodos avançados de síntese

Métodos mais modernos, que trabalham a temperaturas mais baixas, têm sido desenvolvidos e aplicados na síntese desses materiais, baseando-se principalmente nas rotas de via úmida. Destes novos métodos aqueles que são os mais largamente utilizados são o método sol-gel e combustão de solução, mas outros métodos como co-precipitação e liofilização também têm sido aplicados na obtenção dos materiais para componentes de SOFC (MAHATO et al., 2015)(MORALES et al., 2008)(GHOSH et al., 2005).

Na síntese pelo método de sol-gel, é preparada uma dispersão coloidal de partículas finas e um gel com poros de dimensões micrométricas e longas cadeias poliméricas. Para a obtenção de materiais cerâmicos a solução é preparada com reagentes dissolvidos em água e, em condições controladas, um gel homogêneo é obtido. Eliminando-se solvente, o gel desidratado passa por uma calcinação a uma dada temperatura que depende da composição final do material desejado. Para a obtenção dos materiais utilizados em SOFC as temperaturas de calcinação normalmente estão entre 400 e 800°C, mas em alguns casos podem ser necessárias temperaturas próximas a 1000°C. Através do sol-gel são obtidos pós cristalinos com partículas pouco agregadas e cristalitos em escala nanométrica (MORALES et al., 2008)(GAUDON et al., 2002)(ZHANG et al., 2013).

No método de co-precipitação os óxidos precursores são dissolvidos em uma solução ácida que recebe lentamente, sob agitação e pH controlados, a adição de outra solução contendo uma dissolução de um composto do metal correspondente. Após a precipitação a solução é lavada e, em seguida, processada em um moinho de alta energia. É possível a obtenção de pós nanocristalinos através dessa técnica (GHOSH et al., 2008). O processo de precipitação pode ser promovido por diferentes precursores e a correta escolha do pós precursores pode atuar na diminuição da temperatura de calcinação (GUILLEMET-FRITSCH et al., 2005).

O processo de liofilização consiste em solidificar uma de uma solução salina que contém os cátions metálicos na estequiometria desejada e, em seguida, promover a sublimação do solvente através da aplicação de vácuo. Normalmente o material obtido é amorfo e, após a calcinação em temperaturas relativamente baixa (<700°C), o material está cristalizado (MORALES et al., 2008).

3.3.3. Síntese por combustão de solução

O método de síntese de pós por combustão de solução consiste em promover uma reação química exotérmica através do aquecimento de uma solução precursora, contendo sais dos íons correspondentes ao óxido final desejado e um composto orgânico (combustível). Durante o aquecimento há a formação de um gel através da evaporação de água, até que com o aumento da temperatura seja atingido o ponto de ignição, dando início a uma reação de combustão auto-sustentável onde o calor liberado da reação é utilizado para sintetizar um material cerâmico. O método baseia-se nos conceitos utilizados na química de propulsores e explosivos e utiliza, preferencialmente, sais precursores a base de nitratos, pois estes fundem em baixas temperaturas possibilitando uma mistura homogênea a nível molecular abaixo do ponto de decomposição do combustível (TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015)(ARUNA; MUKASYAN, 2008)(DEGANELLO et al., 2013).

Após a auto-ignição da reação de combustão, durante a propagação da chama, dois eventos principais ocorrem: calor é gerado da combustão e gases (incluindo N₂, H₂O e CO₂) evoluem da reação. O calor de combustão (ou temperatura de chama) fornece energia para a cristalização e formação da fase, porém em temperaturas muito elevadas pode prejudicar alguns aspectos morfológicos do pó, como aumento no tamanho de cristalito, formação de aglomerados mais duros, redução na área superficial específica e na sinterabilidade. A evolução de produtos gasosos dissipa o calor da combustão e limita o aumento de temperatura evitando que haja sinterização local de algumas partículas primárias. Assim, a temperatura de chama e a evolução de gases da síntese governam o balanço térmico da reação e alteram as características finais do pó. Como o tipo e quantidade de combustível utilizado no processo definem o calor e a quantidade de gases gerados na reação é possível certo controle sobre ela.

Outros fatores como viscosidade e estrutura de complexação da solução podem promover alterações na morfologia dos pós através da retenção de gases (TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015)(TYAGI; CHAVAN; PUROHIT, 2006).

O processo completo da síntese por reação de combustão pode ser definido em 4 etapas, registradas na Figura 7. Após a dissolução dos sais metálicos e do combustível na proporção estequiométrica desejada, a solução é mantida aquecida para a evaporação da água (Figura 7.1). Durante a evaporação inicia-se a formação de um gel estruturado por uma rede de íons complexos (Figura 7.2). Após a evaporação da água, o gel é aquecido até uma temperatura mais alta, promovendo sua expansão devido ao aumento na viscosidade e retenção de gases (Figura 7.3). Finalmente, a solução atinge o ponto de auto-ignição e uma reação de combustão se propaga por toda a solução (Figura 7.4), formando um material particulado (TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015).

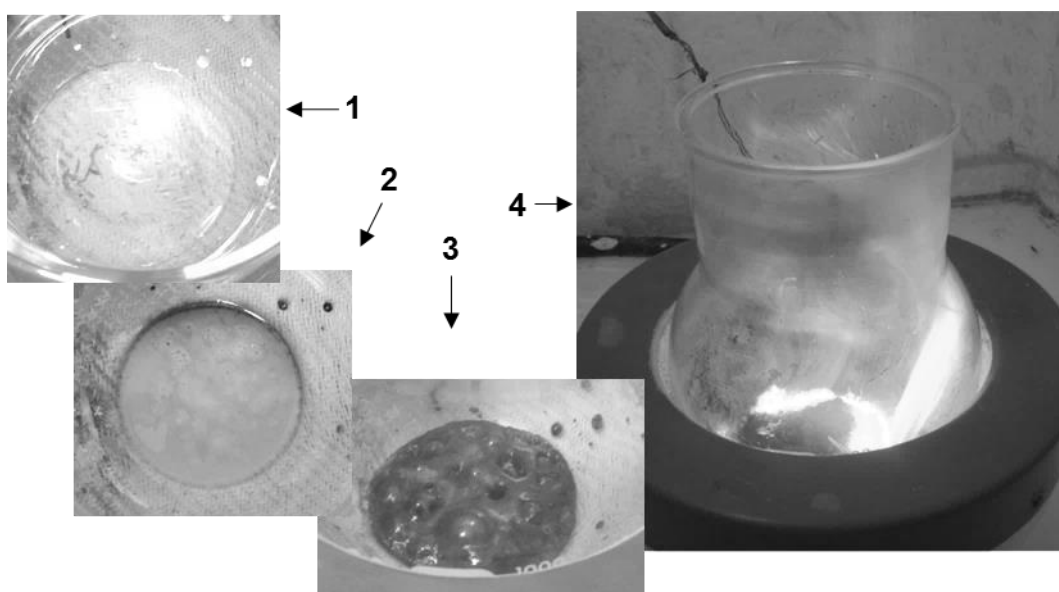


Figura 7: : Etapas da reação de combustão.

O combustível escolhido para a realização de uma síntese fornece o carbono e o hidrogênio à reação, para formar CO_2 e H_2O e liberar a energia da reação exotérmica. Também o combustível deve impedir a precipitação de espécies através da complexação dos íons metálicos, o que aumenta sua solubilidade e ajuda a manter a homogeneidade da solução evitando a precipitação seletiva. Com a evaporação da água a viscosidade da solução contendo os complexos aumenta significativamente até

o início da reação. Como o raio iônico dos metais influencia a formação dos complexos, alguns combustíveis podem ser mais adequados para obtenção de determinadas fases (SAMMES; BOVE; PUSZ, 2006)(PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002).

A quantidade de combustível e a temperatura devem estar dentro do limite de inflamabilidade para que ocorra a auto-ignição da reação, abaixo do limite inferior o teor de combustível é muito baixo, não havendo calor suficiente para a reação, e acima do limite superior o excesso de gases formados que evoluem da solução absorvem calor demais reduzindo a temperatura e impedindo o início da combustão. Uma vez iniciada, a reação atinge altas temperaturas nucleando e cristalizando os óxidos em curto período de tempo, com a liberação de gases que evitam a formação de grandes agregados de partículas e possibilitando a obtenção de materiais nanocristalino. Comumente o pó obtido da síntese passa por uma etapa de calcinação com a finalidade de eliminar resíduos de materiais orgânicos, fases secundárias ou cristalizar o pó, que pode ser obtido amorfo. Em alguns casos são necessárias temperaturas muito elevadas de calcinação, ocasionando crescimento de grão e diminuição da área superficial específica o que piora o desempenho do componente. A temperatura de calcinação é, portanto, um parâmetro a mais para ser controlado no processo (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012)(PRABHAKARAN et al., 2005)(BANSAL; ZHONG, 2006).

A obtenção de produtos nanocristalinos pode se dar por este método e é influenciada por vários fatores. Antes da reação, todos os reagentes devem estar uniformemente misturados na solução a nível atômico ou molecular, ou seja, totalmente dissolvidos no solvente, assim o processo de nucleação pode ocorrer através do rearranjo e da difusão a curta distância dos átomos ou moléculas vizinhas durante a reação. Os pequenos cristais inicialmente formados crescem muito pouco ou mantêm seu tamanho após a combustão, pois o grande volume de gases que evoluem da solução durante a reação limita o contato entre as partículas. A alta taxa de propagação da chama na solução não permite que haja tempo nem energia útil disponível para difusão e migração dos átomos a longas distâncias. Em muitos casos, após a síntese, é necessária a calcinação do material para eliminar orgânicos e obter pós monofásicos de alta pureza, esta etapa deve ser bem controlada, pois pode causar o crescimento dos nanocristais (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012)(ARUNA; MUKASYAN, 2008).

A obtenção de perovskitas para utilização em SOFC e IT-SOFC pela reação de combustão tem sido realizada por diversos autores, pois através do controle dos parâmetros da síntese, principalmente o tipo e quantidade de combustível, pode-se variar a formação das fases e os aspectos morfológicos dos pós obtidos. Pós de alta pureza, nanocristalinos e de alta área superficial específica são sintetizados por este método (TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015)(DA CONCEIÇÃO et al., 2009).

Os combustíveis mais comumente utilizados na obtenção de materiais para SOFC são uréia, glicina, sacarose e ácido cítrico, normalmente em excesso estequiométrico com relação aos nitratos. Em alguns casos, é também adicionado o nitrato de amônio para aumentar a intensidade da reação de combustão e fornecer mais calor para a formação e cristalização da fase desejada. No entanto, pode provocar crescimento de grão e sinterização de alguns grãos, formando agregados grandes e duros (DEGANELLO; MARCÌ; DEGANELLO, 2009)(CHANG et al., 2011)(YANG et al., 2012).

3.4. FABRICAÇÃO DE COMPONENTES PARA SOFC

O campo de investigação das SOFC é bastante amplo e não se limita unicamente a buscar materiais de melhor desempenho, mas também aos processos de fabricação e montagem das pilhas de SOFC. O desenvolvimento e otimização desses processos são aspectos fundamentais em termos de uma possível comercialização das SOFC. É importante definir qual componente fará o suporte mecânico da célula, pois o componente com função mecânica deverá ser mais espesso do que os outros componentes, alterando seu desempenho e o desempenho global da SOFC.

No estágio de desenvolvimento atual, a terceira geração das SOFC, também chamadas de IT-SOFC, pode ser mecanicamente suportada no interconector metálico e os demais componentes são constituídos de filmes finos. Assim, os componentes são depositados sobre o interconector e, em sequência, um sobre o outro. Portanto, o método de fabricação deve permitir deposição de filmes em substratos metálicos e cerâmicos ou deve-se utilizar um método para cada deposição, de acordo com o substrato. Além disso, o controle da temperatura também é importante para prevenir a oxidação do interconector e a desestabilização dos óxidos que compõe as demais

partes da célula. Diversos métodos são utilizados para fabricação de filmes finos para SOFC, onde a forma do precursor e a técnica de deposição adotada variam de acordo com o método (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000).

Os métodos baseados na deposição de fase vapor podem ser realizados por via química ou via física. Na via química, uma reação química libera precursores gasosos que são transportados até uma câmara contendo um substrato sobre o qual crescerá o filme e é chamada de deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*). As temperaturas de calcinação para o CVD podem chegar a 1300°C (WILL et al., 2000)(CHOUR; CHEN; XU, 1997). Uma variação do CVD é a deposição eletroquímica de vapor (*Electrochemical Vapor Deposition – EVD*), onde o reator é dividido em duas câmaras por substrato cerâmico poroso. De um lado fica a mistura gasosa precursora e do outro vapor de água ou oxigênio. O substrato poroso é permeado e a espécie oxidante difunde-se até encontrar na outra face do substrato a mistura gasosa, oxidando os cátions metálicos precursores sobre a superfície do substrato (PAL; SINGHAL, 1990).

A deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition – PVD*) é um termo genérico para uma variedade de técnicas de *sputtering*. Um dos processos mais comuns de PVD é o *sputtering* de rádio frequência (*Radio Frequency – RF*), muito utilizado na obtenção de filmes finos de YSZ, que podem crescer a partir de substratos não aquecidos, trabalhando mais com a cinética das reações do que com sua termodinâmica. Uma câmara evacuada recebe o gás de *sputtering* e um forte campo elétrico é aplicado no gás, sendo que a excitação em RF permite que tanto alvos isolantes quanto alvos metálicos com superfície oxidada. Os íons positivos do gás acelerados promovem o *sputtering* físico dos átomos do alvo onde, por transferência de momento, são ejetados átomos neutros que podem ser condensados em qualquer superfície. Na técnica de RF *sputtering* é comum que o filme obtido tenha baixa cristalinidade, sendo necessário um tratamento térmico para após a deposição. A boa resposta elétrica do filme vai depender também da diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o filme e o substrato, sendo que filmes onde são geradas tensões térmicas maiores, a condutividade tende a ser menor. É possível também o RF *sputtering* simultâneo de dois materiais, para fabricação dos filmes compósitos (WILL et al., 2000)(GHARBAGE, 1995)(HAYASHI, 1997). Outra variedade das técnicas de PVD é

o *magnetron sputtering*, que é aplicada a SOFC principalmente para a produção de camadas finas e densas sobre substratos porosos, ou seja, eletrólitos finos sobre os eletrodos. Porém, o *magnetron sputtering* é particularmente difícil de ser escalonada para produção elevada, devido à sua baixa taxa de deposição (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000).

Os métodos de deposição por *spray* usualmente envolvem a formação de um plasma que é acelerado, conduzindo o material a depositar-se sobre um substrato. Em comum, este grupo de técnicas de deposição de filmes finos envolvem temperaturas elevadas, rápido resfriamento do material depositado sobre o substrato mantido em baixa temperatura e a necessidade de um tratamento térmico posterior para redução do tamanho dos poros e aumento de densidade. No caso da fabricação de componentes para SOFC o processo mais comumente utilizado entre as técnicas de plasma é o plasma *spray*. Este processo funciona através da aplicação de uma descarga elétrica de alta intensidade que promove a ionização do argônio que está sendo injetado em uma pistola pneumática. O material na forma de pó é injetado com uma agulha na zona da chama, e também é transformado em plasma e viaja a alta velocidade e temperatura até atingir o substrato, revestindo-o (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000).

O processo de PLD (*Pulsed Laser Deposition*) trabalha com a deposição de plasma gerado a partir da incidência de um feixe de laser pulsado sobre o alvo do material a ser depositado. Permite a obtenção de filmes de baixíssima espessura, podendo atingir apenas algumas centenas de nanômetros e é bastante versátil com relação aos tipos de materiais que podem ser depositados. Dentre os processos de deposição de vapor, o PLD é um dos que apresenta maior potencial para escalonamento industrial. A técnica de *laser spraying* também já foi utilizada para a fabricação de filmes de YSZ, o pó funde-se no feixe de laser e é acelerado contra o substrato (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000).

As técnicas baseadas na deposição de vapor e as que envolvem a utilização de plasma comumente apresentam um custo relativamente alto devido tanto à necessidade de equipamentos robustos e de alta precisão quanto, em alguns casos, ao elevado custo da matéria-prima e consumíveis utilizados no processamento. Por outro

lado, possuem diversas vantagens, principalmente com relação ao controle da microestrutura obtida.

A obtenção de filmes finos a partir do processamento de pós cerâmicos é largamente utilizada e apresenta bom potencial de redução de custos de equipamentos e de matéria-prima, aproximando as SOFC de uma comercialização mais abrangente. No entanto, as temperaturas utilizadas no tratamento térmico são ligeiramente elevadas para a fabricação das SOFC de terceira geração, devido à presença do interconector metálico que sustenta os filmes cerâmicos. Mesmo assim, o baixo custo dos equipamentos de deposição faz com que esse grupo de técnicas seja largamente explorado para fabricação de componentes para SOFC. Além disso, a transferência tecnológica desses processos é relativamente simples e, portanto, são mais passíveis de ser implementados em larga escala (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000).

O processamento por *tape casting* é uma das técnicas com grande potencial na fabricação das SOFC, pois permite a produção de filmes finos sobre grandes áreas e, em alguns casos, a sinterização em conjunto com os outros componentes célula (BASU et al., 2008). Tipicamente, o *tape casting* consiste na preparação de uma barbotina, contendo o material cerâmico que se quer depositar como filme fino na forma de um pó suspenso em uma solução líquida, que contém uma série de aditivos com diferentes funções. A barbotina é espalhada sobre um substrato e forçada a passar sob uma lâmina (*doctor blade*) situada a uma pequena distância do substrato que define a espessura do filme obtido. O filme cerâmico a verde apresenta elevada flexibilidade devido aos aditivos e, portanto, é de fácil manuseio, podendo ser cortado em diferentes tamanhos e formas de acordo com a geometria desejada. Finalmente, o filme é sinterizado em temperatura adequada de acordo com a composição química, podendo chegar a 1500°C em alguns casos (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000)(FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2014). Um processo complementar que pode ser aplicado ao *tape casting* é o chamado *tape calendaring*, onde os filmes verdes preparados previamente são unidos através da pressão exercida por dois rolos, em um processo de calandragem, para depois serem sinterizados juntos (MORALES et al., 2008).

O processo de *screen printing*, também conhecido como serigrafia, consiste em utilizar uma barbotina que é pressionada e forçada a passar através de uma malha com a forma do filme que se deseja depositar. O tamanho e forma dos grãos do pó cerâmico são importantes parâmetros que devem ser mantidos sob controle, para que possa haver o empacotamento adequado das partículas (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000). A barbotina para *screen printing* é composta pelo pó cerâmico e uma solução, que pode ser alcóolica, contendo um plastificante. A composição adequada da barbotina pode melhorar os aspectos microestruturais dos filmes obtidos. Por exemplo, na fabricação de eletrodos pode-se conseguir aumentar a relação área por espessura de filme, aumentando a área ativa do catalisador. Assim como na fabricação de filmes por *tape casting*, no processamento por *screen printing* o filme verde obtido deve ser sinterizado, o que normalmente ocorre em temperaturas acima dos 1000°C. Por *screen printing* é possível a fabricação tanto de filmes densos para eletrólitos, quanto filmes porosos para os eletrodos, sendo que principalmente a composição química define a temperatura do tratamento térmico. Os filmes ficam um pouco mais susceptíveis à formação de trincas, que deve ser controlada, mesmo assim é um processo que pode ser escalonado para a indústria e que possui, portanto, um bom potencial de aplicação (BEBELIS et al., 2006)(HUANG et al., 2010).

A fabricação de filmes finos por *spin coating* é realizada a partir de um substrato previamente fabricado que é fixado em um suporte que gira a elevadas velocidades de rotação (até 8000 rpm). Enquanto em rotação, o substrato recebe em seu centro o gotejamento de uma barbotina que se espalha pela superfície pela ação de uma força centrífuga. Geralmente, esta técnica é utilizada para a fabricação de filmes porosos para eletrodos sobre os substratos densos dos eletrólitos, sendo possível a obtenção de filmes homogêneos que podem ser tão finos quanto 50 nm (MORALES et al., 2008). O processo pode ser realizado em uma única etapa de deposição de diferentes camadas e apresentam bom controle microestrutural maximizando a área ativa do componente. Filmes catódicos obtidos por *spin coating* podem apresentar uma excelente microestrutura para incrementar a atividade catalítica do eletrodo, diminuindo sua resistência de área específica, mesmo em temperaturas baixas de operação (DARBANDI; HAHN, 2009).

Uma técnica muito utilizada para a aplicação de tintas que foi adaptada para a fabricação de componentes para SOFC é o *dip coating*. O processo consiste na imersão vertical de um substrato em uma barbotina, permanecendo imerso por um tempo determinado e sendo retirado do banho ou puxado com uma velocidade constante bem definida. O processo pode ser contínuo ou em bateladas dependendo da geometria das peças. O equipamento deve movimentar o substrato suavemente para que seja obtido um revestimento com espessura específica e uniforme. O substrato revestido arrasta líquido durante sua retirada e o movimento fluidodinâmico carrega parte do líquido até que ocorra a divisão da frente de fluxo, onde a camada interna tem um movimento ascendente e a camada externa apresenta um movimento descendente, retornando à barbotina. [BRINKER, C.; SCHERER, J.G.W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, E.U.A., Academic Press Inc., ed.1, 1990. Os movimentos de mergulhar o substrato na barbotina e retirá-lo podem ser repetidos algumas vezes para obtenção de filmes mais espessos. A viscosidade da barbotina e a velocidade de retirada do substrato são os principais parâmetros a serem controlados, sendo responsáveis pela obtenção de filmes homogêneos e com menor tendência à formação de trincas (BAQUÉ; SERQUIS, 2007). O *dip coating* é um método versátil com relação à adequação dos substratos, pois permite a deposição de filmes densos ou porosos sobre substratos cerâmicos ou metálicos, no caso de deposição sobre interconectores de terceira geração. Além disso, também permite o processamento de componentes para SOFC com diferentes configurações, por exemplo, além das SOFC planares mais comuns, o *dip coating* pode ser utilizado na fabricação de filmes finos para SOFC tubulares (TORABI; ETSSELL; SARKAR, 2011)(KIM; SONG; HYUN, 2004). Praticamente todos os componentes cerâmicos das SOFC podem ser fabricados por um *dip coating* sucessivo dos diferentes materiais, porém um obstáculo nesse procedimento é que normalmente o eletrólito precisa ser processado em temperaturas mais elevadas, o que pode promover reação química ou segregação de fases nos outros componentes. Uma forma de diminuir esse problema é fazer sinterização do eletrólito antes da deposição dos demais componentes (KIKUTA et al., 2010)(BAI et al., 2009).

A utilização da deposição por eletroforese é uma técnica que permite a obtenção de filmes com alta densidade e boa impermeabilidade a gases e que tem sido utilizada por

alguns autores na fabricação de SOFC. Também conhecida como EPD (*Electrophoretic Deposition*), este método consiste em preparar uma barbotina em que as partículas sólidas suspensas fiquem eletricamente carregadas e possam se movimentar no meio líquido de acordo com ação de um campo elétrico. Um substrato condutor, que possui poucas restrições de forma, é submerso nessa barbotina e é aplicada uma diferença de potencial entre o substrato e um contra-eletródo, que promove a deposição das partículas sólidas sobre o substrato condutor. O filme a verde tende a possuir muito pouca quantidade de orgânicos e a deposição pode ser feita em várias superfícies ao mesmo tempo, por exemplo, em uma SOFC tubular pode revestir a parte interna e externa de um eletródo em apenas uma etapa (WILL et al., 2000)(BESRA; LIU, 2007). Com a técnica de EPD é possível a deposição de multicamadas, desde que haja a condutividade elétrica. Assim, é possível a fabricação de cátodos, por exemplo, com camada funcional intermediária de composto cátodo/eletrólito, para aumento da zona de reação (ITAGAKI et al., 2012).

A utilização de algumas técnicas tradicionais de pintura que permitem o trabalho com sólidos (pós) também podem ser utilizadas para produção de filmes para componentes de SOFC. Por exemplo, no caso da utilização de pintura por *spray* (*aerosol spray*) é preparada uma barbotina de base alcóolica ou aquosa contendo apenas um ligante e o pó do material que se deseja depositar (HJALMARSSON; SØGAARD; MOGENSEN, 2009). Permite a obtenção de filmes porosos ou densos e pode ser combinada com outras técnicas para fabricação da célula (CHOI et al., 2011)(CHOI et al., 2012b). Também é possível o espalhamento de barbotina com pincel sobre a superfície do substrato, podem-se depositar, em diferentes etapas, mais de um material para a fabricação de células com camadas de compatibilidade (MORENO et al., 2014). Normalmente, as técnicas de pintura tradicional aplicadas às SOFC são utilizadas na fabricação de eletrodos porosos, pois para obtenção de filmes densos é necessária a aplicação de uma temperatura de sinterização demasiadamente elevada.

Na fabricação de uma SOFC é possível serem empregadas mais uma das técnicas que empregam o uso de barbotinas para deposição de filmes. Quando se trata das SOFC de terceira geração, a deposição de filmes finos cerâmicos deve ser realizada em sequência. Em muitos casos, também se utilizam além dos componentes convencionais, camadas intermediárias com diversos fins como compatibilidade física

ou química e diminuição nas polarizações dos eletrodos. Na aplicação das técnicas de deposição de barbotina para fabricação das SOFCs, a etapa mais crítica é a sinterização. Normalmente, o eletrólito é componente que precisa da mais elevada temperatura de queima, pois é necessário que seja denso, assim é comum que seja processado antes da deposição dos demais componentes da célula (SAYERS et al., 2011). Mesmo assim, também é possível a co-sinterização de todos ou alguns componentes da célula, tratando-os todos a uma mesma temperatura. Nesse caso, tenta-se trabalhar com temperaturas intermediárias de queima para evitar uma série de situações desfavoráveis como a reação química entre os materiais, decomposição e segregação de fases secundárias indesejáveis e aumento das tensões térmicas (KIKUTA et al., 2010). Além disso, é importante destacar que, apesar de atrativo do ponto de vista de propriedades eletroquímicas, a utilização de pós nanoestruturados aumenta a dificuldade na dispersão e estabilização do material na barbotina. Isso dificulta a obtenção de filmes de alta densidade, mas pode ser contrabalançado por melhoria na sinterabilidade do pó (BINNER, 2005).

As técnicas de deposição de filmes finos que utilizam como ponto de partida soluções precursoras, de um modo geral, utilizam uma solução aquosa ou alcóolica contendo dissolvidos os sais dos cátions correspondentes ao material que se deseja obter. A solução é depositada sobre um substrato que pode ou não estar aquecido e, após a deposição, o conjunto passa por um tratamento térmico para obtenção das características estruturais finais do filme. Nesta etapa final, os filmes fabricados a partir de soluções precursoras podem ser processados a temperaturas significativamente mais baixas do que nas técnicas que utilizam suspensões de pós cerâmicos.

A técnica de sol-gel, já descrita anteriormente para a obtenção de pós cerâmicos, também pode ser utilizada como uma técnica de deposição de filmes a partir de solução precursora. Algumas das técnicas de deposição de suspensões cerâmicas podem ser adaptadas para a deposição de soluções precursoras na obtenção de filmes finos. A rota mais tradicional é a obtenção por sol-gel do material na forma de um pó para que seja utilizado no processo de deposição a partir de barbotinas. Por exemplo por *dip coating*, onde o substrato é imerso na barbotina que, devido à sua viscosidade, se adere na superfície do substrato e é arrastada em sua

saída da imersão, obtendo-se o final após um tratamento térmico em temperatura relativamente elevada (ARENDRT et al., 2008). No caso da deposição de soluções precursoras, na síntese por sol-gel utilizam-se compostos orgânicos que, com a evaporação gradual do solvente, formam uma rede complexa com os íons metálicos, dando origem a um gel. A introdução de uma etapa intermediária onde a solução com uma viscosidade adequada é depositada sobre um substrato permite que, com a evaporação do solvente, seja obtido um filme na forma de gel. Posteriormente, ocorre a secagem do gel e a peça é submetida a um tratamento térmico, que pode ser feito em temperaturas mais baixas do que quando se trabalha com pós cerâmicos, para formação da fase desejada e obtenção da microestrutura final (DA CONCEIÇÃO et al., 2013). Além do *dip coating*, é possível combinar a técnica de sol-gel com outros processos como o *spin coating*, seguindo parâmetros semelhantes na combinação das técnicas como controle de viscosidade da solução e o substrato tipicamente a temperatura ambiente. O ajuste da viscosidade da solução pode ser feito pela sua composição e também pela sua temperatura, mantendo-a sob controle durante a deposição (DA CONCEIÇÃO et al., 2013)(XIE; SU, 2015).

Tem despertado bastante interesse também a utilização de *spray* para a deposição de soluções precursoras. Essas técnicas apresentam grande versatilidade, pois permitem tanto a manipulação da solução quanto a alteração de parâmetros de deposição do *spray*. Normalmente, a solução é composta por sais inorgânicos como nitratos e cloreto e um solvente, ou mistura de solventes, que podem ser aquosos ou alcóolicos. Nos parâmetros de deposição um dos mais importantes é a temperatura do substrato e, usualmente, nestes processos é elevada, variando de valores próximos a 300°C até valores próximos a 800°C. Os ajustes dos parâmetros de deposição são simples e de fácil controle, favorecendo o potencial de aplicação em larga escala das técnicas de deposição por *spray* de solução precursora (MORALES et al., 2008)(WILL et al., 2000).

O aparato utilizado para a deposição por *spray* ultrassônico permite a transformação da solução em uma névoa, através da aplicação de uma vibração ultrassônica de baixa amplitude na solução precursora. Essa névoa é transportada por um fluxo de ar até o substrato aquecido, ocorrendo a evaporação do solvente, que

geralmente é volátil, e a decomposição dos sais em óxidos sobre o substrato (GHARBAGE et al., 1991).

A aplicação de uma diferença de potencial entre o bico do *spray* e a placa de aquecimento do substrato, fazendo com que a solução seja envolvida em um campo elétrico no seu trajeto até o substrato aquecido. O objetivo da utilização *spray* eletrostático é a formação de um fluxo cônico de solução desde o bico do aspersor abrindo-se até atingir o substrato, estabilizando o fluxo de solução. É possível fazer a deposição também sobre substratos metálicos, como dos interconectores das SOFC de terceira geração (DA CONCEIÇÃO et al., 2014).

A técnica de *spray* pirólise envolve a utilização de um aparato mais simples do que o *spray* ultrassônico e o *spray* eletrostático. Nesta técnica pode-se utilizar apenas um aerógrafo com ar comprimido e uma placa de aquecimento, conforme pode ser visto na Figura 8. A técnica de *spray* pirólise já foi utilizada para síntese de pós que posteriormente forem processados por técnicas de deposição de barbotina, como o *spin coating* (DARBANDI; HAHN, 2009).

Essa técnica apresenta potencial para fabricação diretamente dos filmes finos com um equipamento de baixo custo e de fácil escalonamento. A solução precursora é aspergida sobre o substrato e a evaporação do solvente pode ocorrer quase totalmente ou apenas parcialmente antes de atingir o substrato. Esse aspecto será determinante na formação de filmes porosos ou densos, pois se parte do solvente evapora sobre o substrato há maior tendência à formação de poros. Os sais dissolvidos no solvente passam por uma decomposição endotérmica, oxidando os cátions presentes com o ar atmosférico e promovendo a formação do filme sobre o substrato.

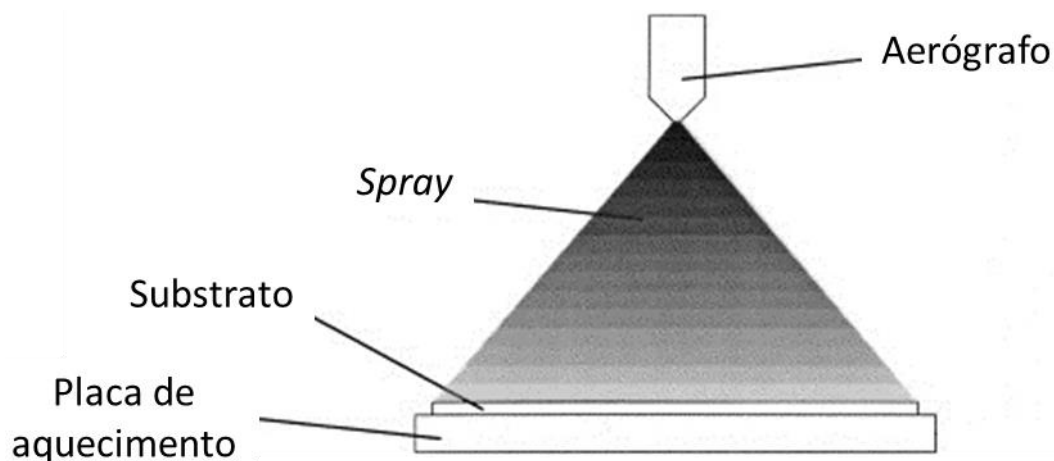


Figura 8: Desenho esquemático de um processo de deposição por spray pirólise.

As características do sistema aspersor vão influenciar diretamente no tamanho e distribuição das gotículas do spray. A temperatura do substrato, que pode variar de temperaturas em torno de 300°C até próximas de 700°C, fornece a energia térmica para realização da decomposição pirolítica da solução. Após a deposição os filmes obtidos normalmente são completamente amorfos ou de baixa cristalinidade e ainda é possível a obtenção de filmes finos densos ou porosos com granulometria bastante fina. É comum a realização de um tratamento térmico após a deposição para cristalização e estabilização do filme. Esse tratamento pode ser realizado em temperaturas baixas o suficiente para serem processados sobre interconectores metálicos, para as SOFC de terceira geração (WILL et al., 2000)(BECKEL et al., 2007a)(FALCADE et al., 2010).

As características morfológicas de filmes obtidos por *spray* pirólise são influenciadas pelos diferentes parâmetros utilizados no processo. Além da concentração da solução, a distância do bico aspersor, a pressão de ar, a temperatura do substrato e a vazão de solução são parâmetros importantes e que devem ser mantidos sob controle. Por esta técnica, pode ser realizada tanto a deposição de filmes densos quanto filmes porosos, através da modificação de alguns parâmetros. Em geral, para filmes densos é necessária a utilização de temperaturas de substrato mais elevadas, para que a quantidade de solvente sobre o substrato seja reduzida, inibindo a geração de poros e trincas (FALCADE et al., 2010). Para a fabricação de filmes mais porosos, costuma-se utilizar vazões de solução mais altas, distâncias menores do bico aspersor ou menores temperaturas de substratos. Essas três modificações nos

parâmetros tendem a proporcionar uma maior quantidade de líquido sobre o substrato durante a deposição, o que irá atuar na formação dos poros (BECKEL et al., 2007a).

Geralmente, as temperaturas de substrato utilizadas nesta técnica podem ser relativamente baixas, por volta de 150°C, pois o solvente utilizado é, normalmente, um álcool, podendo também ser utilizada água destilada. A deposição também pode ser realizada em temperaturas mais altas, para acelerar a evaporação do solvente, superiores a 500°C. A vazão de solução utilizada na técnica é da ordem de 10 a 30 mL/h, enquanto a pressão de ar é mantida de 1 a 3 bar, em média. Todos esses parâmetros podem provocar modificações significativas na microestrutura do filme e, conseqüentemente, nas suas propriedades eletroquímicas e desempenho como um componente de SOFC. Além disso, incluindo outros parâmetros como a diluição da solução, tipo de solvente e distância do aerógrafo, as modificações de temperatura, pressão de ar e vazão o ajuste global de técnica pode ser modificado de acordo a microestrutura final desejada. Isso significa que os parâmetros se influenciam mutuamente, por exemplo, ao utilizar soluções mais diluídas pode-se aumentar a temperatura de deposição, ou com solventes mais voláteis menores de distância do bicos aspersor podem ser utilizadas. Devido a sua versatilidade e baixa temperatura de processo, a *spray* pirólise têm sido utilizada tanto na fabricação de eletrólitos densos quanto na fabricação de eletrodos porosos para SOFC (BECKEL et al., 2007a)(FALCADE et al., 2010)(DUBAL; BHOSALE; JADHAV, 2015).

4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

No desenvolvimento do método de CSA foi adotada uma metodologia que permitisse verificar viabilidade técnica do novo processo, especificamente para a produção de filmes finos cerâmicos de alta porosidade e área superficial, capazes de serem utilizados em eletrodos em SOFC/ITSOFC. Primeiramente foram preparados os substratos cerâmicos e metálicos. Em seguida, foram preparadas diferentes soluções precursoras baseadas no processo de síntese por combustão. Para realizar a deposição, foi construído um aparato capaz de direcionar o jato de um aerógrafo para uma placa aquecida em alta temperatura. Então, as soluções foram aspergidas em um substrato aquecido na placa. Finalmente, o substrato com o filme depositado passa por um tratamento térmico para estabilização química e microestrutural. Após a fabricação, os filmes foram caracterizados com relação a sua microestrutura, formação das fases e comportamento eletroquímico. As etapas de preparação das amostras e fabricação dos filmes foram executadas no Laboratório de Biomateriais & Cerâmicas Avançadas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LABIOMAT/UFRGS), em Porto Alegre, Brasil. A caracterização das amostras foi executada no *Instituto de Cerámica y Vidrio*, pertencente ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (ICV/CSIC), em Madri, Espanha. Todas as etapas foram desenvolvidas pelo autor. Na Figura 9 é mostrado um fluxograma das etapas principais do desenvolvimento deste trabalho. Nos sub-capítulos seguintes, cada etapa é descrita detalhadamente.

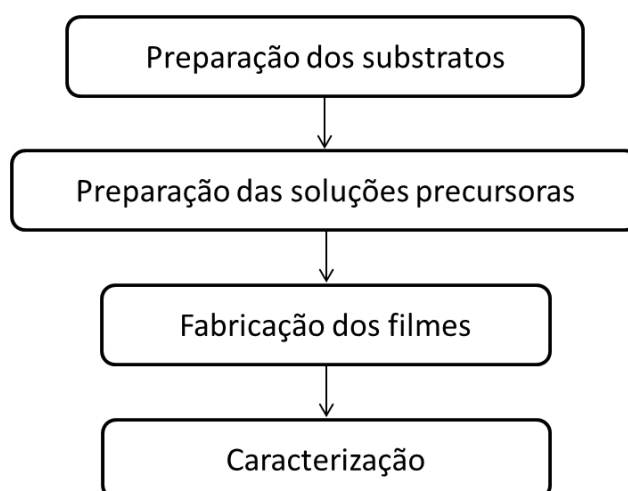


Figura 9: Fluxograma do desenvolvimento experimental do trabalho.

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento do trabalho são mostradas na Tabela 6. São produtos comerciais utilizados para a preparação dos substratos e das soluções precursoras.

Tabela 6: Matérias-primas utilizadas no trabalho.

Produto	Pureza (%)	Massa molar (g/mol)	Fórmula química	Fornecedor
<i>Álcool polivinílico</i>	99,0	44·n	$(C_2H_3OH)_n$	Vetec
<i>Nitrato de cério</i>	99,0	434,22	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
<i>Nitrato de cromo (III)</i>	99,0	400,15	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma-Aldrich
<i>Nitrato de estrôncio</i>	99,0	211,63	$Sr(NO_3)_2$	Vetec
<i>Nitrato de lantânio</i>	99,0	433,01	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Vetec
<i>Nitrato do manganês</i>	99,0	179,01	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Vetec
<i>Sacarose</i>	99,3	342,30	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Vetec
<i>Uréia</i>	99,75	60,06	$CO(NH_2)_2$	Vetec
<i>YSZ</i>	99,9	349,03	$Zr_2O_3-8\%Y_2O_3$	Sigma-Aldrich

O potencial do método proposto baseia-se na idéia de que a evaporação do solvente das gotículas de solução precursora aspergidas, durante sua trajetória até o substrato aquecido, leve a solução até a sua complexação. Assim, ao atingir o substrato pode ocorrer uma reação de combustão local para cada pequena gotícula de solução precursora complexada. A energia liberada na reação exotérmica auxilia na aderência dos filmes no substrato e a liberação de gases atua na formação da porosidade e no controle do tamanho de poros e também do tamanho de grão, pois retira o excesso de calor da reação. A grande quantidade de variáveis e parâmetros que podem ser alterados permite o ajuste do processo para cada material depositado, sendo possível também a escolha do material do substrato, que pode ser cerâmico ou metálico, o que, no caso das SOFC, permite que a mesma seja montada e suportada a partir do seu interconector metálico ou partir do seu eletrólito. Todavia, a compatibilidade química e física do substrato com o material depositado deve ser levada em consideração, a fim de se obter filmes de boa qualidade.

4.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos de YSZ foram fabricados por prensagem uniaxial em uma matriz com 12 mm de diâmetro. O pó de YSZ foi misturado por uma hora em solução aquosa contendo 2,5% em peso de álcool polivinílico, para atuar como ligante. Após secagem por 24h a 110°C, a mistura foi peneirada em mesh #60 e dividida em porções de 650 mg. Cada porção foi compactada uniaxialmente a 175 MPa em uma matriz lubrificada de 12 mm de diâmetro. Portanto, em cada peça foi utilizada uma quantidade de 650 mg do pó preparado de YSZ seco. Os substratos foram sinterizados a uma temperatura de 1450°C por 90 min sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os substratos metálicos utilizados eram de composição de um aço inoxidável ferrítico AISI 430, material com potencial aplicação como interconector metálico em SOFC de terceira geração. O aço AISI 430 é de baixo carbono, ligado ao Cr com baixa adição de Ni, possuindo também pequenas quantidade de Co e Nb. As placas metálicas foram cortadas até atingir uma superfície aproximada de 1 cm² e foram submetidas a um processo de lixamento, para aumento da rugosidade superficial, de modo a favorecer a adesão mecânica do filme cerâmico (DE ANGELIS KORB et al., 2013). Foram utilizadas lixas d'água umedecidas na seqüência 220/400/600.

4.2. COMPOSIÇÃO DOS FILMES

A seleção dos materiais para serem depositados como eletrodos das SOFC foi feita com base na literatura (DA CONCEIÇÃO et al., 2013)(MIYAMARU SEO et al., 2003)(JIN; LU, 2012) e em alguns estudos prévios referentes à síntese por combustão (TARRAGÓ; DE FRAGA MALFATTI; DE SOUSA, 2012)(TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2014)(TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015). Assim, neste trabalho foram testadas duas composições de perovskitas para eletrodos de SOFC.

A LSM é utilizada como cátodo de SOFC de alta temperatura, pois em temperaturas mais baixas perde significativamente sua atividade catalítica e, comumente, trabalha com eletrólitos de YSZ (SAHU; GHOSH; SURI, 2009)(NIELSEN; HJELM, 2014). Normalmente na LSM a quantidade de dopante Sr²⁺ é superior a 20%, no intuito de manter elevada a condutividade elétrica do cátodo, tendo em vista que em

temperaturas a partir de 850°C pode haver uma transição de comportamento semicondutor metálico no material (LI et al., 2007). Essa transição faz com que o aumento da temperatura diminua a condutividade elétrica da LSM. O uso de quantidades maiores desse dopante promove um aumento no coeficiente de dilatação térmica da LSM, podendo-a tornar incompatível com eletrólitos de YSZ (FLORIO et al., 2004). Além disso, em quantidades de até 15% de estrôncio há uma estabilização química da LSM frente à YSZ, devido à uma menor difusão de átomos Sr^{2+} para o eletrólito de YSZ (YOKOKAWA et al., 1992). Também a LSM, apesar de ser um material com muito baixa condutividade iônica, já possui condutividade elétrica apreciável mesmo em temperaturas relativamente baixas, em torno de 500°C (TARRAGÓ et al., 2010). Portanto, para a LSM utilizada, foi adotada uma composição com 10% de estrôncio ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$) visando a obtenção de um material com boa compatibilidade em relação à YSZ.

Também foi testada a manganita de lantânio dopada com estrôncio e cromo (LSCM), onde há a substituição dos sítios do manganês (sítios B) por átomos de cromo. A LSCM tem mostrado bom desempenho como ânodo, possuindo boa atividade catalítica na oxidação dos combustíveis, especialmente com hidrocarbonetos como o metano (TAO; IRVINE, 2003). Com a adição partículas metálicas catalisadoras, ânodos baseados na LSCM também apresentam boa capacidade de operação utilizando etanol como combustível (MONTEIRO et al., 2012). Devido à sua condutividade mista e boa atividade catalítica também na redução de oxigênio, a LSCM possui potencial para aplicação em cátodos de SOFC, sendo possível a fabricação de células simétricas com eletrodos bifuncionais (BASTIDAS; TAO; IRVINE, 2006). Assim, a LSCM promove tanto a oxidação do combustível no ânodo quanto a redução do oxigênio no cátodo. A dopagem com cromo nos sítios B eleva consideravelmente a condutividade iônica, tendo efeitos benéficos também na atividade catalítica e tolerância ao enxofre (ZHA et al., 2005). A dopagem com estrôncio é feita para manter uma boa condutividade eletrônica e aumenta a estabilidade química da LSCM, mas não pode ser superior a 30%, pois acima dessa composição o material apresenta tendência a reagir com eletrólitos de YSZ (FONSECA et al., 2008). Dessa forma, foi selecionada a composição ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$), que é comumente encontrada na literatura.

O uso de camadas funcionais entre os eletrodos e o eletrólito pode melhorar o desempenho dos componentes. Composições baseadas no óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) são comumente utilizadas como camada funcional, apesar da diferença na dilatação térmica comparada com eletrólitos de YSZ e podem ser usadas tanto no cátodo quanto no ânodo. No cátodo, pode diminuir a polarização dos componentes, aumentando seu desempenho, e no ânodo pode auxiliar na atividade catalítica e nos mecanismos de reforma interna (MORENO et al., 2014)(NOBREGA et al., 2012). Normalmente utiliza-se uma composição dopada com gadolínio, porém neste trabalho foi utilizado o lantânio, por ser um precursor mais acessível. Assim, também foram realizados testes na deposição de óxido de cério dopado com 10% de lantânio, $Ce_{0,9}La_{0,1}O_{2-δ}$ (LCO).

4.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

A preparação das soluções precursoras foi feita utilizando as valências totais de oxidação e redução das espécies envolvidas, que são consideradas para determinar o coeficiente do balanço estequiométrico. Através do método proposto por Jain et al. (JAIN; ADIGA; PAI VERNEKER, 1981) determina-se a composição estequiométrica da solução, que corresponde à energia máxima liberada por determinada reação. A quantidade total de oxidantes e redutores está relacionada ao calor de reação na composição estequiométrica. Para o cálculo, se consideram os átomos de nitrogênio neutros, o carbono e hidrogênio elementos redutores de valência C^{4+} e H^+ e o oxigênio elemento oxidante de valência O^{2-} , tornando assim os íons metálicos elementos redutores. O balanço termodinâmico é assim obtido considerando uma mistura estequiométrica quando a soma das suas valências for igual à zero, conforme mostra a Eq.11, onde φ_e representa a composição estequiométrica elementar.

$$\varphi_e = \frac{\sum(\text{coef.do elemento oxidante}) \times (\text{valência})}{\sum(\text{coef.do elemento redutor}) \times (\text{valência})} = 1 \quad (\text{Eq. 11})$$

Considerando a reação que ocorre na síntese por combustão, o sal utilizado irá atuar como composto oxidante, já que a soma das valências dos seus elementos será

um número negativo, devido à presença de muitos átomos oxigênio. Em contrapartida, compostos orgânicos irão atuar como redutores, pois são ricos em carbono e hidrogênio, elementos de valência positiva.

Após o cálculo da razão estequiométrica molar são calculadas as quantidades em massa necessárias de cada reagente e, primeiramente, deve ser determinada uma quantidade de massa a ser obtida do material desejado. Utilizando a massa molar da composição desejada e sua composição, é determinada a quantidade molar necessária dos átomos metálicos para atingir a composição final desejada no óxido. Esses valores são então inseridos na Eq.11, junto com as valências dos combustíveis, ficando sua quantidade molar como variável. O resultado será a quantidade estequiométrica molar de combustível. A partir das quantidades molares e utilizando as massas molares dos compostos, é determinada a quantidade de massa necessária de cada nitrato para promover a reação estequiométrica. Soluções precursoras contendo excesso ou escassas de combustível podem ser preparadas com base na quantidade estequiométrica definida, utilizando uma proporção direta através da multiplicação da massa estequiométrica de combustível pela alteração desejada na razão estequiométrica. Por exemplo, se for utilizado o dobro de massa de combustível, será preparada uma solução precursora com 200% de excesso de combustível, ou uma razão nitratos:combustível de 1:2.

Após a pesagem das quantidades calculadas dos reagentes, os compostos são adicionados em uma quantidade determinada de água destilada e permanecem sob agitação até a dissolução completa dos nitratos e combustíveis. A solução pode então ser inserida na pipeta do aerógrafo para o processo de deposição.

4.4. FABRICAÇÃO DOS FILMES

Para a deposição dos filmes foi construído um aparato que permite posicionar um aerógrafo verticalmente e com distância ajustável a uma placa de aquecimento de cobre com 40 mm de diâmetro, submetida a altas temperaturas em sua face inferior. O aparato construído permite a realização do processo de deposição por CSA até temperaturas em torno de 700°C. Na Figura 10 é mostrado um desenho esquemático do aparato de deposição.

O aquecimento do sistema é feito por um forno de abertura vertical, tampado por uma placa refratária com uma perfuração cônica, cuja abertura superior e menor sustenta a placa de cobre onde será posicionado o substrato. Para controlar a temperatura foi utilizado um termopar do tipo K e um controlador Novus N1100, sendo que o termopar atravessa a placa de aquecimento através de um orifício e fica em contato com a face inferior do substrato. Ao aerógrafo chegam as mangueiras de ar e de alimentação. Na mangueira de alimentação é inserida uma pipeta que controla o volume de solução depositada. Um compressor de ar Wimpel COMP-1 de 1/6 hp fornece ar comprimido com pressão controlada e que possui filtro de óleo e de umidade.

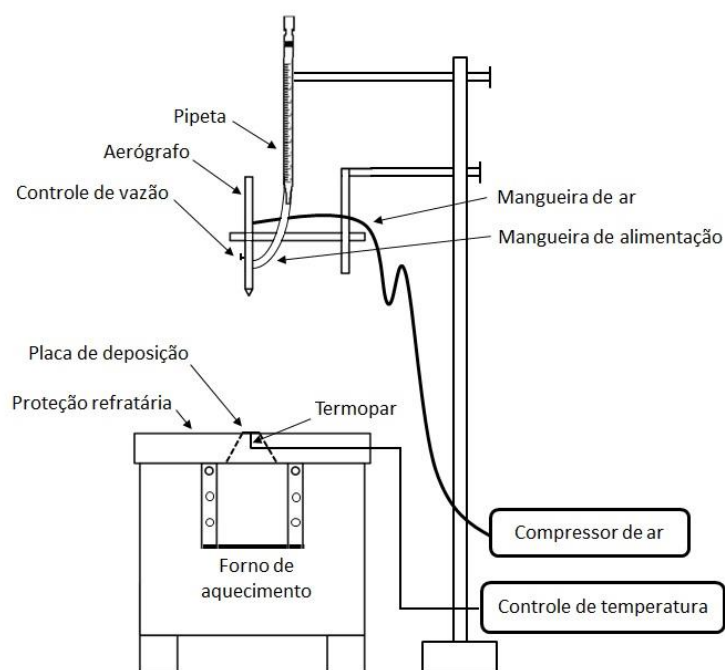


Figura 10: Desenho esquemático do aparato de deposição.

O aerógrafo utilizado foi um Arprex Alfa 1 de dupla-ação, que significa que é possível modificar a vazão independentemente da pressão de ar utilizada. O pino do aerógrafo permite a abertura e fechamento da válvula da mangueira de ar e, quando aberta, fornece a pressão lida no compressor. O pino também controla a vazão permitindo uma variação contínua de acordo com seu deslocamento. Na Figura 11 é mostrado o aerógrafo utilizado nas deposições. A distância do pino fixada pelo parafuso controla a abertura do bico aerógrafo e, portanto, a vazão de solução.

Pressionando o pino verticalmente é aberta a válvula que libera o ar comprimido na agulha que, após liberada a vazão de solução, promove o arraste da mesma.

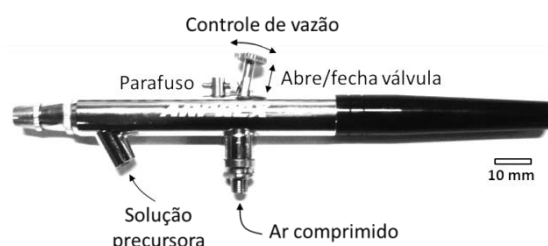


Figura 11: Funcionamento do aerógrafo utilizado nas deposições.

Uma fotografia do equipamento é mostrada na Figura 12, sendo identificados os principais componentes do aparato. O substrato é posicionado sobre o termopar, no centro da placa de deposição para receber o filme. Na imagem, um grampo pressiona o pino para manter o fluxo de ar comprimido aberto e o parafuso está posicionado para manter uma vazão constante.

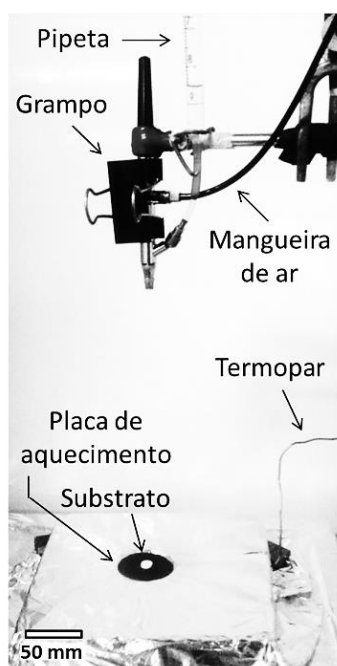


Figura 12: Aparato utilizado nas deposições em funcionamento.

A forma como foi construído o aparato associada às variações possíveis na composição da solução precursora permite vários ajustes na deposição pelo método de CSA, com potencial controle microestrutural e versatilidade nas composições dos

filmes depositados e dos substratos. Assim, os parâmetros variáveis do método CSA, mostrados na Tabela 7, foram divididos em dois grupos: parâmetros da solução precursora e parâmetros do aparato de deposição. Além desses parâmetros, também é possível utilizar diferentes substratos e diferentes temperaturas de calcinação após a deposição. Juntos, somam um total de 11 variáveis que podem ser ajustadas de forma independente no método de CSA.

Tabela 7: Parâmetros que podem ser ajustados no método de CSA.

Grupo	Parâmetro
<i>Solução precursora</i>	Composição do material depositado
	Tipo de combustível
	Quantidade de combustível
	Diluição da solução
<i>Aparato de deposição</i>	Vazão de solução
	Volume de solução
	Distância do bico do aerógrafo
	Temperatura do substrato
	Pressão de ar

Os parâmetros de solução precursora têm relação com sua composição química e diluição. A composição química da solução precursora varia de acordo com a composição e dopagem do material que se deseja obter. A variação também pode ocorrer no tipo e quantidade estequiométrica de combustível utilizada na reação e na diluição total da solução precursora.

No aparato de deposição a vazão de solução é ajustada diretamente no aerógrafo e o volume de solução é medido na pipeta conectada ao aerógrafo. A distância do bico do aerógrafo pode ser ajustada a distâncias variáveis do substrato, que também pode ser de diferentes materiais. A temperatura do substrato é controlada na placa de deposição pelo termopar e a pressão de ar utilizada é ajustada na saída do compressor de ar.

Para executar a deposição dos filmes o substrato é posicionado na placa de aquecimento e, após atingir a temperatura desejada, aguarda 10 min para começar a receber o filme. Após realizada a deposição, a amostra é resfriada à 2°C/min até a temperatura ambiente e, em seguida, passa por um tratamento térmico para estabilização de fases e microestrutural. A temperatura de calcinação é também uma variável que pode influenciar a microestrutura final e deve impor taxas de aquecimento e resfriamento lentas, para que não haja geração de tensões térmicas demasiadas no filme, podendo levar à formação de trincas ou delaminação.

Devido à grande quantidade de variações possíveis no método de fabricação dos filmes que potencialmente podem modificar suas características funcionais foi realizada uma bateria de testes, onde foram variados de alguma forma todos os parâmetros que envolvem o método de CSA, a fim de se averiguar a sua viabilidade. Foi tomado como base para ajuste de parâmetros os relatos encontrados na literatura sobre deposição por *spray* pirólise e síntese por combustão, tendo em vista a semelhança do aparato de deposição utilizada na *spray* pirólise e a composição das soluções precursoras da síntese por combustão (WILL et al., 2000)(DUBAL; BHOSALE; JADHAV, 2015)(ZHANG et al., 2014)(DA CONCEIÇÃO et al., 2009)(PRABHAKARAN et al., 2005). Além disso, alguns estudos prévios em ambos os métodos também contribuíram para seleção dos ajustes iniciais(TARRAGÓ; MALFATTI; DE SOUSA, 2015)(FALCADE et al., 2010). A Tabela 8 mostra todas as variações de parâmetros adotadas com base na literatura e estudos prévios.

Tabela 8: Parâmetros modificados nos deposições iniciais e suas variações.

Parâmetro	Varição
<i>Material depositado</i>	LSM / LSCM / LCO
<i>Substrato</i>	YSZ / Aço AISI 430
<i>Tipo e quantidade de combustível</i>	1U / 2U / 2S / 2U1S
<i>Diluição da solução</i>	3 / 5 / 10 mL
<i>Volume de solução</i>	0,5 – 10 mL
<i>Vazão de solução</i>	0,5 – 8 mL/h

<i>Temperatura</i>	500 – 600°C
<i>Pressão de ar</i>	1,0 / 1,5 bar
<i>Distância do aerógrafo</i>	150 / 200 mm
<i>Temperatura de calcinação</i>	850 / 900°C

Foram utilizados substratos de YSZ e de aço AISI 430 e foram depositados filmes de uma das três composições estudadas. Para os filmes de LSM os sais utilizados foram os nitratos de lantânio, estrôncio e manganês, respectivamente $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Para a LSCM utilizou-se também o nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e para a LCO o nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

O tipo de combustível e sua quantidade também foram modificados nas primeiras deposições, sendo utilizadas a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e a sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) separadamente e também juntas na mesma solução precursora. As quantidades estequiométricas utilizadas para uréia foram de 100% e 200% (1U e 2U, respectivamente), para a sacarose de 200% (2S) e quando utilizadas juntas foram de 200% de uréia e 100% de sacarose (2U1S). Representado essas proporções e termos de razão estequiométrica de nitratos:combustíveis, temos para as quantidades 2U e 2S uma razão de 1:2 de uréia ou sacarose e para a quantidade 2U1S uma razão de 1:2:1 de uréia e sacarose, respectivamente.

A diluição da solução precursora foi variada, sendo que a massa total de reagentes necessária para se obter 250 mg do material do filme foi diluída em 3 mL, 5 mL ou 10 mL de água destilada. O volume de solução depositada foi variado e foram utilizados valores entre 0,5 e 10 mL de solução na fabricação de cada filme. A vazão da solução no aerógrafo variou entre 0,5 mL/h e 8,0 mL/h. Na realização das deposições iniciais foram variadas no aparato a temperatura, que foi utilizada entre 500°C e 650°C, a pressão de ar, que foi 1,0 bar ou 1,5 bar e a distância do bico do aerógrafo, de 150 mm ou 200 mm. Também foi variada a temperatura de calcinação, sendo utilizada 850°C ou 900°C, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min.

Conforme foram sendo realizadas e analisadas as deposições, com base na formação da fase e na microestrutura, foram-se estabelecendo alguns parâmetros fixos, enquanto outros continuaram a ser variados nas deposições seguintes. Foi dada

maior atenção para a fabricação de meias-células com o par LSM/YSZ, como cátodo e eletrólito, respectivamente. Todavia, também foram fabricadas células de diferentes tipos como meias-células ânodo/eletrólito de LSCM/YSZ, camadas funcionais sobre eletrólito de LCO/YSZ e deposição de cátodo sobre interconector de LSM/Aço. Além disso, também foram fabricadas células simétricas de LSM/YSZ/LSM e de LSCM/YSZ/LSCM, além de células com eletrodos diferentes de LSCM/YSZ/LSM, sendo ânodo/eletrólito/cátodo, respectivamente. Procedimentos com deposição de duas camadas do mesmo material foram realizados em alguns filmes, sendo que essa deposição em duas etapas foi realizada com e sem calcinação intermediária.

Para compor a discussão dos resultados obtidos nesse trabalho foram selecionadas doze amostras, que foram consideradas suficientes para apresentar o potencial e limitações do método de CSA. Nos filmes que serão utilizados na discussão deste trabalho, os parâmetros que foram mantidos fixos para todas as deposições são mostrados na Tabela 9. Optou-se por manterem-se fixos a distância entre o aerógrafo e o substrato (200 mm) e a pressão utilizada no ar comprimido de arraste (1 bar), que são parâmetros regulados no aparato de deposição. Na solução precursora foram mantidos fixo o tipo e quantidade de combustível, mantendo a razão estequiométrica de nitratos:uréia:sacarose de 1:2:1 (2U1S). A temperatura de calcinação para estabilização do filme também foi mantida constante em 850°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min. Além disso, esses filmes foram depositados em substratos de eletrólitos de YSZ.

Tabela 9: Parâmetros mantidos fixos nas deposições.

Parâmetro	Fixo
<i>Distância do aerógrafo</i>	200 mm
<i>Pressão de ar</i>	1 bar
<i>Tipo de combustível</i>	uréia e sacarose
<i>Quantidade de combustível</i>	2U1S
<i>Substrato</i>	YSZ
<i>Temperatura de calcinação</i>	850°C

A Tabela 10 relaciona os parâmetros deposição que foram variados nessas amostras sendo que os parâmetros mantidos fixos já foram mostrados na Tabela 09. Nessas amostras, foram adotadas as seguintes variações para a fabricação dos filmes: a diluição da solução (em 3 ou 5 mL), o volume depositado (1,0 - 1,5 - 3,0 mL), a vazão de solução (1, 2 ou 4 mL/h) e também a composição do material depositado (LSM ou LSCM). Portanto, a quantidade e tipo de combustíveis utilizados foi o mesmo, tanto para LSM quanto para a LSCM, a diferença para obter cada material entra na composição dos nitratos, alterando a massa de combustível utilizado, mas não sua razão estequiométrica com relação aos nitratos. Na amostra A03 foi realizada a deposição em duas etapas com temperaturas e volumes de solução diferentes, sendo realizada uma calcinação intermediária entre as deposições.

Tabela 10: Parâmetros variados nas deposições.

<i>Amostra</i>	<i>Material depositado</i>	<i>Temperatura de deposição (°C)</i>	<i>Diluição da solução (mL)</i>	<i>Vazão de solução (mL/h)</i>	<i>Volume de solução (mL)</i>
A01	LSM	550	5,0	2,5	1,5
A02	LSM	650	10,0	2,0	2,0
A03	LSM	550 / 650	3,0	1,0	0,5 / 2,0
A04	LSM	650	5,0	1,0	1,0
A05	LSM	650	3,0	4,0	1,5
A06	LSM	650	5,0	1,0	1,0
A07	LSM	650	5,0	2,0	1,5
B01	LSCM	650	3,0	1,0	1,5
B02	LSCM	650	3,0	1,0	3,0
B03	LSCM	650	3,0	1,0	1,0
C01	CLO	650	10,0	5,0	5,0
C02	CLO	500	5,0	3,0	3,0

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras inicia pela análise dos substratos antes da deposição, verificando a densificação (D) e porosidade aparente (PA) da YSZ. Em seguida, os substratos de YSZ e de aço AISI 430 foram submetidos a uma difração de raios-X (DRX) para verificação da fase e também foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) seus aspectos microestruturais. Após a deposição, foi realizada a análise da fase obtida nos filmes por DRX e realizou-se por MEV uma análise microestrutural de topo preliminar dos filmes obtidos. Essas duas primeiras análises realizadas nos filmes tiveram um caráter excludente, isto é, filmes que não apresentaram a correta formação da fase ou que não apresentaram boas características topográficas, como descontinuidades e presença excessiva de trincas, não foram submetidos às análises posteriores. A Figura 13 mostra o fluxograma da metodologia adotada na caracterização dos filmes obtidos pelo método de CSA e, nos subcapítulos seguintes, as etapas de caracterização são descritas detalhadamente.

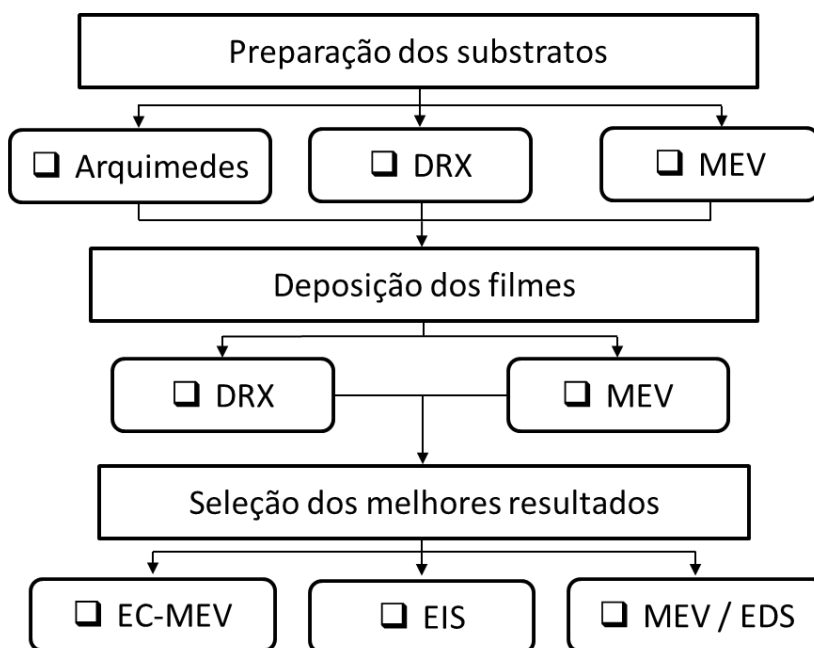


Figura 13: Fluxograma de execução da metodologia de caracterização.

Uma análise microestrutural mais detalhada, realizada com um MEV de emissão de campo (EC-MEV), foi feita nas amostras que passaram nas análises anteriores, permitindo observar poros, grãos e suas distribuições de tamanho. As

amostras receberam, então, os eletrodos de contato para a caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), para determinação e quantificação das propriedades de interesse para a aplicação em SOFC. Finalmente, as amostras foram sacrificadas, sendo embutidas, cortadas e polidas para observação da seção transversal e determinação da espessura dos filmes por MEV e das interfaces eletrodo/eletrólito, utilizando espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDS).

4.5.1. Densificação e porosidade da YSZ

Para os substratos de YSZ sinterizados a porosidade aparente (PA) representa a quantidade percentual de porosidade aberta no corpo cerâmico e foi determinada utilizando-se o método de Arquimedes, expresso na Eq.12:

$$PA = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 12})$$

No procedimento, amostras são pesadas secas (P_s), após permanecem imersas 24h em água e, em seguida, é medida sua massa imersa na água (P_i) e sua massa úmida (P_u). Através da relação desses valores, conforme mostra a equação Eq. 12, obtém-se a fração percentual de volume aberto de poros. A densidade aparente (DA) é determinada pela relação do P_s com a quantidade de água presente nos poros do corpo cerâmico, através do cálculo mostrado pela Eq. 13.

$$DA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \quad (\text{Eq. 13})$$

Utilizando a densidade calculada DA, divide-se a mesma pela densidade teórica, que foi considerada igual a 6,10 g/cm³, para se obter a densificação (D) da peça que, conforme mostra a equação Eq. 14, é o quanto a densidade medida das amostras se aproximou da densidade teórica.

$$D = \frac{DA}{6,10} \quad (\text{Eq. 14})$$

4.5.2. Análise microestrutural de topo

Primeiramente a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para a observação das superfícies que seriam revestidas pelos filmes cerâmicos. Após a preparação dos substratos um exemplar de cada foi observado em um microscópio Jeol JSM-6060, onde foram geradas micrografias das superfícies.

Um observação preliminar dos filmes foi realizada em um MEV de bancada Hitachi TM-1000. Esta etapa foi utilizada para avaliar a continuidade e presença de trincas nos filmes, sendo que apenas os filmes contínuos ou com pouca presença de trincas seguiu para as análises seguintes, tendo em vista que filmes com falhas microestruturais certamente apresentarão um desempenho insatisfatório.

Os filmes com melhores características topográficas tiveram sua microestrutura mais minuciosamente observada através do EC-MEV, que possibilita a visualização em magnitudes muito maiores que os microscópios do tipo MEV convencionais. O equipamento utilizado foi um Hitachi S-4700 e as amostras foram preparadas através da deposição por *sputtering* de uma fina camada de Au, para melhor observação. Esta análise permitiu a visualização em detalhe dos poros e sua distribuição de tamanhos, assim como dos grãos que compõe a microestrutura porosa dos filmes.

4.5.3. Determinação das fases

O método de difração de raios-X (DRX) permite a determinação das fases presentes na amostra. Esse método foi utilizado para identificar os picos dos substratos de YSZ e de aço AISI 430 antes da deposição dos filmes. Após a deposição e calcinação os filmes também foram submetidos à DRX para verificar se o material obtido é monofásico, isto é, livre de impurezas e se a fase obtida no filme é a perovskita esperada para cada componente.

Os substratos foram analisados em um equipamento de DRX do fabricante Philips, enquanto os filmes foram analisados em um equipamento ASX D8 Advance, do

fabricante Bruker. Para todos os casos, os parâmetros de análise utilizados foram os mesmos, com uma varredura de 20 a 70° (2θ) com um passo de 0,05° e tempo de captação de 2 s. A análise dos padrões de DRX obtidos dos substratos de YSZ, de aço AISI 430 e dos filmes de LSM foi feita com a ferramenta X'pert Highscore, utilizando o banco de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). No caso dos filmes de LSCM a identificação dos picos do difratograma foi realizada comparando com referências que reportaram ter obtido a perovskita de LSCM com certa pureza (ZHA et al., 2005)(WENYI et al., 2012)(HUANG et al., 2007). Os substratos de aço AISI 430, além da verificação no banco de dados, também foi comparado com padrões encontrados na literatura que utilizaram esse aço em interconectores de células a combustível (CUI et al., 2016).

4.5.4. Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* - EIS), utilizando um analisador de rádio frequência. Para a realização dessa análise, foram depositados sobre as faces das amostras eletrodos de contato através do *sputtering* de um alvo de Au. Cada amostra foi analisada ao ar em temperaturas entre 450°C e 850°C, com um passo de 50°C. Em cada temperatura foi realizado uma análise varrendo as frequências em escala logarítmica de 100 mHz a 1 MHz e utilizando uma amplitude de sinal de 50 mV. Para a geração dos dados foi utilizado um equipamento Metro-ohm Autolab com módulo analisador de rádio frequência e os resultados foram tratados com a ferramenta Nova 1.10, sendo gerados os diagramas de Nyquist por simulação a partir dos resultados práticos da análise.

Acoplado ao equipamento foi utilizado um forno onde foram inseridas as amostras para as medidas nas temperaturas desejadas. Para fazer as medidas de impedância dentro do forno foi utilizado um porta-amostras capaz de manter o contato elétrico com as faces da amostra durante as temperaturas de medida, esse contato é realizado por fios de platina levemente pressionados sobre os eletrodos de contato da amostra, através da ação de uma mola, conforme mostra o desenho da Figura 14.a. Na Figura 14.b é mostrada a foto de uma amostra com os contatos

elétricos posicionados e pronta para ser inserida no forno para a realização das medidas eletroquímica.

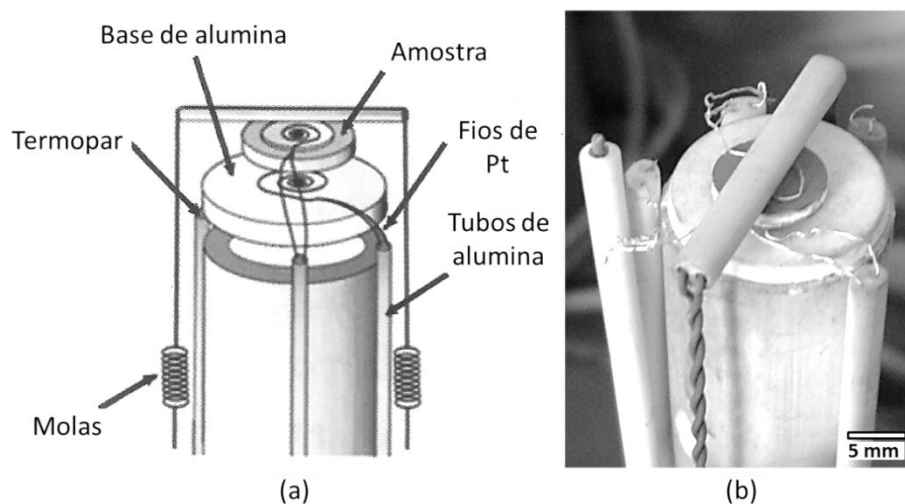


Figura 14: Em (a) um desenho esquemático do porta-amostras para EIS e em (b) um foto da amostra pronta para medidas em alta temperatura.

A técnica de EIS, aplicada a materiais e interfaces cerâmicas com características eletroquímicas, permite relacionar valores resistivos e capacitivos obtidos na análise com fenômenos físico-químicos que ocorrem na amostra, quando submetida às condições do ensaio. Os principais fenômenos que podem ser relacionados no estudo desses materiais para a aplicação em eletrodos do SOFC estão relacionados à adsorção dos gases da superfície do catalisador, ao transporte de espécies adsorvidas, às reações de oxidação e redução das espécies e ao transporte da carga nos componentes e interfaces do conjunto. Através da manipulação dos dados experimentais obtidos com a variação de temperatura, também pode-se determinar as energias de ativação dos diferentes processos.

A atribuição específica de certos valores a certos fenômenos depende de uma comparação com a literatura, pois em alguns casos pode haver divergência na determinação dessas relações. No caso das SOFC em geral, existem muitos trabalhos realizados, o que permite fazer a relação dos fenômenos com alguma certeza. Dos materiais estudados, a LSM possui vasta bibliografia sobre seu comportamento em EIS em diversas temperaturas e condições de pressão de O_2 , porém para a LSCM, por

tratar-se de um com aplicação mais recente nesse campo, estes resultados ainda são escassos.

4.5.5. Espessura dos filmes e interfaces

As amostras que tiveram suas propriedades eletroquímicas medidas passaram por um processo de embutimento a frio em resina epóxi e foram cortadas ao meio com uma serra a disco, para analisar sua seção transversal. A seção de corte foi observada em um MEV, onde é possível observar e medir a espessura dos filmes, assim o a distribuição da porosidade normal à face da amostra.

O equipamento utilizado foi um Zeiss EVO MA10, que possui uma sonda para microanálise elementar, que permite mapear os elementos químicos presentes na imagem através do espectro de dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive X-ray Spectrum). Foi utilizada uma varredura do tipo *linescan* para determinar a presença dos elementos La (lantânio) e Zr (zircônio), os principais constituintes dos eletrodos e do eletrólito, respectivamente. A determinação do comprimento da interface foi medida utilizando os espectros gerados no *linescan*, onde é apresentada a variação na concentração dos elementos versus o comprimento da linha de análise. Como esses elementos são exclusivos de cada componente, espera-se observar que em algum momento na linha de varredura seja observada uma transição de um elemento para o outro. Assim, assumiu-se que o comprimento da interface é representado pela porção da linha em que ambos os componentes foram detectados conjuntamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SUBSTRATOS DE YSZ E DE AÇO AISI 430

Após sinterizados os substratos de YSZ ficaram com uma espessura aproximada de 1,3 mm e um diâmetro aproximado de 10 mm. Os mesmos tiveram sua porosidade aparente e densificação medidas, que são mostradas na Tabela 11. Para esse tipo de substrato é desejável uma densificação superior a 95%, tendo em vista sua função como eletrólito e barreira física de separação de gases nas SOFC. Também, a presença de porosidade excessiva pode influenciar a resposta eletroquímica das amostras. Portanto, os substratos de YSZ, com densificação (D) de 95,3% e porosidade aparente (PA) inferior a 1,5%, atingiram padrões satisfatórios para sua utilização como substrato para a deposição dos eletrodos.

Tabela 11: Densidade aparente e densificação da YSZ.

PA (%)	DA (g/cm ³)	D (%)
1,41 ± 0,51	5,99 ± 0,10	95,3 ± 0,95

A DRX foi realizada em alguns substratos tanto de YSZ como do aço AISI 430 e nas amostras para cada material foram observados padrões semelhantes. A Figura 14 mostra um difratograma da YSZ (Fig. 14.a) e um do aço AISI 430 (Fig. 14.b), sendo estas consideradas representativas do que foi observado nas demais amostras. Na mesma figura também estão identificados os picos de cada material.

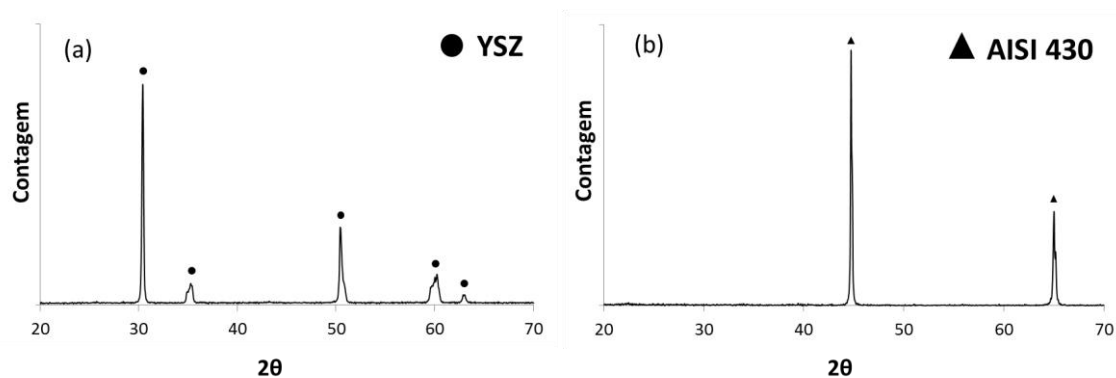


Figura 15: Padrões de DRX da (a) YSZ e (b) do aço AISI 430.

Para a YSZ foi identificada a ficha ICDD 01-089-9069, que corresponde à estrutura cúbica da zirconia, que é a que possui maior condutividade iônica e é estabilizada pela adição do óxido de ítrio (GERSTL et al., 2012). O padrão de DRX identificado no substrato de aço é o da ficha ICDD 03-065-4664, que corresponde a uma liga Fe-Cr de estrutura cúbica. O padrão de DRX do aço AISI 430, um aço inoxidável ferrítico, também foi similar ao encontrado na literatura de interconectores metálicos para células a combustível (CUI et al., 2016).

A Figura 15 mostra as micrografias obtidas no MEV dos substratos de YSZ (Fig. 15.a) e do aço AISI 430 (Fig. 15.b), sendo que este último passou por processo de lixamento até #600, enquanto o primeiro não passou por modificações superficiais após a sinterização. Os substratos mostrados na Figura 15 foram considerados representativos da microestrutura observada nos demais substratos de cada material.

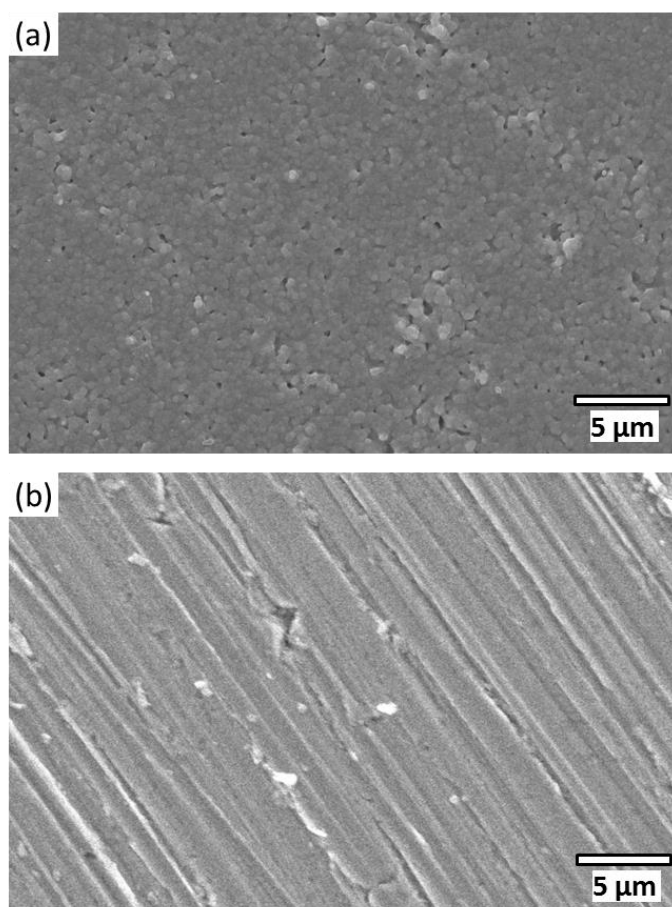


Figura 16: MEV do substrato de (a) YSZ e (b) de aço AISI 430 antes da deposição dos filmes.

Na Figura 15.a observa-se que a microestrutura do substrato de YSZ é composta por grãos com uma distribuição de tamanhos submicrométricos e que há a presença de alguma porosidade na superfície. Na Figura 15.b, do aço AISI 430, são bastante visíveis as marcas deixadas pelo processo de lixamento, com sulcos de largura da ordem de alguns micrômetros.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A avaliação dos filmes obtidos foi realizada tendo em vista análise da formação das fases por DRX e suas características topográficas, como descontinuidade e trincas, pela observação no MEV de bancada. Foram considerados com potencial para a aplicação em SOFC os filmes que apresentaram a fase cristalina desejada no eletrodo sem impurezas detectáveis, ao mesmo tempo em que possuíam uma microestrutura de alta porosidade, livre de descontinuidades e com baixa presença de trincas.

A Figura 15 mostra um substrato de YSZ e um de aço AISI 430 antes da deposição e após a deposição e tratamento térmico. São mostrados dois filmes de LSM um sobre substrato de YSZ e outro sobre o aço AISI 430 (Fig. 17.a), um filme de LCO sobre substrato de YSZ (Fig. 17.b) e um filme de LSCM sobre substrato de aço AISI 430 (Fig.17.c). Em uma avaliação a olho nu pode-se dizer que os filmes apresentam-se contínuos, sem falhas aparentes. Além disso, note-se que houve também a presença de uma pequena quantidade de material depositado nas bordas dos substratos de YSZ, fazendo-se necessária uma posterior remoção no caso da amostra ser utilizada na caracterização eletroquímica.

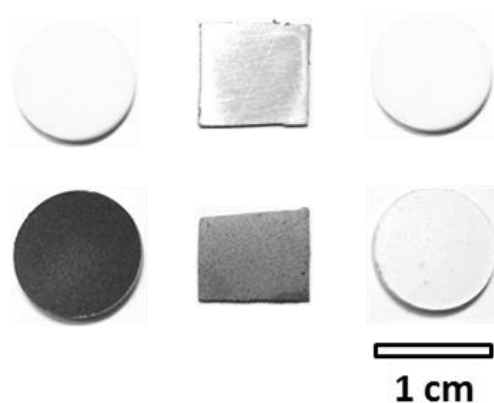


Figura 17: Substratos antes (acima) e após (abaixo) a deposição dos filmes.

5.2.1. Formação da fase nos filmes

Os resultados de DRX foram bastante convergentes para as amostras analisadas e, embora realizado em diversas amostras, serão mostrados apenas alguns difratogramas para evidenciar a semelhança dos padrões para cada composição. Os difratogramas mostrados a seguir, nas Figuras 18, 19 e 20, são considerados representativos do todo para cada composição do filme, sendo assinalados os picos das fases identificadas.

Para os filmes de LSM foi identificada a ficha ICDD 01-089-0648, que corresponde à estrutura da perovskita romboédrica da LSM que, em composições com até 30% de estrôncio, é a estrutura de maior estabilidade até temperaturas pouco superiores a 1000°C (CORTÉS-GIL et al., 2010). Na Figura 18 são mostrados os difratogramas das amostras A05 e A06, onde são observados os picos da LSM e também notam-se os mesmos picos da YSZ identificada na seção 4.1 e foram desconsiderados para a identificação da LSM.

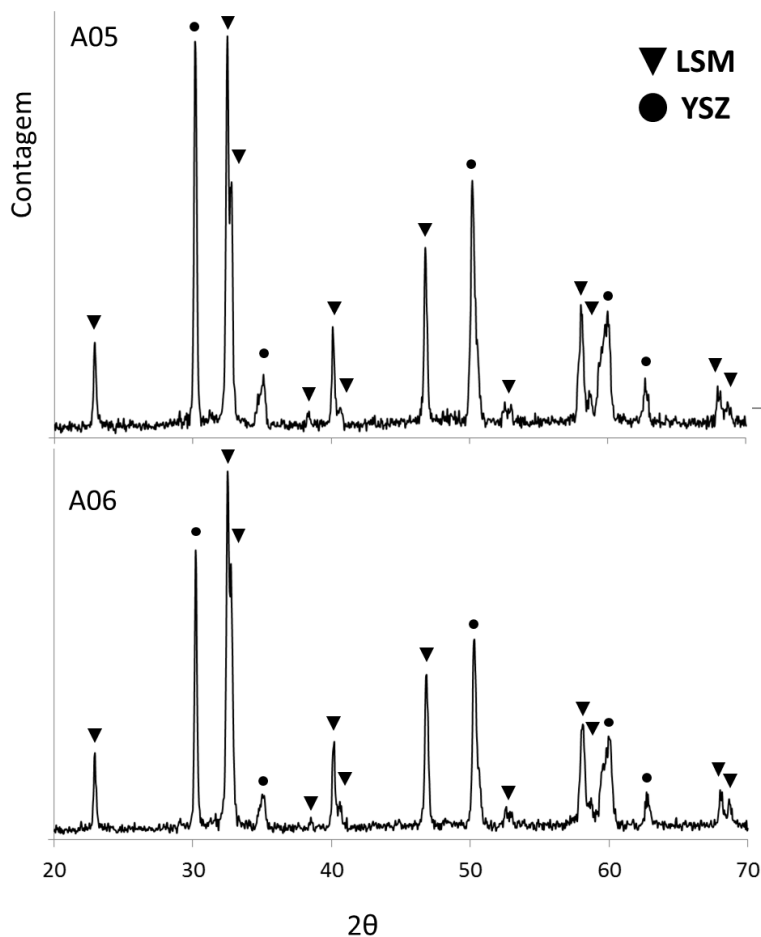


Figura 18: DRX de filmes de LSM.

Com relação à composição exata dos filmes de LSM não se pode afirmar com precisão pela análise de DRX, pois pequenas variações na quantidade de dopante (Sr^{2+}) promovem variações imprecisas no deslocamento dos picos. A quantidade de nitrato de estrôncio utilizada na solução precursora foi determinada buscando dopar a LSM com 10% de Sr^{2+} , porém a ficha considerada mais semelhante ao difratograma acusa uma quantidade de 18%. Mesmo assim, dentro dessa faixa de composição, a LSM tem sua compatibilidade com a YSZ melhorada, além da sua condutividade elétrica e sinterabilidade.

A identificação da perovskita nos filmes de LSCM foi feita através da comparação com resultados de DRX obtidos na literatura. Embora a obtenção da LSCM pura tenha sido reportada apenas com temperatura de calcinação superior à 1200°C , para fins de teste do método de CSA, num primeiro momento a temperatura do tratamento térmico foi mantida em 850°C . No entanto, conforme mostra o

difratograma do filme B01 na Figura 19.a, foi detectada a presença de picos de outras fases, sendo necessário então, aumentar a temperatura de calcinação para estes filmes.

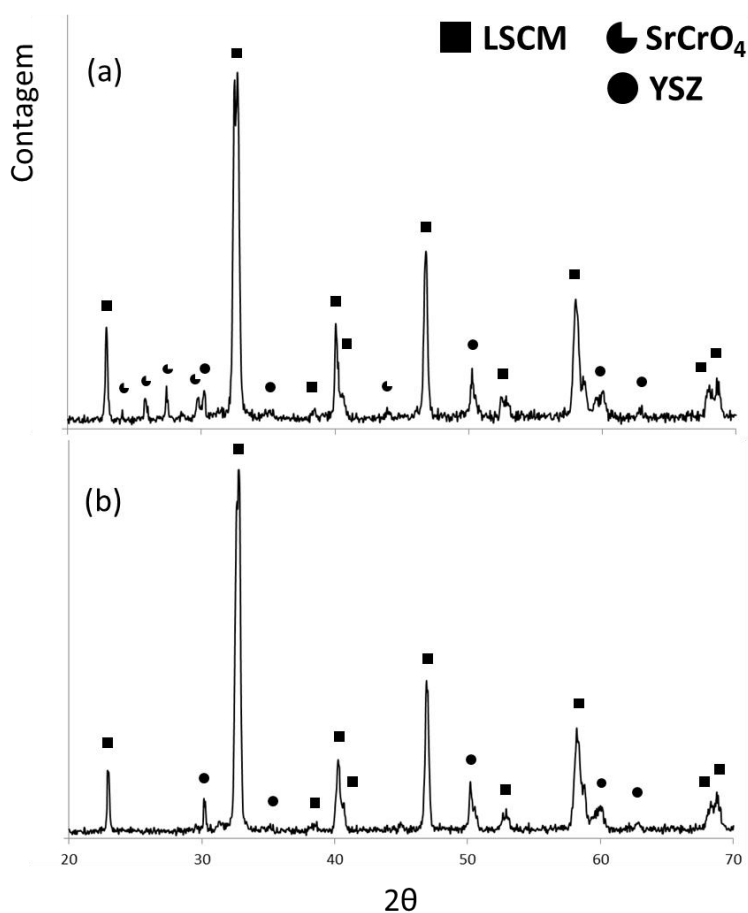


Figura 19: DRX de filmes de LSCM calcinados (a) a 850°C e (b) a 1200°C.

As impurezas presentes na LSCM calcinada ao ar e em baixa temperatura são geralmente associadas ao óxido de estrôncio cromo (SrCrO₄) e, alguns casos, também ao óxido de cromo (Cr₂O₃) (HUANG et al., 2007). Monteiro et al. verificou que a dissolução das impurezas na LSCM ocorre quando a temperatura de calcinação sobe de 1000 para 1200°C, quando então é possível a obtenção da perovskita monofásica de LSCM (MONTEIRO et al., 2012). Nos difratogramas de LSCM calcinada a 850° (Fig. 19.a) foi identificada a ficha ICDD 00-035-0743, que corresponde à estrutura monoclinica do SrCrO₄, enquanto na Figura 19.b calcinada a 1200°C, aparecem apenas picos da LSCM, indicando a dissolução do SrCrO₄.

Os picos do substrato de YSZ estão presentes independente da temperatura de calcinação, mas não impedem a observação de que após o aumento da temperatura de calcinação para 1200° (Fig. 19.b) houve de fato a dissolução das impurezas. Assim, considerando os picos da perovskita nesse difratograma, o resultado fica bastante semelhante com os difratogramas de autores que reportaram a obtenção da LSCM pura (MONTEIRO et al., 2012)(WENYI et al., 2012).

Nos difratogramas mostrados na Figura 20 dos filmes C01 e C02, de LCO, foi identificada a ficha ICDD 01-081-0792, que corresponde ao CeO₂. A presença do lantânio não promove transformação de fase nem precipitação, permanecendo portanto em solução sólida no óxido. Nos resultados de DRX dos filmes de LCO é muito pouco significativa a identificação dos substratos, tendo que vista que a intensidade dos picos correspondentes é muito baixa ou nula.

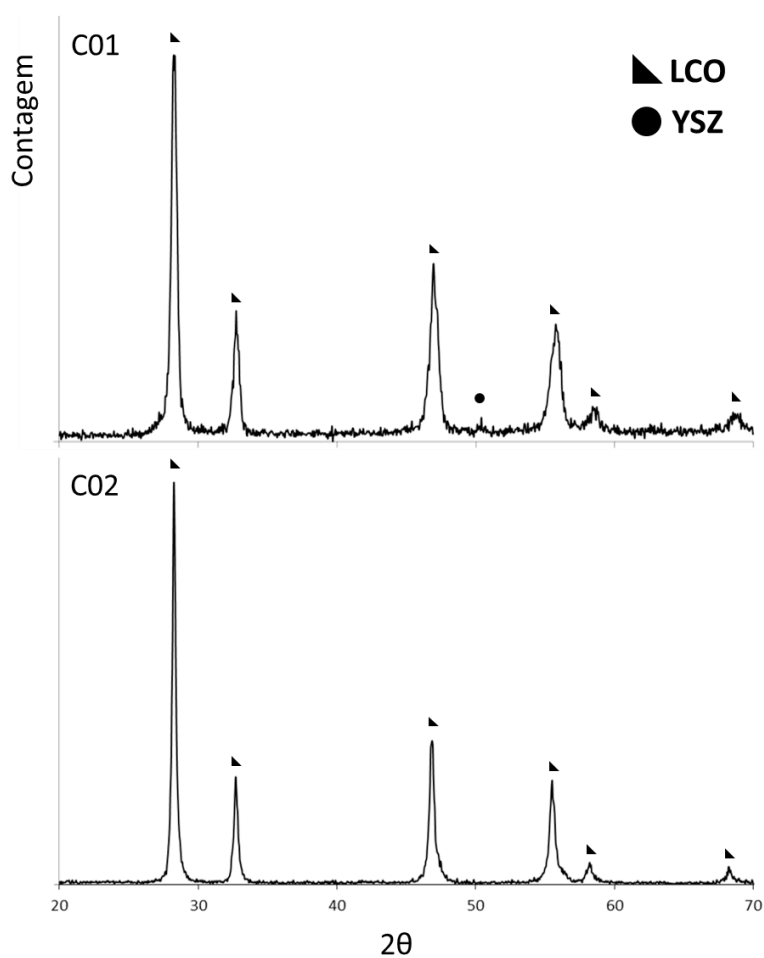


Figura 20: DRX de filmes de LCO.

No caso dos filmes de LSM e LCO a obtenção da fase desejada ocorreu a 850°C, uma temperatura compatível para que os filmes desses materiais possam ser obtidos sobre substratos metálicos na fabricação das SOFC de 3ª geração. Já os filmes de LSCM precisam ser calcinados em temperaturas elevadas para a dissolução das impurezas, o que dificulta a obtenção do componente sobre substratos metálicos devido a corrosão excessiva da liga. No entanto, Zha et. al (ZHA et al., 2005), ao realizar a sinterização da LSCM em uma atmosfera redutora de H₂, demonstrou que também é possível a obtenção dessa perovskita sem a presença de oxigênio. Como a LSCM pode ser utilizada como ânodo de SOFC e este componente é o que recebe o combustível, não haverá presença de O₂ durante sua operação. Assim, a calcinação da LSCM em atmosfera redutora pode ser uma alternativa para diminuir a corrosão do interconector metálico durante a fabricação do filme. Em substratos de YSZ a restrição na temperatura de processamento ocorre apenas acima de 1250°C, quando pode começar a haver reações entre o zircônio do eletrólito e o lantânio e estrôncio do ânodo. Essas reações ocasionam a segregação de fases na interface cátodo/eletrólito e possuem propriedades deletérias para o desempenho global do conjunto (STOCHNIOL; SYSKAKIS; NAOUMIDIS, 1995).

De um modo geral, pode-se dizer que a obtenção da fase desejada para cada composição química de filme não sofreu influência significativa na variação da maioria dos parâmetros do método de CSA. Obviamente a composição da solução precursora é fator determinante da obtenção da fase, mas, tendo em vista que diferentes composições de solução podem levar a formação da perovskita, a sua pureza parece depender principalmente da temperatura de calcinação. Portanto, este fator pode restringir a escolha do substrato ou fazer necessário um controle na atmosfera em que o filme é calcinado quando sua deposição é sobre substratos metálicos.

5.2.2. Microestrutura e espessura dos filmes

A análise microestrutural dos filmes foi realizada primeiramente em baixos aumentos para verificar a continuidade dos filmes e a presença de trincas. Filmes descontínuos ou com muitas trincas não são adequados para uso em eletrodos de SOFC, pois tende a influenciar negativamente o desempenho do material com um

catalisador, atrapalhando o transporte de carga e diminuindo a zona de TPB na interface eletrodo/eletrólito. Antes mesmo de proceder a avaliação das microestruturas, alguns filmes muito defeituosos já puderam ser descartados por uma observação a olho nu, devido a descontinuidade excessiva, não havendo o revestimento completo dos substratos como os mostrados na fotografia da Figura 21.



Figura 21: Deposição defeituosa de alguns filmes vistos a olho nu.

Os filmes que apresentaram uma qualidade aparentemente boa foram levados ao MEV de bancada para verificar, através de uma avaliação topográfica, a continuidade dos filmes e a presença de trincas nos mesmos. Essa análise é feita em baixas magnificações para gerar uma visão abrangente e representativa da qualidade dos filmes, tendo em vista sua aplicação como eletrodos de SOFC. Nessa etapa verificou-se que muitos dos filmes, mesmo vistos a olho nu.

5.2.2.1. Morfologia dos filmes de LSM

Dos filmes analisados pelo MEV de bancada foram selecionados alguns para ilustrar os defeitos microestruturais. As micrografias da Figura 22, de filmes de LSM, foram obtidas com uma magnificação de 500X no MEV de bancada, para mostrar de forma representativa que os defeitos microestruturais se apresentaram em toda a superfície de cada amostra. Esses filmes foram considerados inadequados devido a presença de descontinuidades, como visto nas amostras A01 e A02, ou por apresentar muitas trincas, como as observadas nas microestruturas das amostras A03 e A04. Esses defeitos podem ter ocorrido devido variações excessivas na temperatura durante a deposição, tendo em vista que o substrato é aquecido a partir da face em contato com

a placa de deposição, enquanto a face oposta recebe a solução precursora aspergida por um fluxo de ar em temperatura ambiente.

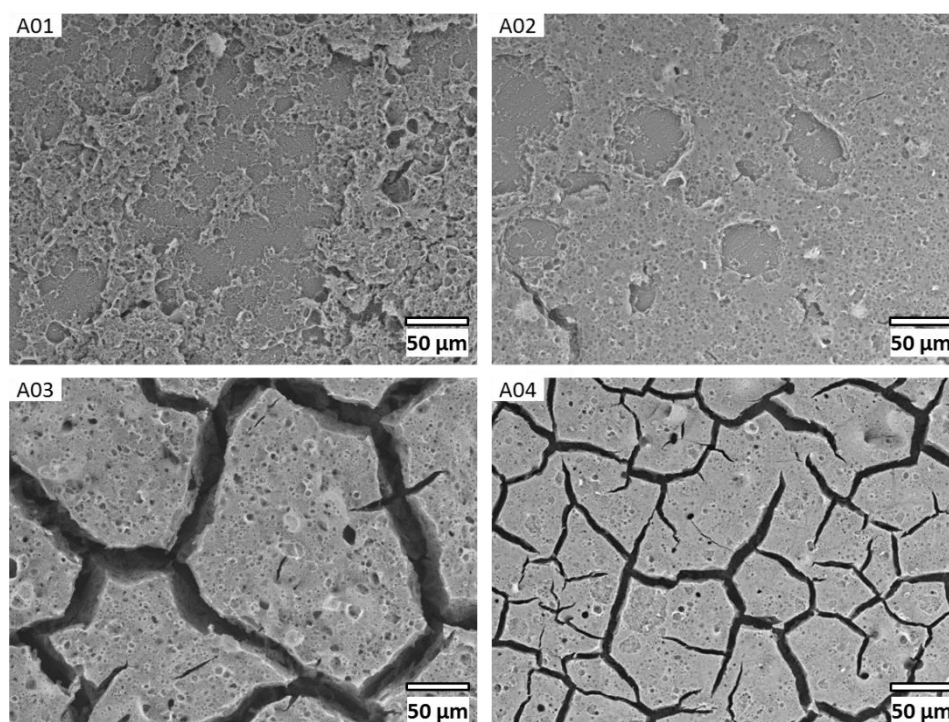


Figura 22: Micrografias do MEV de bancada de filmes de LSM descontínuos e com muitas trincas.

Os parâmetros de deposição selecionados também podem ter influência para a baixa qualidade observada nesses filmes. Conforme foi mostrado na Tabela 9, vários parâmetros do processo foram mantidos fixos e as variações ocorreram na temperatura de deposição e na diluição, vazão e volume utilizado da solução precursora, conforme mostra a Tabela 12. A amostra A03 passou por uma deposição em duas etapas, sendo depositada primeiramente 0,5 mL de solução a 550°C, em seguida é interrompida por 30 min com a placa aquecendo até 650°C, e após mais 1,5 mL de solução foi aspergido.

Tabela 12: Variações nos parâmetros de deposição de filmes de LSM com descontinuidades e trincas.

Amostra	Temperatura de deposição (°C)	Diluição da solução (mL)	Vazão de solução (mL/h)	Volume de solução (mL)
A01	550	5,0	2,5	1,5
A02	650	10,0	2,0	2,0

A03	550 / 650	3,0	1,0	0,5 / 2,0
A04	650	5,0	1,0	1,0

Comparando os parâmetros de deposição dessas amostras com seus defeitos microestruturais nota-se que as descontinuidades das A01 e A02 podem estar relacionadas com a temperatura de deposição baixa, de 550°C para o filme A01, ou com a elevada diluição da solução precursora do filme A02, cuja solução foi diluída em 10 mL de água. A presença de uma quantidade relativamente elevada de solvente sobre o substrato durante a deposição pode ser decorrente das variações utilizadas nesses dois parâmetros, o que impede a formação contínua do filme, já que muito líquido no substrato impede que ocorra a combustão de solução de forma contínua.

Observando a micrografia da amostra A03, que recebeu o filme em duas etapas de deposição a diferentes temperaturas, percebe-se a microestrutura completamente trincada. Isso leva a crer que para a deposição em duas etapas sem calcinação intermediária, os parâmetros utilizados no processo devem ser modificados. É possível que ao iniciar a segunda etapa da deposição haja um resfriamento excessivo e rápido da face superior da amostra, devido ao jato de ar do aerógrafo, gerando as tensões térmicas que provocaram as trincas no filme. Para a amostra A04 as trincas podem ser devido à baixa quantidade de solução depositada, o que pode tornar o filme muito frágil, tendo em vista também a elevada porosidade.

A Figura 23 mostra as micrografias de do MEV de bancada com 500X de magnificação dos filmes de LSM que foram considerados os três melhores em termos de continuidade e presença de trincas. Com relação à continuidade dos filmes, todas as três amostras apresentaram boa qualidade, não sendo observadas descontinuidades ao longo das superfícies. Na amostra A06 ainda são visíveis algumas pequenas trincas na microestrutura e na amostra A07 também, porém em mais baixa quantidade. As microestruturas dos três filmes foram consideradas adequadas para aplicação em cátodos de SOFC. As micrografias da seção transversal das amostras, realizada ao final do procedimento experimental também são mostradas na Figura 23. Através do corte transversal pode-se medir a espessura dos filmes depositados, que estão mostradas na própria figura.

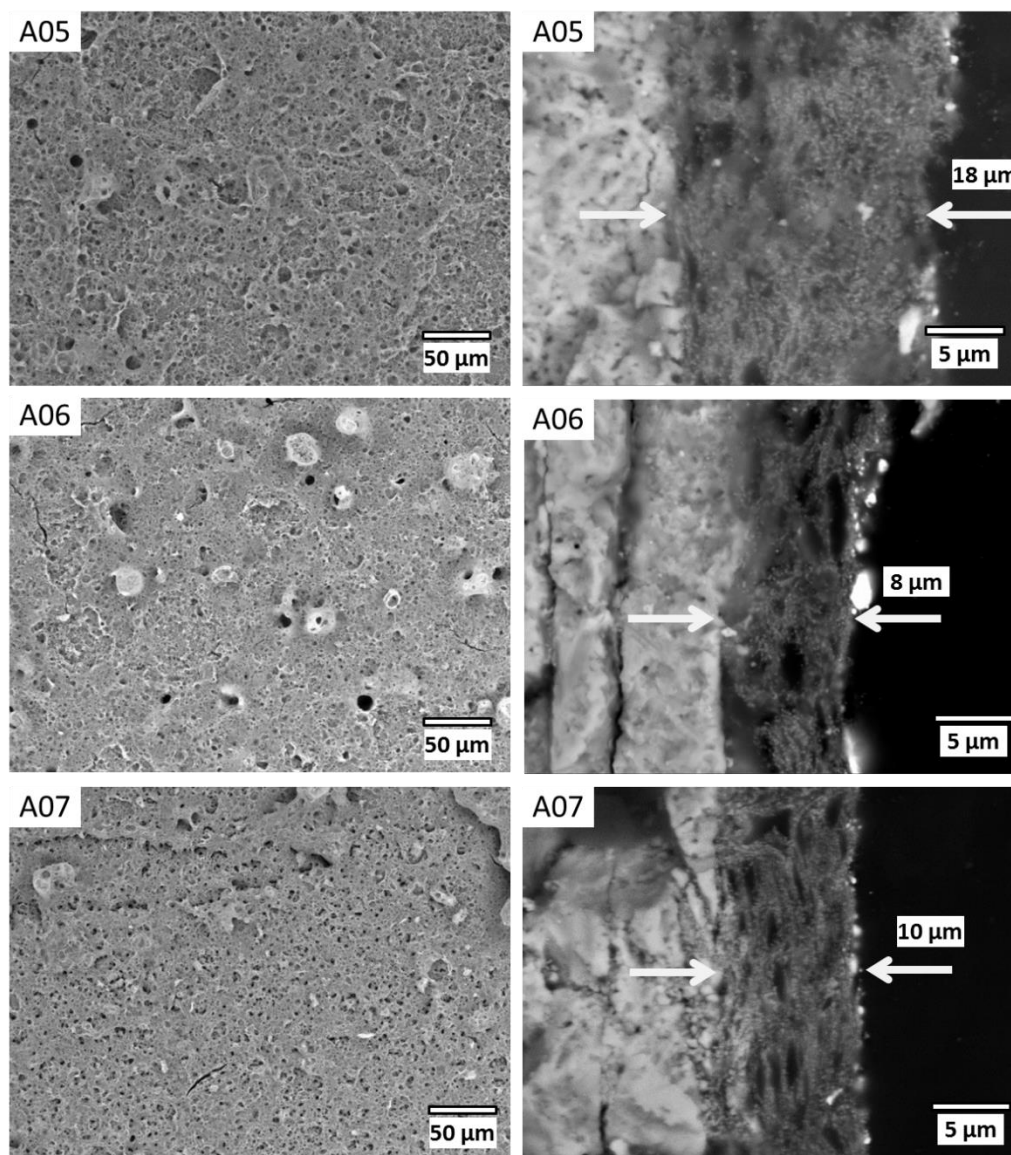


Figura 23: Micrografias de MEV de topo e transversal dos filmes de LSM com boa qualidade microestrutural e suas espessuras.

A Tabela 13 mostra as variações dos parâmetros utilizados na deposição dos filmes de LSM das amostras A05, A06 e A07. Os parâmetros fixos de processo são os mostrados na Tabela 9. Pode-se observar que para os três filmes foi utilizada a temperatura de 650°C, sendo um indicativo de que uma temperatura mais elevada favorece a reação de combustão tornando o filme mais contínuo. Com relação à diluição e vazão da solução, comparando as amostras A05 e A06, pode-se dizer que com soluções precursoras mais concentradas é possível realizar a deposição sob vazões mais altas, diminuindo o tempo de fabricação do filme.

Tabela 13: Variações dos parâmetros de deposição dos filmes de LSM com boa qualidade microestrutural.

Amostra	Temperatura de deposição (°C)	Diluição da solução (mL)	Vazão de solução (mL/h)	Volume de solução (mL)
A05	650	3,0	4,0	1,5
A06	650	5,0	1,0	1,0
A07	650	5,0	2,0	1,5

A influência da diluição da solução precursora pode ser observada na espessura dos filmes. O filme A05, de maior espessura (18 μm), foi obtido com a solução mais concentrada (3,0 mL) e com um volume de solução de 1,5 mL, enquanto o filme A06 (8 μm) foi obtido com a solução mais diluída (5,0 mL) e o volume utilizado foi 1,0 mL. Assim, um aumento de 3,0 para 5,0 mL na diluição da solução diminuiu a razão de deposição de 12 $\mu\text{m}/\text{mL}$ de solução para 8 $\mu\text{m}/\text{mL}$. De uma forma aproximada, pode-se dizer que ao dobrar a diluição da solução precursora a razão de deposição cai mais ou menos pela metade.

O filme da amostra A05 foi depositado sob uma taxa de 48 $\mu\text{m}/\text{h}$, enquanto o da amostra A06 cresceu a uma taxa de 8 $\mu\text{m}/\text{h}$. Obviamente a vazão de solução é fator essencial na taxa de deposição, sendo que para o filme A05 a taxa de deposição foi quatro vezes maior que a taxa utilizada no filme A06. O aumento mais significativo na taxa de deposição também sofre influência da diluição da solução, onde soluções mais concentradas tendem a apresentar taxas de deposição maiores.

No intuito de se obter mais informações sobre a formação da interface eletrodo/eletrólito, foi realizada uma varredura de EDS no modo *linescan*, fazendo uma varredura em uma linha que vai do eletrólito ao cátodo, monitorando a presença dos elementos Zr e La. A Figura 24 mostra o local onde essa análise foi realizada em cada amostra e os resultados obtidos na medida dos comprimentos de interface para os três filmes de LSM.

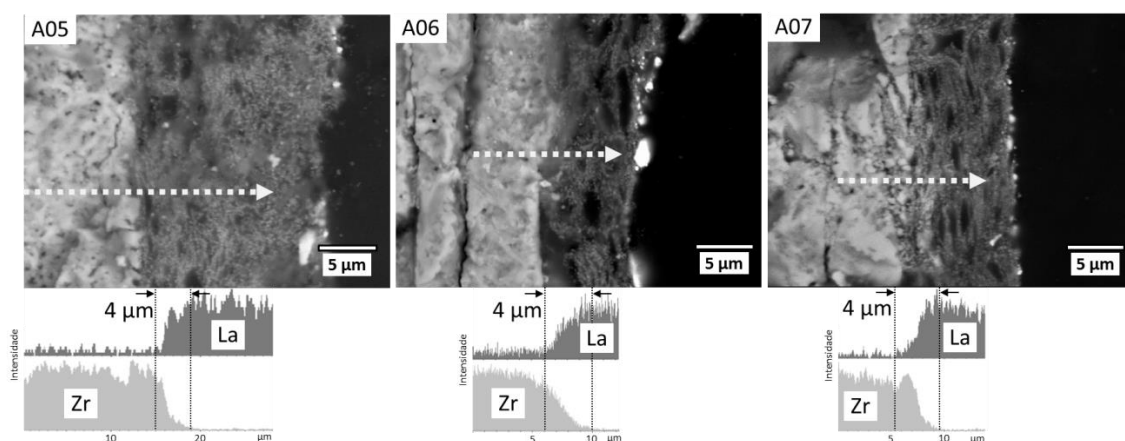


Figura 24: Medidas do comprimento de interface dos filmes de LSM por MEV/EDS.

Como pode ser observado, o comprimento medido da interface para os três filmes de LSM depositados sobre YSZ não variou com a modificação dos parâmetros de deposição da Tabela 13, nem com a espessura do filme, permanecendo em torno de 4 μm. É possível que esse comprimento dependa mais especificamente da temperatura de calcinação do filme, que foi de 850°C para as três amostras ou, talvez, o método utilizado para a medir o comprimento da interface não seja o mais adequado.

Ao partir para a análise das micrografias de EC-MEV, mostradas na Figura 25, mais detalhes são revelados na microestrutura dos filmes de LSM. Nas imagens, as micrografias são observadas com uma magnificação de 5.000X (esquerda), de 25.000X (centro) e de 100.000X (direita). Nessas micrografias verifica-se de forma mais clara e abrangente a superfície dos filmes, sendo possível fazer referência à sua formação e à distribuição e tamanhos dos poros e grãos.

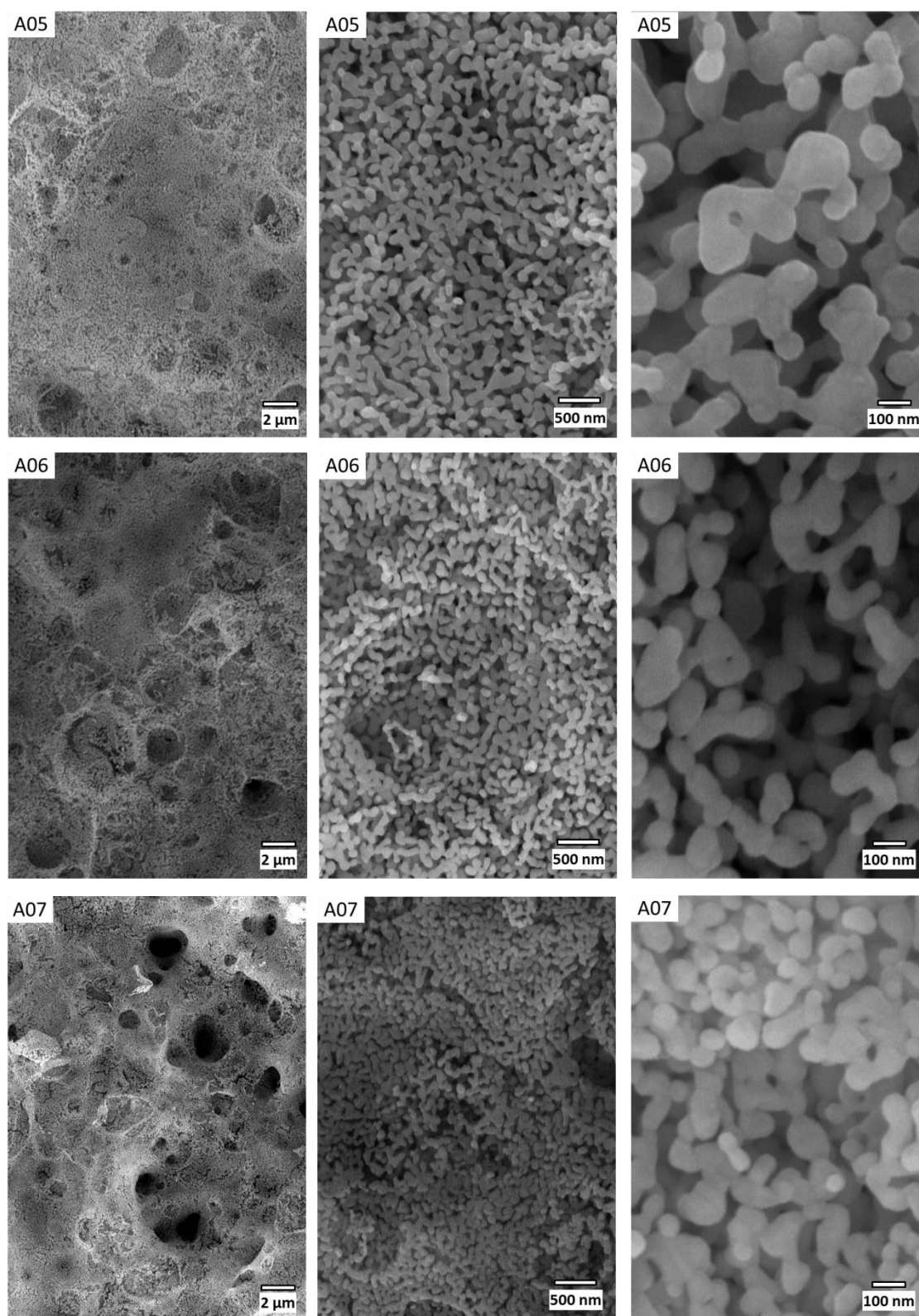


Figura 25: Micrografias de EC-MEV dos filmes de LSM em diferentes magnificações.

Nas micrografias de menor magnificação nota-se a presença de poros grandes, da ordem de 2 μm, aproximadamente. No entanto, para as amostras A05 e A06,

aparentemente esses poros foram de certa forma preenchidos. É possível que tenham se formado durante a deposição, em algum momento em que ainda havia uma quantidade significativa de solução a ser depositada. Assim, após sua formação, o restante da solução acabou depositando mais material em seus espaços vazios. Já na amostra A07, esses poros, em sua maioria, permaneceram abertos. Comparando as microestruturas das amostras A06 e A07, cujas soluções foram diluídas a 5,0 mL, com as vazões de solução utilizadas, há a possibilidade de que o aumento na vazão tenha impedido que os poros grandes fossem preenchidos por mais material devido a um aumento na quantidade de solução sobre a amostra durante a deposição. Outro fator que também podem ter influenciado essa formação na amostra A07 é o aumento na quantidade de solução depositada, que aumenta a espessura do filme. É possível que a maior espessura de filme tenha aumentado a queda de temperatura na face oposta ao aquecimento do substrato, acarretando de forma similar o aumento na quantidade de solução durante a deposição.

Nas micrografias na coluna do meio na Figura 25 observa-se que as microestruturas dos filmes é formada por grãos finos e uma rede de porosidade interconectada, o que tem grande importância ao aplicar o filme de cátodo de SOFC. Nessas micrografias também há a aparência de que a microestrutura esteja se tornando mais compacta partindo da amostra A05, seguida pela A06 e por último a A07.

Nas micrografias de maior magnificação, foi determinado o tamanho médio dos grãos, sendo que em todos os filmes foi obtido um valor inferior a 100 nm. Os grãos mais finos foram vistos na amostra A07 (70 nm), enquanto a amostra A06 teve um valor intermediário (84 nm) e a amostra A05 formou grãos mais grosseiros (98 nm). O crescimento dos grãos na reação de combustão se dá principalmente devido à energia exotérmica da reação, sendo que os gases gerados no processo atuam extraíndo calor durante o processo. Ao ser utilizada no processo de CSA também a presença de solução durante a formação do filme poderá influenciar no crescimento dos grãos, pois pode atuar extraíndo mais calor da reação. Considerando o tamanho médio dos grãos e analisando os parâmetros de deposição pode-se dizer que a obtenção de granulometrias mais finas está relacionada com o uso de soluções mais diluídas e também a maiores vazões de solução utilizada, sendo mais determinante a diluição da

solução. O filme A07 foi depositado utilizando metade de vazão de solução do filme A06, sendo que ambos possuem a mesma diluição. Isso levou a uma diminuição do tamanho de grão de 84 nm na amostra A06, para 70 nm na amostra A07. Ao comparar as amostras A05 e A06 quanto a este quesito percebe-se a maior influência da diluição da solução, pois o filme A05, obtido com solução mais concentrada, foi depositado sob uma vazão de 4,0 mL/h, enquanto o filme A06, de solução mais diluída, foi depositado sob vazão de 1,0 mL/h e mesmo assim a granulometria do filme A06 ficou mais fina (84 nm) do que a obtida no filme A05 (98 nm).

Em alta magnificação também se observa a porosidade bastante fina e bem distribuída pelo volume do material, sendo que grãos mais finos apresentaram uma tendência à formar uma porosidade mais refinada. É importante observar a presença abundante de pescoços de sinterização, o que significa que houve a formação efetiva de um filme sobre a superfície do substrato. Isso mostra que o filme pode realmente ser fabricado com uma temperatura baixa de processo quando comparado com outros processos.

Geralmente, a bibliografia que apresenta as propriedades eletroquímicas de filmes de LSM tende a não apresentar micrografias onde poderia se observar defeitos microestruturais como descontinuidades e trincas e, em alguns trabalhos, a microestrutura do filme nem chega a ser apresentada (LEE, 2003)(YANG et al., 2010). A fabricação de filmes de LSM sobre substratos cerâmicos é executada com frequência por processos de deposição de fases sólidas, que são os métodos de mais fácil execução, mas que trabalham com temperaturas de processo mais elevadas, em torno de 1150°C. Mesmo assim, alguns autores reportam a obtenção de filmes com grãos submicrométricos, podendo chegar a valores próximos de 100 nm, e com espessuras em torno de poucas dezenas de micrômetros, podendo chegar próximo à 1 µm (IM; PARK; SHIN, 2014)(DARBANDI; ENZ; HAHN, 2009). De todos os modos, as características eletroquímicas dos filmes de LSM são vastamente abordadas na bibliografia e serão discutidas na seção 4.2.3.

5.2.2.2. Morfologia dos filmes de LSCM

A Figura 26 mostra as micrografias de topo dos filmes de LSCM junto com a seção transversal das amostras para determinação das espessuras. Observa-se que, embora contínuos, os três filmes analisados apresentaram uma quantidade significativa de trincas. Um provável fator que pode ter influenciado a formação das trincas é a necessidade de calcinar os filmes de LSCM em temperaturas elevadas, de 1200°C. As imagens mostradas na Figura 26 são das microestruturas consideradas melhores dos filmes de LSCM observados, mas que estão, todavia, distantes de uma potencial aplicação em eletrodos de LSCM.

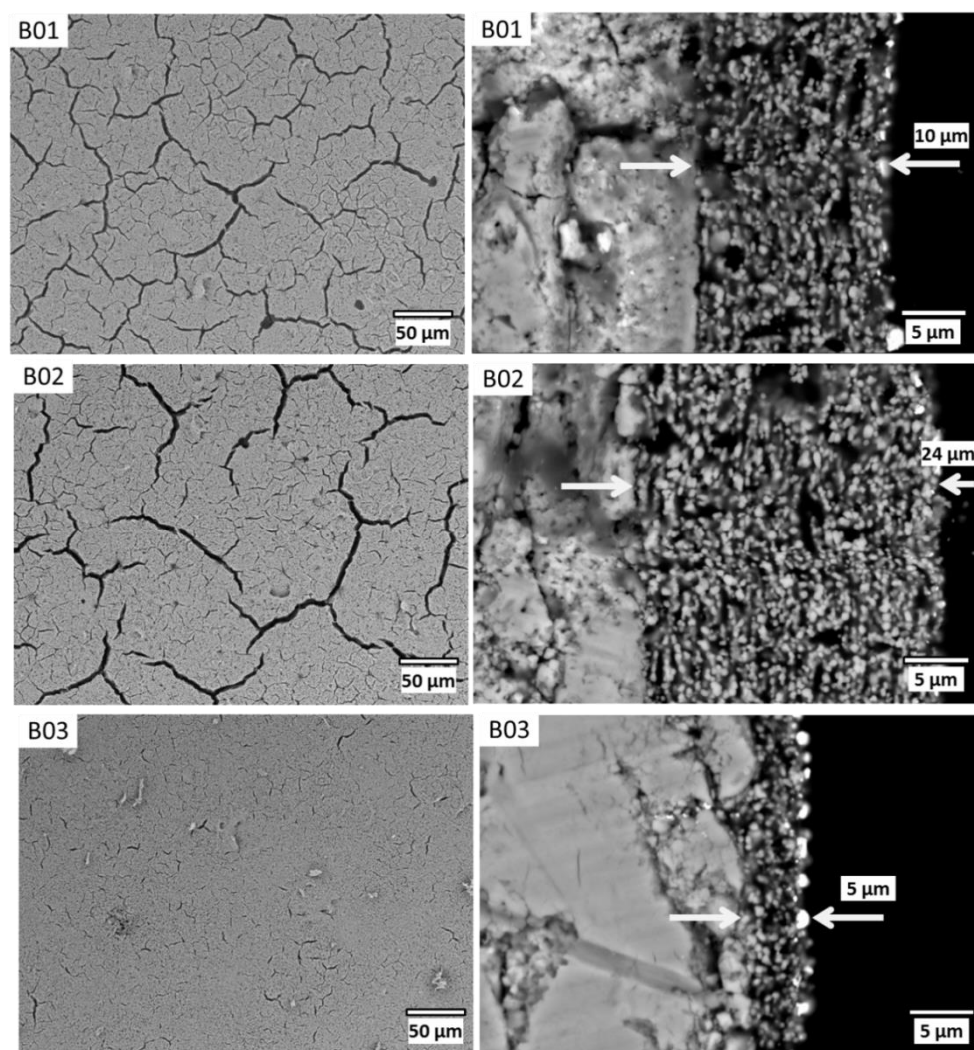


Figura 26: Micrografias de MEV de topo e transversal dos filmes de LSCM e suas espessuras.

É possível que os outros parâmetros de deposição variados, mostrados na Tabela 14, tenham maior influência na continuidade dos filmes, apresentando um resultado aparentemente satisfatório. Os filmes de LSCM que apresentaram melhores características microestruturais foram depositados em soluções concentradas (3,0 mL) e com vazões baixas (1,0 mL/h), variando apenas o volume de solução depositada. Relacionando a espessura dos filmes com seu aspecto topográfico, observa-se que o tamanho das trincas aumentam com o aumento da espessura. A amostra B03, com o filme mais fino (5 μm) apresentou apenas trincas relativamente pequenas, que foram crescendo para amostra B01, de espessura intermediária (10 μm) e para a amostra B02, com o filme mais espesso (24 μm).

Tabela 14: Variações dos parâmetros de deposição dos filmes de LSCM.

Amostra	Temperatura de deposição (°C)	Diluição da solução (mL)	Vazão de solução (mL/h)	Volume de solução (mL)
<i>B01</i>	650	3,0	1,0	1,5
<i>B02</i>	650	3,0	1,0	3,0
<i>B03</i>	650	3,0	1,0	1,0

A taxa de deposição foi influenciada pela espessura final dos filmes, ficando mais alta para filmes mais espessos. No filme mais fino (B03) a taxa de deposição foi de 5 $\mu\text{m}/\text{h}$, enquanto para o filme mais espesso (B02) foi de 8 $\mu\text{m}/\text{h}$ permanecendo em um valor intermediário, de 6,67 $\mu\text{m}/\text{h}$, na amostra B01. Assim, pode-se dizer que em filmes mais espessos é possível trabalhar com uma taxa de deposição mais eficiente. Ou seja, conforme o filme cresce no substrato, vai se tornando mais rápida sua deposição. Como a vazão foi mantido constante em 1,0 ml/h e a diluição também, em 3,0 mL, para os três filmes de LSCM, a razão de deposição adquire os mesmo valores absolutos da taxa de deposição, apenas sendo expressa em $\mu\text{m}/\text{mL}$.

Apesar de apresentar a presença excessiva de trincas, inviabilizando sua caracterização eletroquímica, os filmes de LSCM também foram analisados por EC-MEV, a fim de se avaliar a influência dos parâmetros do processo sobre a formação da

porosidade e no tamanho de grão. A Figura 27 mostra as micrografias obtidas no EC-MEV dos filmes de LSCM em diferentes ampliações.

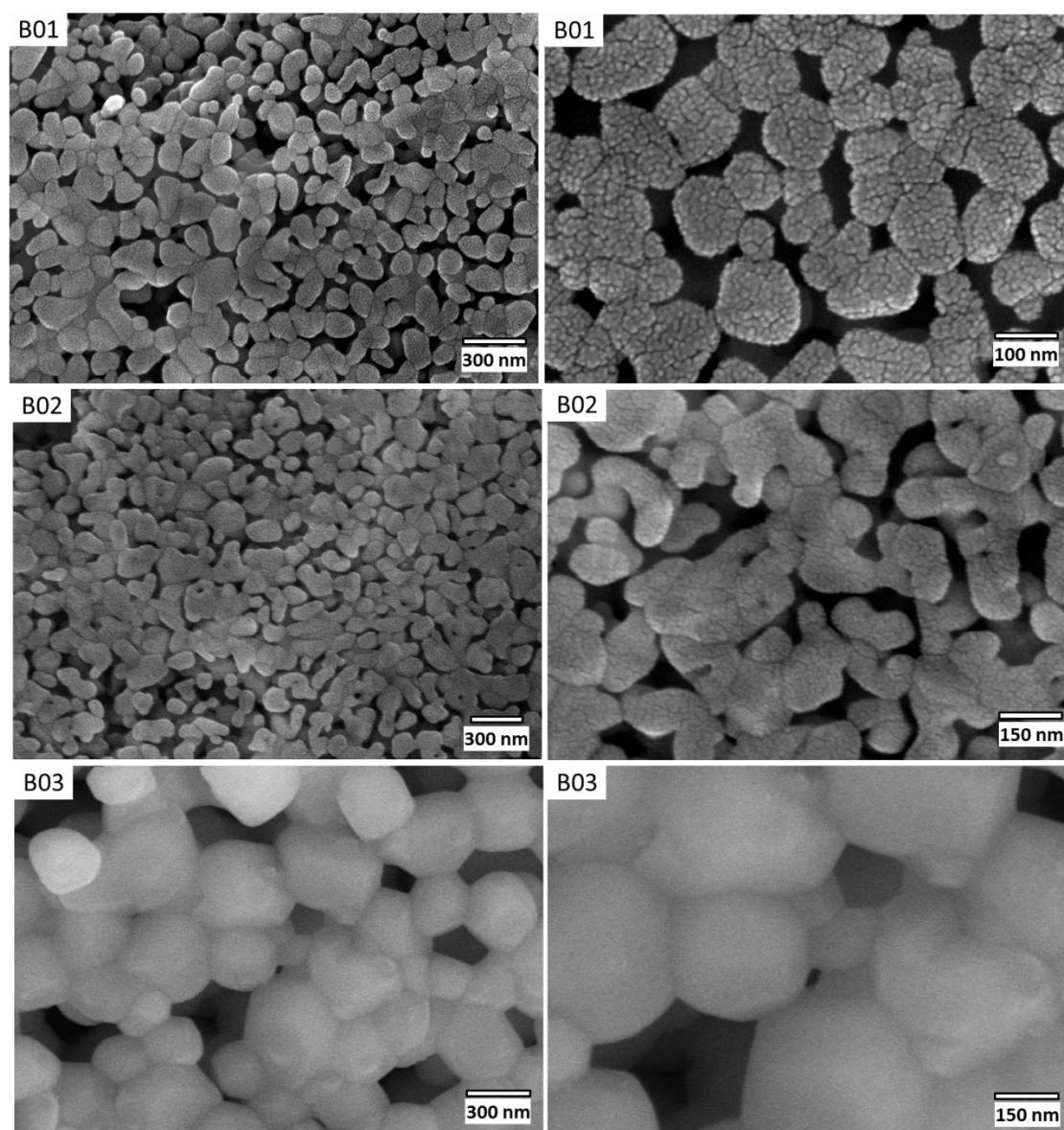


Figura 27: Micrografias de EC-MEV dos filmes de LSCM.

O tamanho médio dos grãos das amostras B01 e B02 ficou um pouco acima dos 100 nm, sendo de 108 nm para o filme B01 e de 104 nm para o filme B02. Considerando que os filmes de LSCM tiveram que ser calcinados a 1200°C para a dissolução das impurezas na perovskita, os grãos ainda assim ficaram pequenos quando comparados a outros processos reportados na literatura, pois normalmente a

LSCM passa por uma sinterização em temperatura mais elevada. (MONTEIRO et al., 2012)(HUANG et al., 2007).

Nas micrografias em alta magnificação dos filmes B01 e B02 os grãos aparentemente são formados por estruturas menores agregadas, da ordem de poucos nanômetros, mas que não foram completamente sinterizadas durante o tratamento térmico a 1200°C, restando espaços entre elas. Essas pequenas estruturas podem ser os sólidos que primeiramente se formaram durante a deposição e que sofreram coalescimento, ou os contornos visíveis nas micrografias podem ser devido à formação de pequenas trincas nos grãos. Por algum motivo o filme B03 apresentou um crescimento excessivo de grão, ficando com um tamanho médio de 318 nm. Também não foi possível observar na amostra B03 as estruturas nanométricas observadas nas amostras B01 e B02.

4.2.2.3. Morfologia dos filmes de LCO

Os filmes obtidos de LCO não apresentaram microestruturas adequadas para a utilização como camada intermediária em interfaces eletrodo/eletrólito em SOFC, como pode ser visto na Figura 28, que mostra micrografias do MEV de bancada desses filmes. Na amostra C01 o filme apresentou uma quantidade grande de trincas e, em algumas áreas, houve o destacamento de uma parte inteira do filme que pode ter sido arrancada pelo fluxo de ar durante o processo de deposição. A baixa aderência da CGO em substratos de YSZ pode ocorrer em virtude da diferença no coeficiente de dilatação térmica dos dois materiais, o que demonstra que o par CGO/YSZ não apresenta boa compatibilidade física. Para temperaturas de até 800°C a CGO possui um coeficiente de dilatação térmica de $12,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, enquanto a YSZ, para essa mesma faixa, de temperatura apresenta valores inferiores a $10,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (TIETZ, 1999).

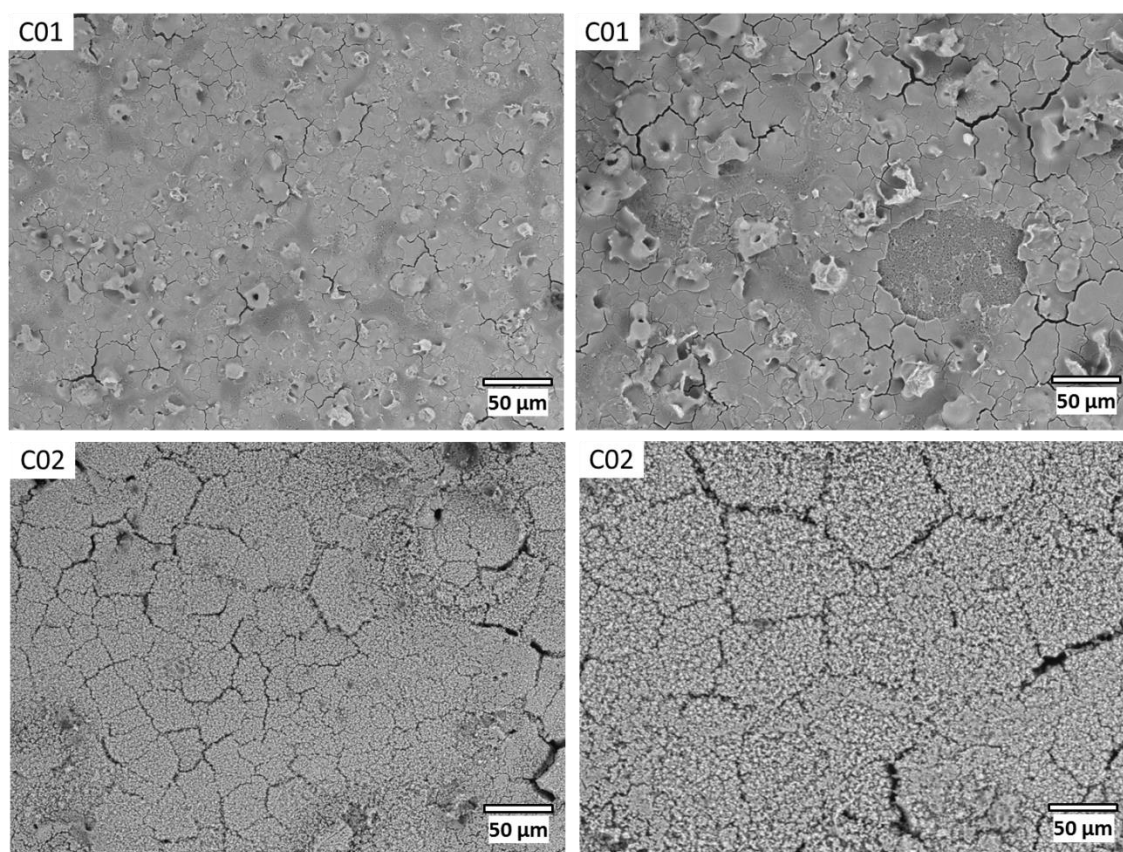


Figura 28: Micrografias de topo dos filmes de LCO.

Os filmes de LCO mostrados nas micrografias foram obtidos sob condições bastante distintas, conforme mostram os parâmetros de deposição exibidos na Tabela 15. Assim as microestruturas dos filmes ficaram bastante distintas. A diferença na temperatura utilizada no processo de deposição desses filmes pode ter sido um dos fatores principais que levou a uma modificação microestrutural onde. Na amostra C01 o filme aparentemente está com uma granulometria e poros mais refinados, enquanto na amostra C02 os grãos parecem ter se agregado formando partículas um pouco maiores.

Tabela 15: Parâmetros de deposição dos filmes de LCO.

Amostra	Temperatura de deposição (°C)	Diluição da solução (mL)	Vazão de solução (mL/h)	Volume de solução (mL)
<i>C01</i>	650	10,0	5,0	5,0
<i>C02</i>	500	5,0	3,0	3,0

Uma diferença importante foi que a amostra C02 recebeu o filme em duas etapas, entre as quais, houve uma calcinação a 850°C por uma hora. Nas micrografias dessa amostra (Fig. 28), nota-se que as trincas formadas na primeira etapa de deposição foram preenchidas com uma nova camada na segunda etapa do processo. Realizando a deposição em duas etapas pode tornar possível a fabricação de filmes de LCO sobre substratos de YSZ com uma menor quantidade de defeitos microestruturais. Todavia, a incompatibilidade física desses compostos dificulta o processamento a baixas temperaturas, sendo bastante comum a utilização de temperaturas muito elevadas de processo, tornando mais viável, em alguns casos, a co-sinterização do par CGO/YSZ a 1500°C (MORENO et al., 2014). Em virtude dessas dificuldades, não foram realizadas novas deposições de filme de LCO.

5.2.3. Caracterização eletroquímica dos filmes de LSM

As medidas realizadas pela técnica de EIS podem ser utilizadas para determinar a atividade de catalisadores em termos de uma resistência de polarização interfacial, a partir de uma interface sólida eletrodo/eletrólito. A partir da similaridade do comportamento eletroquímico das interfaces com um circuito elétrico formado essencialmente por resistores e capacitores e, em alguns casos, também indutores. Assim, para caracterizar o efeito da microestrutura na resposta eletroquímica assume-se que a impedância interfacial em circuito aberto representa as propriedades de equilíbrio da interface e, portanto, está relacionada com a troca de carga e com as propriedades catalíticas do eletrodo (DARBANDI; ENZ; HAHN, 2009)(LEE, 2003).

Para analisar os resultados, os dados obtidos são plotados no diagrama de Nyquist a fim de se obter os valores para montagem do circuito equivalente. No estudo de cátodos e interfaces aplicados a SOFC, assume-se que o circuito é formado pela ligação em paralelo de uma resistência (R_p) e um elemento de fase constante (Q), podendo haver dois ou três sistemas (RQ) ligados em série entre si, e uma resistência em série (R_s). No diagrama de Nyquist o que observa-se é que cada par RQ em paralelo no gráfico tem a forma de um semi-círculo, ou arco, que podem ser relacionados a diferentes fenômenos que ocorrem nos materiais e na interface eletrodo/eletrólito. O semi-círculo sofre um abaulamento em função de que o elemento de fase constante

não tem um comportamento de capacitor puro em materiais policristalinos. Associando a frequência dos pontos máximos dos semi-círculos no diagrama de Nyquist às frequências de relaxação de cada um dos processos eletroquímicos é possível discriminar os diferentes processos que aparecem no espectro de impedância, vinculando a cada fenômeno uma capacitância específica (MORALES et al., 2008).

A caracterização por EIS foi realizada nos filmes de LSM que apresentaram as melhores características microestruturais e cujas micrografias foram analisadas na seção 4.2.2.1. Para servir de exemplo do procedimento prático adotado no tratamento de dados obtidos por EIS, são mostrados na Figura 29 os espectros obtidos para a amostra A05 nas temperaturas de 550°C (Fig. 29.a) e 600°C (Fig. 29.b). Os pontos são da medida experimental e os semi-círculos são os ajustes considerados para realizar a simulação no *software*, que é expressa nas linhas contínuas dos gráficos.

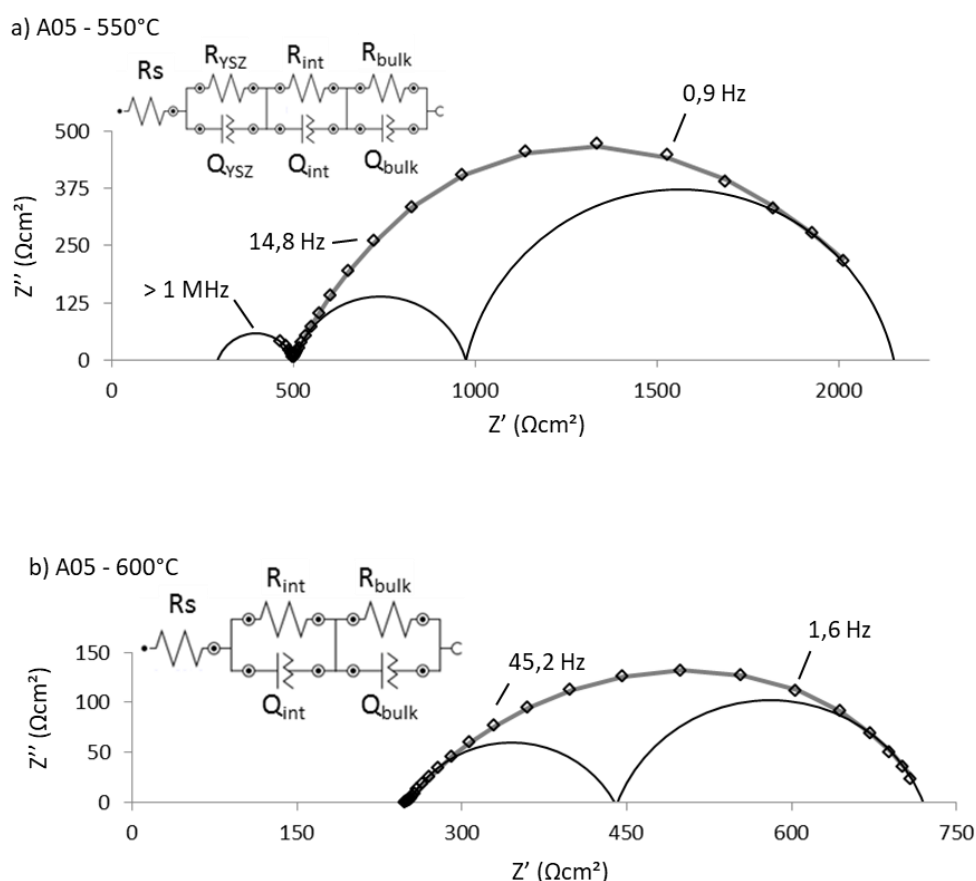


Figura 29: Diagramas de Nyquist da amostra A05 a (a) 550°C e (b) 600°C, com os resultados experimentais (pontos), os semi-círculos para o ajuste e a simulação feita no *software* (linha). Nos insertos, os circuitos elétricos associados aos fenômenos eletroquímicos.

Nas temperaturas até 550°C, foi considerada para a simulação uma resistência inicial mais três arcos, portanto para o procedimento realizado foi considerando uma resistência R_s , ligada a três sistemas RQ ($R_{Q_{YSZ}}$, $R_{Q_{int}}$ e $R_{Q_{bulk}}$) em série, conforme mostra o circuito equivalente no inserto da Figura 29.a para essa temperatura. A partir da temperatura de 600°C não foi mais observada a presença do semi-círculo em alta frequência e o circuito adotado passou a possuir apenas dois processos resistivos-capacitivos, como mostrado pelo circuito no inserto da Figura 29.b. O processo associado a R_{YSZ} passa a não ser mais detectado em análises de EIS acima de temperaturas que variam de pouco menos de 600°C até um pouco mais que 700°C, em função das propriedades da YSZ (IM; PARK; SHIN, 2014)(JIANG, 2002).

Os elementos Q_{YSZ} das respectivas resistências R_{YSZ} , apresentaram uma capacitância em torno de 4,71 nF para os três cátodos de LSM (A05, A06 e A07). Esse valor está dentro de uma faixa de capacitância associada ao processo que ocorre no contorno de grão. Assim, os valores de capacitância dos elementos Q_{YSZ} indicam que as resistências R_{YSZ} são resistências elétricas do contorno de grão do eletrólito de YSZ e, portanto, que as resistências em série R_s representam a resistência do interior de grão desse componente (MORALES et al., 2008)(GERSTL et al., 2012). Analisando filmes de LSM sobre YSZ Jiang et al. também observou que esse comportamento, onde o semi-círculo em altas frequências tende a tornar-se um único processo resistivo com o aumento da temperatura, está associado exclusivamente ao eletrólito. Portanto, a resistência em série observada em temperaturas maiores, a partir de 600°C, foi atribuída à resistência ôhmica total do eletrólito, ou seja, a resistência R_{YSZ} passa a fazer parte da resistência R_s total do eletrólito, restando apenas outros dois processos resistivo-capacitivos nas amostras (JIANG, 2002).

Esse comportamento também foi observado na mesma faixa de temperatura nas outras amostras, como mostram os diagramas de Nyquist da Figura 30.a, da amostra A06, e da Figura 30.b, da amostra A07. Nos insertos da Figura 30 é mostrado com mais detalhe o comportamento das amostras em altas frequências, ficando mais perceptível o desaparecimento do arco em alta frequência quando a temperatura passa de 550°C para 600°C. No caso dos filmes de LSM analisados, o desaparecimento da resistência R_{YSZ} ocorreu sempre nessa faixa de temperatura, o que significa que o

transporte dos íons O^{2-} torna-se tão intenso que apenas é possível detectar a resistência global do eletrólito.

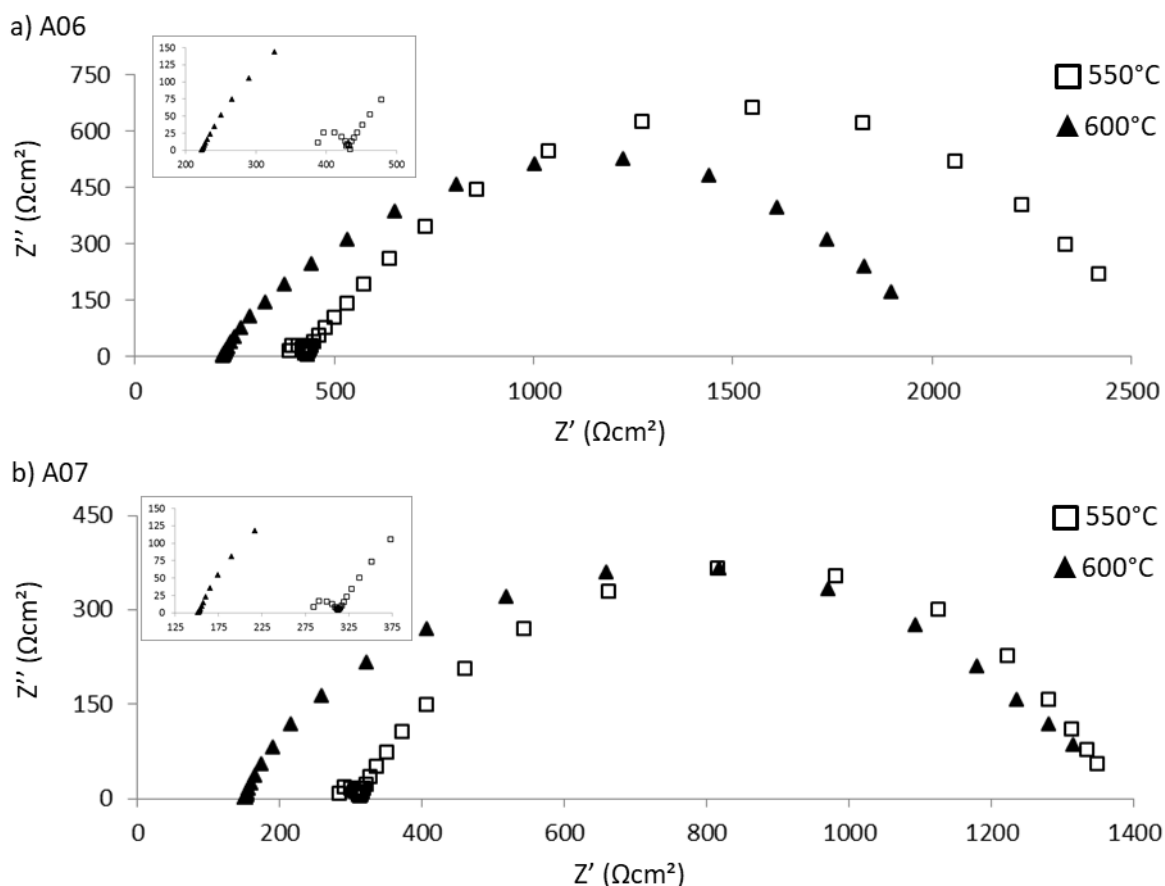


Figura 30: Diagramas de Nyquist nas temperaturas de 500 e 600°C das amostras (a) A06 e (b) A07. Os insertos mostram em detalhe o comportamento em altas freqüências.

Os elementos Q_{int} apresentaram uma capacitância aproximada de $0,73 \mu\text{F}$, um valor típico de processos de interface e, nesse caso, de uma interface cátodo/eletrólito. Com uma capacitância um pouco mais alta, de $0,26 \text{ mF}$, os elementos Q_{bulk} ocorrem devido a reações eletroquímicas, que tem lugar na superfície do material (MORALES et al., 2008). Assim, as resistências R_{int} e R_{bulk} foram associadas ao comportamento da interface eletrodo/eletrólito e aos processos do eletrodo. Na interface ocorre a coleta de oxigênio reduzido pelo eletrodo e sua injeção no eletrólito, sendo que esse processo está associado a R_{int} . Esse processo depende da extensão da zona de TPB e também de propriedades do eletrólito como a condutividade iônica e o coeficiente de troca superficial, relacionado a capacidade de transporte de massa. O

outro processo, associado a R_{bulk} , corresponde à adsorção e redução das moléculas de oxigênio e sua condução até a TPB. A redução do oxigênio ocorre na região em que há presença de vacâncias na estrutura e o transporte dos íons ocorre pela superfície do eletrodo e, para o caso da LSM, esse transporte é bastante lento. Por estes motivos um aumento da área de TPB pode melhorar o desempenho do cátodo (IM; PARK; SHIN, 2014)(JIANG, 2002).

A relação entre os resultados experimentais da EIS, que envolvem sua simulação com os semi-círculos e os circuitos equivalentes, e os fenômenos eletroquímicos é mostrada esquematicamente na Figura 31. Na imagem é considerado o resultado obtido para a amostra A05 a 550°C, onde ainda é possível distinguir a contribuição do transporte de carga pelos contornos de grão do eletrólito de YSZ. Assim, observa-se que a resistência em série R_s é devido ao transporte de carga no interior dos grãos de YSZ e o primeiro sistema em paralelo RQ_{YSZ} surge devido ao transporte de carga pelo contorno de grão da YSZ. Seguindo em direção a frequências mais baixas, surge a contribuição da transferência de carga da interface LSM/YSZ (cátodo/eletrólito), representada pelo sistema em paralelo RQ_{int} . Finalmente, aparecem os processos de adsorção/redução e transporte dos íons oxigênio no cátodo até a TPB, representados no circuito equivalente pelo sistema paralelo RQ_{bulk} .

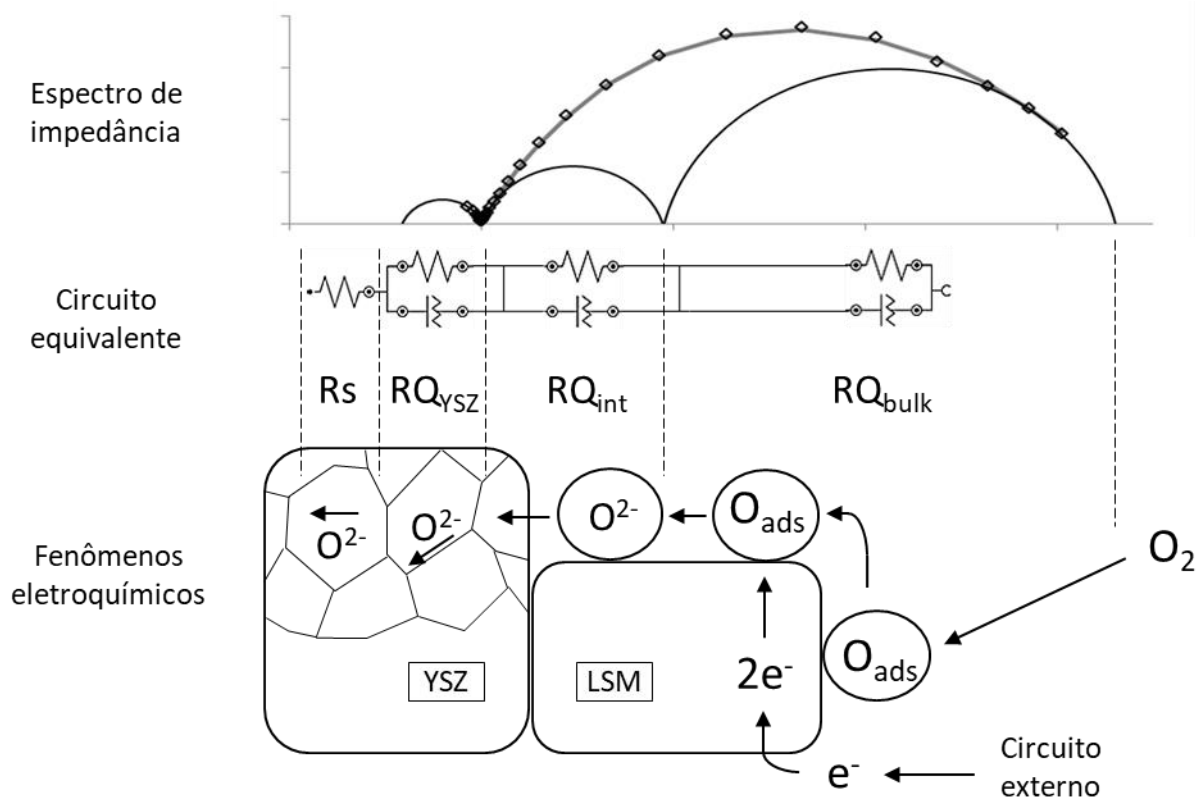


Figura 31: Relação entre a análise de EIS, os circuitos equivalentes e os fenômenos eletroquímicos.

Do ponto de vista dos fenômenos eletroquímicos, primeiramente o cátodo é permeado com moléculas de O_2 . O oxigênio então adsorve-se na superfície da LSM, que também recebe os elétrons do circuito externo, utilizados em seguida para sua redução. O oxigênio adsorvido (O_{ads}) possui mobilidade, embora baixa, sobre a superfície da LSM. Pela atividade catalítica da superfície da LSM e com a disponibilidade de elétrons do circuito externo, a espécie O_{ads} é reduzida, dando origem ao oxigênio reduzido (O^{2-}). A esta primeira etapa é atribuído o sistema em paralelo RQ_{bulk} . A espécie reduzida O^{2-} é então injetada na YSZ, isto é, transferida do cátodo de LSM para o eletrólito de YSZ sendo, portanto, um processo de transferência interfacial. Esse processo resulta na geração de mais um semi-círculo na análise de EIS, sendo atribuído a ele o sistema paralelo RQ_{int} . Uma vez no eletrólito, o transporte dos íons O^{2-} depende exclusivamente das propriedades eletroquímicas do mesmo e, nesse caso, das propriedades eletroquímicas da YSZ. Dependendo da temperatura da análise, a separação do fenômeno de transporte de carga no contorno de grão (RQ_{YSZ}) do transporte no interior do grão (R_s) pode ser visível ou não. Caso não seja

distinguível, a resistência em série R_s é atribuída aos processos de transporte de carga no eletrólito com um todo.

Os valores de cada uma das três resistências, nas temperaturas de 500°C e 600°C, são mostrados na Tabela 16. A resistência do eletrólito (R_s) diminui com o aumento da temperatura, tendo o comportamento típico de um semicondutor. Nas temperaturas acima de 600°C a resistência do contorno de grão da YSZ (R_{YSZ}), que se apresenta a mais baixa das resistências medidas, não é mais detectada nos diagramas de Nyquist e, portanto, não foi medida. Os fenômenos mais resistivos são aqueles que acontecem no *bulk* do eletrodo (R_{bulk}), enquanto na interface com o eletrólito a troca de carga encontra uma menor resistência (R_{int}).

Tabela 16: Valores das resistências das amostras A05, A06 e A07 nas temperaturas de 500°C e 600°C.

Amostra	Temperatura (°C)	R_s (Ω)	R_{YSZ} (Ω)	R_{int} (Ω)	R_{bulk} (Ω)
A05	550	337	53	526	863
	600	198	-	69	302
A06	550	300	37	111	1560
	600	175	-	112	1290
A07	550	221	25	35	768
	600	119	-	82	862

Assim foi possível avaliar a variação de resistência de cada processo com o aumento da temperatura e, somando R_{int} e R_{bulk} , é obtida a resistência do eletrodo. Para determinar a resistência de área específica (*Area Specific Resistance* – ASR), a resistência obtida na análise foi dividida pela área da superfície do filme. A Figura 32 mostra as variações da ASR para os três cátodos de LSM e, no inserto, é mostrada com mais detalhe a relação da ASR com temperaturas mais altas. A ASR total de cada eletrodo sofre maior influência da ASR_{bulk} , enquanto a ASR_{int} é mais baixa que ASR_{bulk} em todas as temperaturas e, significativamente mais baixa em temperaturas menores.

A ASR total de cada eletrodo é elevada em baixas temperaturas, apresentando uma queda no aquecimento, mas, com o aumento da temperatura, observa-se que

também há uma diminuição gradativa na taxa de queda da ASR, apresentando uma tendência de aumento em temperaturas mais elevadas. Essa mudança de comportamento é a transição semicondutor-metálico e ocorre em uma temperatura onde, a partir desta, a ASR apresenta uma inversão na taxa de variação, aumentando com o aumento da temperatura. Essa transição ocorre, pois a temperatura elevada leva a um excesso de portadores de carga, o que diminui sua mobilidade. A temperatura onde ocorre essa transição de comportamento pode variar de acordo com a quantidade de dopante utilizada na composição da LSM e também sofre influência dos seus aspectos microestruturais. Li et al. fez medidas de condutividade em LSM com 20% de dopante Sr^{2+} e uma porosidade em torno de 25% e observou que a temperatura de transição semicondutor-metálico ocorria em temperaturas próximas a 800°C (LI et al., 2007). Nos insertos da Figura 32 é possível averiguar a temperatura em que ocorre a transição semicondutor-metálico para cada filme. A temperatura mais baixa onde ocorreu a transição observada foi próxima de 750°C na amostra A05, enquanto na amostra A06 foi de 800°C . Na amostra A07, apesar de não ser observada a transição, pode-se dizer que em temperaturas um pouco maiores de 850°C , haveria grande probabilidade de se observar essa mudança de comportamento. Também é importante observar que a transição semicondutor-metálico no eletrodo dependeu da ocorrência de uma mudança de comportamento da ASR_{bulk} , enquanto a ASR_{int} chegou a apresentar a transição em temperaturas mais baixas nas amostras A05 e A06.

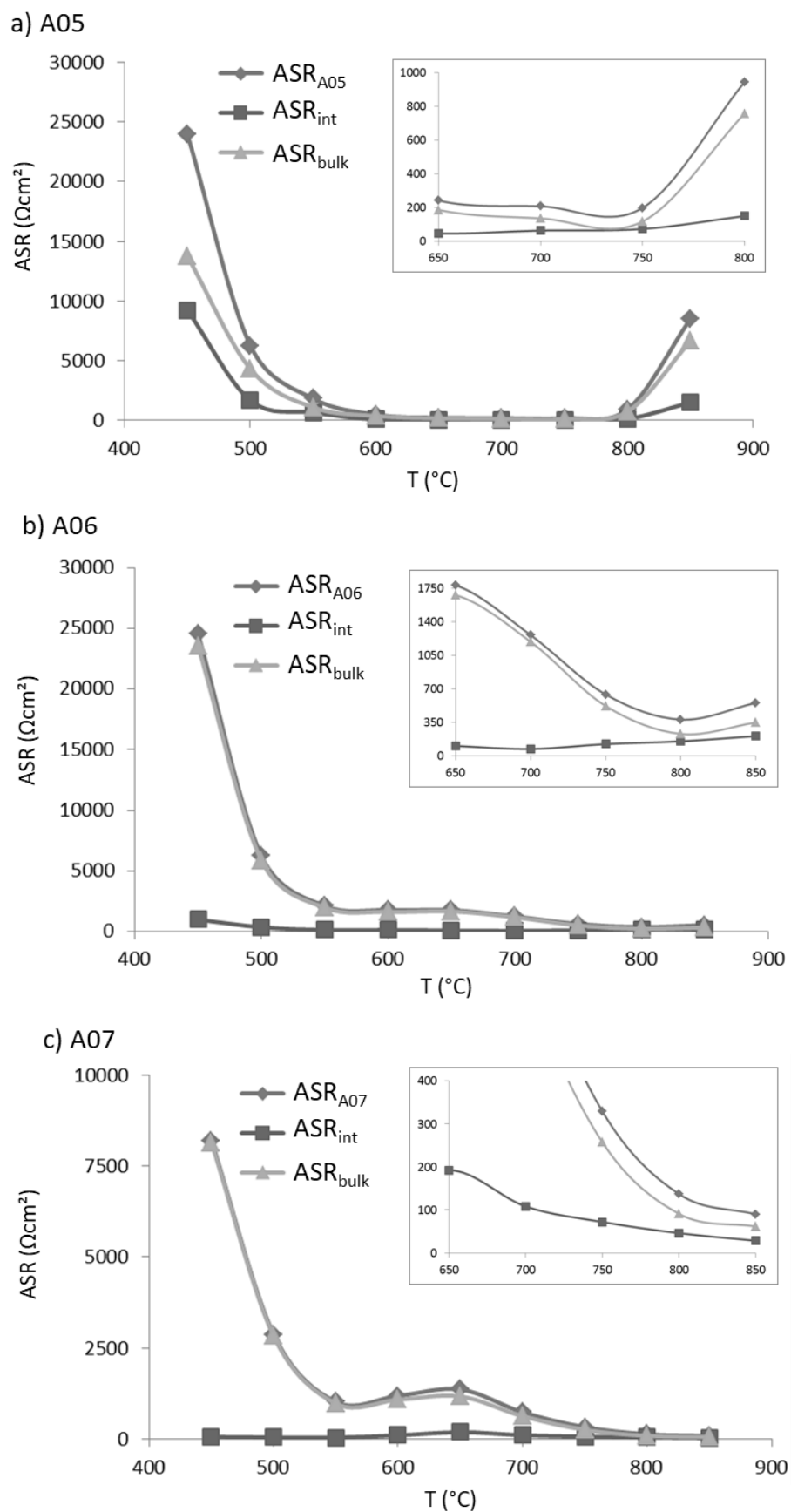


Figura 32: Variação da ASR com a temperatura para cada processo (ASR_{int} e ASR_{bulk}) e total do eletrodo para os cátodos de LSM (a) A05, (b) A06 e (c) A07.

O processo que ocorre no eletrodo, referente à ASR_{bulk} , acaba sendo determinante na resistência total do eletrodo e, como foi visto, esse processo só acontecerá a uma taxa adequada se estiver em temperaturas mais elevadas. Isso ocorre, pois a presença de vacâncias na estrutura da LSM e, principalmente na sua superfície, é um fator imprescindível para taxa de redução do oxigênio. A LSM já apresenta valores adequados de condutividade elétrica para aplicação em SOFC em temperaturas em torno de $500^{\circ}C$, o que torna mais evidente que a presença de vacâncias e a mobilidade do oxigênio reduzido são fatores limitantes no eletrodo, tendo em vista que há boa disponibilidade de elétrons para realização das reações (TARRAGÓ et al., 2010). Já o processo que ocorre na interface, referente à ASR_{int} só passa a apresentar influência significativa em temperaturas maiores, quando o eletrodo começa a entrar na zona de transição semiconductor-metálico.

A dependência das polarizações do eletrodo (ASR) com a temperatura também pode ser expressa pelo diagrama de Arrhenius, sendo utilizados os valores de ASR em escala logarítmica, o que permite determinar a energia de ativação (E_a) dos processos. A Figura 33 mostra os diagramas de Arrhenius para cada filme, sendo mostrado o comportamento dos dois processos referentes à ASR_{int} e à ASR_{bulk} e também suas energias de ativação.

Nas amostras A06 e A07 observa-se que a energia de ativação da ASR_{bulk} é mais alta do que a ASR_{int} e, portanto, o processo associado à ASR_{int} é limitante em temperaturas mais elevadas. Fato esse que só não foi observado na Figura 32 em virtude da transição semiconductor-metálico, que influenciou a ASR de ambos os processos. No filme A05 ocorre o oposto, a energia de ativação da ASR_{int} é maior do que a da ASR_{bulk} . Jiang fabricou filmes de LSM por *screen printing* obtendo uma microestrutura com grãos em torno de 500 nm e uma espessura de aproximadamente 50 μm . Medindo suas propriedades elétricas, atribuiu uma energia de ativação de 1,13 eV para a interface eletrodo/eletrólito (ASR_{int}) e 3,02 eV para os processos de adsorção/redução/difusão do oxigênio no eletrodo (ASR_{bulk}) (JIANG, 2002). Ou seja, comportamento similar às amostras A06 e A07, porém as amostras fabricadas por CSA apresentaram energias de ativação menores para os dois processos, mas de forma mais acentuada na ASR_{bulk} , relacionada aos processos do eletrodo. Im et al. fabricou filmes de LSM por *aerosol-flaming* sobre YSZ e obteve uma espessura em torno de 10

μm com grãos um pouco menores que $1\ \mu\text{m}$ de tamanho médio. A energia de ativação determinada nesse caso foi de $1,60\ \text{eV}$ para a ASR_{int} e de $1,38\ \text{eV}$ para a ASR_{bulk} (IM; PARK; SHIN, 2014). Esse comportamento foi similar ao da amostra A05, embora no filme fabricado por CSA as energias de ativação tenham ficado mais baixas nos dois processos.

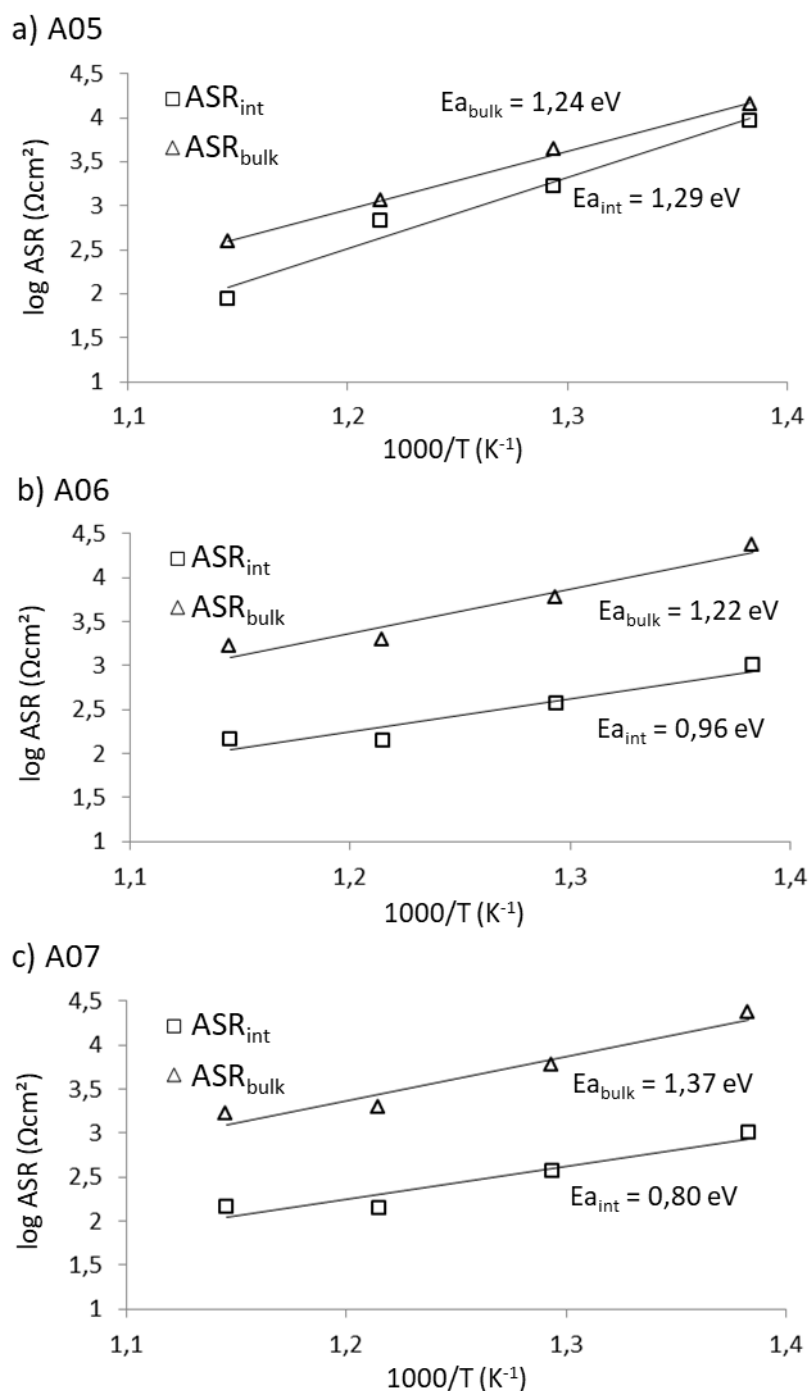


Figura 33: Diagrama de Arrhenius dos cátodos de LSM (a) A05, (b) A06 e (c) A07, mostrando as energias de ativação de cada processo.

A Tabela 17 relaciona as energias de ativação de cada processo e global do eletrodo e as espessuras dos filmes de LSM. Relacionando os dados da literatura com os resultados obtidos nos cátodos de LSM fabricados pelo método de CSA, se observa que uma relação da espessura dos filmes e seu tamanho médio de grãos com os diferentes processos do eletrodo pode estar ocorrendo. Os filmes obtidos pelo método de CSA ficaram com espessuras mais próximas do filme obtido por Im et al. e apresentaram a energia de ativação da ASR_{bulk} semelhante, todavia ligeiramente menor nos cátodos obtidos por CSA (IM; PARK; SHIN, 2014). Portanto, é possível que filmes muito espessos apresentem uma tendência de aumento da ASR_{bulk} . Considerando o modelamento numérico realizado por Andersson et al., onde foi concluído que 90% das reações eletroquímicas do eletrodo ocorrem a até 10 μm da interface, pode-se inferir que filmes muito espessos tendem a apresentar um aumento na polarização do eletrodo, pois os oxigênios reduzidos muito além da distância de 10 μm da interface, podem levar muito tempo para chegar na TPB (ANDERSSON; YUAN; SUNDN, 2012). Assim, isso acaba tendo maior influência na ASR_{bulk} , pois está relacionada com os processos de difusão superficial do oxigênio até a TPB.

Tabela 17: Espessura, tamanho médio de grão e energias de ativação dos filmes de LSM.

Amostra	Espessura (μm)	Grãos (nm)	Ea_{int} (eV)	Ea_{bulk} (eV)	$Ea_{eletrodo}$ (eV)
A05	18	100	1,29	1,24	1,26
A06	8	70	0,96	1,22	1,20
A07	10	55	0,80	1,37	1,02

Com relação às amostras fabricadas pelo método de CSA, uma maior Ea_{bulk} ocorreu na amostra A07, enquanto as amostras A05 e A06 ficaram com valores mais baixos e próximos. É possível que esteja ocorrendo uma influência da porosidade dos filmes na energia de ativação, uma distribuição adequada de tamanho de poros favorece a penetração e o fluxo de oxigênio no eletrodo, podendo levar os sítios das reações de redução para mais próximos da TPB. No estudo da microestrutura dos filmes (seção 4.2.2.1.), foi constatado que a microestrutura do filme A07 apresentava a presença de poros grandes, com dimensões bastante superiores aos observados nas

amostras A05 e A06, cujos poros maiores eram mais próximos dos tamanhos dos grãos. Assim, um filme com uma distribuição de poros mais estreita e fina, pode promover uma melhora no desempenho do eletrodo. É possível também que a baixa espessura do filme A07 tenha limitado a disponibilidade de sítios ativos, contribuindo também para o aumento da $E_{a_{bulk}}$ nessa amostra.

O tamanho médio de grãos aparentemente teve uma maior influência na $E_{a_{int}}$, sendo que a amostra A05 com maior tamanho de grãos apresentou a $E_{a_{int}}$ mais elevada. Com a diminuição no tamanho de grãos nas amostras A06 e A07, também foi constada a queda gradual na $E_{a_{int}}$ dos filmes. Nesse processo, que ocorre na interface eletrodo/eletrólito, uma estrutura porosa com alta área superficial específica pode favorecer o aumento na zona de TPB. Materiais nanoestruturados apresentam tendência a possuírem maiores quantidades de defeitos como vacâncias, em virtude da grande densidade de interfaces incoerentes formadas entre os grãos nanométricos (GLEITER, 2000). Assim, um aumento na quantidade de defeitos pode aumentar a disponibilidade de sítios ativos na TPB, aumentando sua área e provocando uma queda na $E_{a_{int}}$.

Como é a polarização total do cátodo que irá influenciar seu desempenho global, é comum fazer uma abordagem em termos de ASR total do eletrodo ($ASR_{eletrodo}$), assim a Figura 34 mostra os diagramas de Arrhenius da ASR total de cada filme e a energia de ativação apresentada. As contribuições da $E_{a_{int}}$ foram mais significativas na $ASR_{eletrodo}$ nos três cátodos, sendo que a amostra A07, com menor $E_{a_{int}}$ apresentou a menor energia de ativação global do cátodo, aumentando para as amostras A06 e A05.

Quando o tamanho médio de grão é pequeno, os processos referentes à $E_{a_{bulk}}$ tornam-se mais determinantes no desempenho global do eletrodo. Desta forma, não apenas é preciso controlar o tamanho de grão, como também a porosidade da microestrutura, de modo a favorecer um aumento na TPB junto com a eficiência de circulação do oxigênio próxima à TPB. Idealmente, o cátodo apresentaria grãos bastante finos e uma porosidade interconectada, com uma distribuição de tamanhos de poro próxima ao tamanho médio dos grãos.

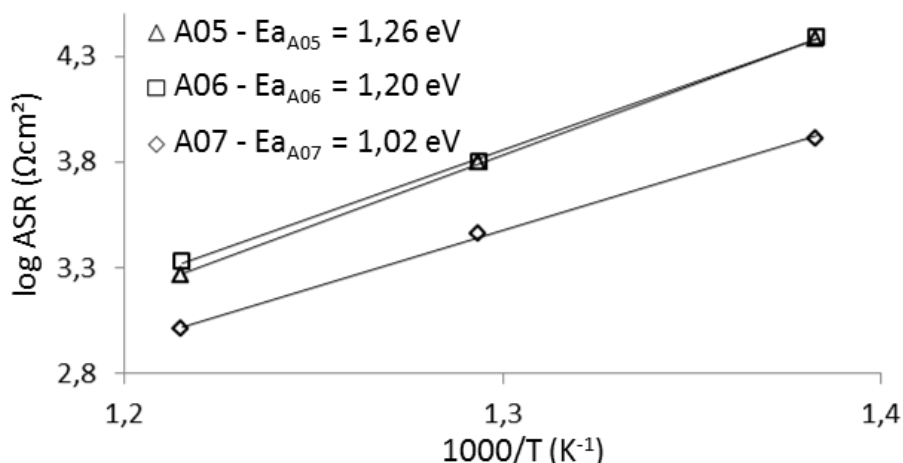


Figura 34: Diagrama de Arrhenius da ASR total de cada filme de LSM.

Com relação aos métodos de deposição da LSM, na literatura se encontram geralmente técnicas baseados em deposição de fase sólida. Filmes de LSM obtidos por *screen printing* foram fabricados por Jiang apresentaram uma energia de ativação total ($E_{a_{\text{eletrodo}}}$) de 2,21 eV (JIANG, 2002), enquanto Yang et al. obtiveram, pela mesma técnica, uma energia de ativação total do eletrodo de 1,80 eV (YANG et al., 2010), sendo que em ambos os trabalhos foi utilizada uma temperatura de sinterização de 1150°C. Os valores de energia de ativação nesses trabalhos é relativamente alta, mesmo considerando a comparação com métodos mais tradicionais de fabricação, como a mistura de pós realizada por Lee et al., onde a energia de ativação do eletrodo foi de 1,76 eV (LEE, 2003).

Em trabalhos onde a deposição do cátodo foi realizada por *spin coating*, foram utilizadas temperaturas de processo mais baixas. No filme de LSM obtido por Darbandi et al. por essa técnica, a baixa temperatura utilizada (850°C) permitiu a diminuição dos tamanho de grãos, o que refletiu em uma baixa $E_{a_{\text{int}}}$, levando uma energia de ativação total de 1,41 eV (DARBANDI; ENZ; HAHN, 2009). Murray et al. utilizou temperaturas maiores na técnica de *spin coating* (1100°C) e obteve uma energia de ativação de 1,61 eV e também demonstrou que a adição de uma camada de um cátodo composto LSM/YSZ diminui esse valor para 1,49 eV (MURRAY; TSAI; BARNETT, 1998). Para diminuir a energia de ativação total do eletrodo, Moreno et al. demonstrou que a adição de camadas funcionais de outros materiais, como o CGO, podem levar a um valor de 1,24 eV mesmo quando processados em temperaturas bastante elevadas

(1500°C) (MORENO et al., 2014). Portanto, a energia de ativação total do eletrodo pode variar significativamente e seu desempenho é influenciado pela sua microestrutura, especialmente no que diz respeito ao tamanho médio de grão e sua porosidade, características determinadas pela temperatura do tratamento térmico e natureza da matéria-prima.

Os cátodos obtidos pelo método de CSA apresentaram uma energia de ativação total mais baixa do que o observado na literatura, pois conseguiu-se manter os grãos em tamanhos pequenos e uma porosidade fina e interconectada, que permitiu melhor circulação do oxigênio. Manter o tamanho médio grãos na ordem de algumas dezenas de nanômetros foi mais determinante para manter elevada a quantidade de defeitos próximos à TPB que, assistida por um bom fluxo de oxigênio, pôde realizar mais reações eletroquímicas otimizando o desempenho do cátodo.

6. CONCLUSÕES

O método CSA desenvolvido neste trabalho apresentou-se como uma técnica simples e que não requer o uso de equipamentos robustos nem de matérias-primas muito caras. A fabricação de filmes finos realizada por CSA permitiu a obtenção de componentes com pureza adequada e com bom controle microestrutural, devido às diversas variáveis que podem ser adotadas no método. A temperatura do tratamento térmico final do processo é influenciada pela estabilidade da fase desejada, sendo que em alguns casos podem ser necessárias temperaturas mais elevadas para a obtenção da fase. Além disso, o correto ajuste dos parâmetros de deposição pode possibilitar a fabricação de filmes de diferentes composições, desde que se tenham as matérias-primas na forma necessária para participar da reação de combustão.

Os filmes obtidos apresentaram uma espessura adequada para a aplicação em eletrodos de SOFC, ficando entre 5 e 24 μm . A espessura foi determinada pela diluição e volume de solução depositada, diretamente ao volume e inversamente à diluição da solução. O uso de soluções mais concentradas e temperaturas mais elevadas de deposição favoreceu a formação dos filmes, diminuindo a quantidade de trincas e as discontinuidades. O aumento da diluição da solução também parece ter efeito no tamanho médio dos grãos, onde soluções mais diluídas levaram a formação de grãos menores. A formação da porosidade do filme com poros finos e distribuídos pode ser melhorada, aparentemente, com o aumento da vazão durante a deposição.

A microestrutura final dos filmes é um fator determinante no desempenho eletroquímico dos cátodos. A microestrutura dos cátodos de LSM foi otimizada, sendo composta por grãos finos e uma porosidade interconectada que favoreceu o fluxo de oxigênio até os sítios ativos do eletrodo, resultando em um ótimo desempenho ao comparar a energia ativação obtida, que ficou entre 1,02 e 1,26 eV, com a encontrada na literatura para cátodos de LSM. Através do controle microestrutural é possível atuar em ambos processos, o da interface e o do eletrodo, de forma relativamente independente, onde grãos finos favorecem os processos na interface e a porosidade adequada favorece o processo no eletrodo.

De um modo geral, o método de CSA é de grande potencial para a fabricação de filmes finos cerâmicos e porosos com aplicação em SOFC, permitindo a fabricação

de filmes nanoestruturados, com porosidade controlada e, dependendo da temperatura de obtenção da fase desejada, em temperaturas que permitem a utilização de substratos metálicos. A técnica também pode apresentar potencial para aplicação em outros campos que necessitem de componentes similares o que demandaria um estudo mais amplo da técnica de CSA.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Deposição de filmes de LSM, LSCM e LCO variando mais parâmetros do método de CSA.
- Deposição de filmes pelo método de CSA de outros materiais cerâmicos para aplicações em outras áreas como células solares, eletrolisadores e biomateriais.
- Testar a deposição por CSA em outros substratos como vidros e vitrocerâmicos.
- Realizar mais adaptações no aparato de deposição para permitir a deposição de filmes em ambas as faces do substrato, a deposição sobre superfícies mais amplas e melhor controle de temperatura e na taxa de resfriamento.
- Realizar ensaios de aderência e resistência mecânica dos filmes depositados por CSA.

8. REFERÊNCIAS

ABDENEBI, H. et al. Thermal field in SOFC fed by CH₄: Molar fractions effect. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 17, p. 82–89, abr. 2015.

ACRES, G. Recent advances in fuel cell technology and its applications. **Journal of Power Sources**, v. 100, n. 1-2, p. 60–66, 30 nov. 2001.

ANDERSSON, M.; YUAN, J.; SUNDN, B. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 4, p. 773–788, jan. 2012.

ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, dez. 2009.

APPLEBY, A. J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. **Journal of Power Sources**, v. 29, n. 1-2, p. 3–11, jan. 1990.

ARENDET, E. et al. Structuration of LaMnO₃ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 1, p. 1–14, abr. 2008.

ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORACHOT, Y.; ASSABUMRUNGRAT, S. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 581–589, jan. 2010.

ARUNA, S. T.; MUKASYAN, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 3-4, p. 44–50, jun. 2008.

AU, S. F. **Innovative High Temperature Fuel Cell Systema**. 1. ed. Delft, The Netherlands: DUP Science, 2002.

BACKHAUS-RICOULT, M. et al. In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21-26, p. 891–895, 15 set. 2008.

BADWAL, S. P. S. et al. A manometric method for the determination of chemical diffusion in perovskite-type cathode materials of the solid oxide fuel cell. **Ceramics International**, v. 27, n. 4, p. 431–441, jan. 2001.

BAI, Y. et al. Dip coating technique in fabrication of cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 554–557, jul. 2009.

BANSAL, N. P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x} and La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-x} nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power**

Sources, v. 158, n. 1, p. 148–153, jul. 2006.

BAQUÉ, L. et al. High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1905–1908, dez. 2008.

BAQUÉ, L.; SERQUIS, A. Microstructural characterization of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films deposited by dip coating. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 1, p. 213–218, out. 2007.

BASTIDAS, D. M.; TAO, S.; IRVINE, J. T. S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 17, p. 1603, 2006.

BASU, R. et al. Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 20, p. 5748–5754, out. 2008.

BASU, S.; BASU, S. **Recent trends in fuel cell science and technology**. [s.l: s.n.].

BEBELIS, S. et al. Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19-25, p. 1843–1848, 15 out. 2006.

BECKEL, D. et al. Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 5-6, p. 407–415, mar. 2007a.

BECKEL, D. et al. Thin films for micro solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 325–345, nov. 2007b.

BELL, R. Influence of synthesis route on the catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 3-4, p. 211–220, 2 jun. 2000.

BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 1–61, jan. 2007.

BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 27 nov. 2000.

BINNER, J. **Processing Nanostructured Structural Ceramics**. Meeting Proceedings RTO-MP-AVT-122, Paper 15. **Anais...Neuilly-sur-Seine, France: Nanomaterials Technology for Military Vehicle Structural Applications, 2005** Disponível em: <<http://www.rto.nato.int/abstracts.asp>>

Brazil to strengthen energy supply after 11 states suffer blackouts. Disponível em: <<http://latino.foxnews.com/latino/news/2015/01/20/brazil-to-strengthen-energy-supply-after-11-states-suffer-blackouts>>. Acesso em: 4 abr. 2016.

CHANEY, L. J. et al. **Fuel Cell / Micro-Turbine Combined Cycle**. Portsmouth, NH: [s.n.].

CHANG, Y.-C. et al. Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the

composite cathode layers for the anode-supported solid-oxide fuel cells. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 775–782, set. 2011.

CHEN, J. et al. Nano-structured (La, Sr)(Co, Fe)O₃+YSZ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 586–589, set. 2008.

CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. [s.l.] Wiley, 1997.

CHO, C.-K.; CHOI, B.-H.; LEE, K.-T. Electrochemical performance of Ni_{1-x}Fe_x-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} cermet anodes for solid oxide fuel cells using hydrocarbon fuel. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 389–394, jan. 2013.

CHOI, J. et al. Effect of enhanced reaction area in double layered Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 216, p. 54–57, maio 2012a.

CHOI, J.-J. et al. Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM-YSZ composite cathode film by aerosol deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2627–2630, fev. 2011.

CHOI, J.-J. et al. Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 115–121, jan. 2012b.

CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H.; ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 430–442, abr. 2013.

CHOUR, K.; CHEN, J.; XU, R. Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications. **Thin Solid Films**, v. 304, n. 1-2, p. 106–112, jul. 1997.

CHRONEOS, A. et al. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 190–195, abr. 2010.

CIMENTI, M.; HILL, J. M. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol and ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 2, p. 377–384, jan. 2009.

CORTÉS-GIL, R. et al. Topotactic Migration of Cationic Vacancies in La_{1-t}Mn_{1-t}O₃. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 22, p. 3436–3440, 16 jun. 2010.

COSTA-NUNES, O.; GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Comparison of the performance of Cu-CeO₂-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO, and syngas. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 2, p. 241–249, mar. 2005.

CUI, J. et al. Corrosion resistance of a tungsten modified AISI 430 stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. **RSC Adv.**, v. 6, n. 37, p. 31367–31373,

2016.

DA CONCEIÇÃO, L. et al. Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO₃ powders. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1683–1687, maio 2009.

DA CONCEIÇÃO, L. et al. Thin films of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} dip-coated on Fe–Cr alloys for SOFC metallic interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15335–15347, nov. 2013.

DA CONCEIÇÃO, L. et al. La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} barrier for Cr₂O₃-forming SOFC interconnect alloy coated by electrostatic spray deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 157–166, set. 2014.

DARBANDI, A. J.; ENZ, T.; HAHN, H. Synthesis and characterization of nanoparticulate films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 4-5, p. 424–430, 27 abr. 2009.

DARBANDI, A. J.; HAHN, H. Nanoparticulate cathode thin films with high electrochemical activity for low temperature SOFC applications. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 26-27, p. 1379–1387, 19 out. 2009.

DE ANGELIS KORB, M. et al. Modification of the La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4760–4766, abr. 2013.

DEGANELLO, F. et al. Strontium and iron-doped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 1, p. 8, 29 mar. 2013.

DEGANELLO, F.; MARCÌ, G.; DEGANELLO, G. Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 3, p. 439–450, fev. 2009.

DU, Z. et al. Electrical conductivity and cell performance of La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{1-x}Cr_xO_{3-δ} perovskite oxides used as anode and interconnect material for SOFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 2, p. 1068–1073, jan. 2013.

DUBAL, S. U.; BHOSALE, C. H.; JADHAV, L. D. Performance of spray deposited Gd-doped barium cerate thin films for proton conducting SOFCs. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5607–5613, maio 2015.

EG&G TECHNICAL SERVICES. **Fuel Cell Handbook**. [s.l.: s.n.].

EVANS, A. et al. Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 1, p. 119–129, out. 2009.

FALCADE, T. et al. Elaboration of Ytria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 707–711, out. 2010.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R. et al. Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14253–14259, nov. 2014.

FLORIO, D. Z. DE et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 569–571, dez. 2004.

FONSECA, F. C. et al. Synthesis and Electrical Characterization of the Ceramic Anode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 5, p. B483, 2008.

GAOKE, Z. et al. Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 88–95, set. 2006.

GAUDON, M. et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol–gel processing. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 1, p. 125–133, 2002.

GERSTL, M. et al. The grain and grain boundary impedance of sol–gel prepared thin layers of yttria stabilized zirconia (YSZ). **Solid State Ionics**, v. 225, p. 732–736, out. 2012.

GHARBAGE, B. et al. Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films by a pyrosol derived method. **Materials Research Bulletin**, v. 26, n. 10, p. 1001–1007, out. 1991.

GHARBAGE, B. Electrical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films. **Solid State Ionics**, v. 82, n. 1-2, p. 85–94, 15 nov. 1995.

GHOSH, A. et al. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 12, p. 1305–1309, jun. 2005.

GHOSH, A. et al. Synthesis and characterisation of nanocrystalline sinteractive 3Y-TZP powder. **Advances in Applied Ceramics**, v. 107, n. 3, p. 170–175, 2008.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, jan. 2000.

GONG, Y. et al. Effect of YSZ electrolyte surface modification on the performance of LSM/YSZ composite cathode. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 505–509, jun. 2011.

GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 5-8, p. 987–992, jan. 1999.

GUILLEMET-FRITSCH, S. et al. Du choix du précurseur pour la synthèse de poudres d'oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 2, p. 219–227, fev. 2005.

HAANAPPEL, V. A. C. et al. Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 2, p. 216–226, mar. 2005.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 2003.

HALMENSCHLAGER, C. M. et al. **Nanostructured Materials for Engineering Applications**. 1st. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

HAYASHI, K. Sputtered $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia composite film electrodes for SOFC. **Solid State Ionics**, v. 98, n. 1-2, p. 49–55, 1 jun. 1997.

HJALMARSSON, P.; SØGAARD, M.; MOGENSEN, M. Electrochemical behaviour of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ as porous SOFC cathodes. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 26-27, p. 1395–1405, 19 out. 2009.

HOOGERS, G. et al. **Fuel Cell Technology Handbook**. 1. ed. Boca Ratón, FL: CRC Press, 2003.

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, n. 19, p. 4915–4935, out. 2008.

HUANG, B. et al. Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, p. 39–46, maio 2007.

HUANG, B. et al. Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM-CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3053–3059, 2010.

IM, J.; PARK, I.; SHIN, D. Preparation of nano-crystalline strontium-doped lanthanum manganate (LSM) powder and porous film by aerosol flame deposition. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5567–5573, maio 2014.

ITAGAKI, Y. et al. Electrophoretic deposition of bi-layered LSM/LSM-YSZ cathodes for solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 214, p. 153–158, set. 2012.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, n. May, p. 71–79, jan. 1981.

JIANG, S. A comparison of O₂ reduction reactions on porous $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ electrodes. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 1-2, p. 1–22, jan. 2002.

JIN, T.; LU, K. Surface and interface behaviors of Sr-doped lanthanum manganite air electrode in different moisture atmospheres. **Journal of Power Sources**, v. 197, p. 20–27, 2012.

JUN KO, H. et al. Synthesis and evaluation of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF) - $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ (YSZ) - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-d}$ (GDC) dual composite SOFC cathodes for high performance and durability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 17209–17216, 2012.

KIKUTA, K. et al. Fabrication and characterization of microtubular and flattened ribbed SOFCs prepared by the multi-dip coating and co-firing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 4, p. 927–931, 2010.

KIM, J. H.; IRVINE, J. T. S. Characterization of layered perovskite oxides $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0$ and 0.5) as cathode materials for IT-SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5920–5929, 2012.

KIM, J. H.; SONG, R. H.; HYUN, S. H. Effect of slurry-coated LaSrMnO_3 on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, p. 185–191, 2004.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009.

KIVI, I. et al. Development of porous cathode powders for SOFC and influence of cathode structure on the oxygen electroreduction kinetics. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 10, p. 1455–1458, 2008.

KOSTOGLLOUDIS, G. C.; TSINIARAKIS, G.; FTIKOS, C. Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 529–535, 2000.

KUHN, M.; NAPPORN, T. W. Single-Chamber solid oxide fuel cell technology-from its origins to today's state of the art. **Energies**, v. 3, n. 1, p. 57–134, 2010.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2nd. ed. [s.l: s.n.].

LEE, H. Electrochemical characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for solid oxide fuel cell. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 3, p. 639–646, jan. 2003.

LI, G. et al. Effect of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode materials. **Ceramics International**, v. 33, n. 8, p. 1503–1507, dez. 2007.

LIN, L. Brazil launches first fuel cell bus, with hydrogen station. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2009, n. 9, p. 2, 2009.

LIN, Y. et al. Characterization and evaluation of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 484–497, 2012.

LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1st. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

LIU, Y. L. et al. Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions. **Solid State Ionics**, v. 206, p. 97–103, 2012.

MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A

review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.

MALZBENDER, J. et al. Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode. **Journal of Power Sources**, v. 201, p. 196–203, mar. 2012.

MANOHARAM, S. S.; PATIL, K. C. Combustion Route To Fine Particle Perovskite Oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 102, p. 267–276, 1993.

MEIXNER, D. L.; CUTLER, R. A. Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 3-4, p. 273–284, 2002.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço energético nacional - BEN 2015. p. 291, 2015.

MIYAMARU SEO, E. S. et al. Properties of Sr-Doped Lanthanum Manganites for SOFC. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p. 354–358, 2003.

MOGENSEN, M.; SKAARUP, S. Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. **Solid State Ionics**, v. 86-88, n. PART 2, p. 1151–1160, 1996.

MONTEIRO, N. K. et al. A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with catalytic ruthenium nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 12, p. 9816–9829, jun. 2012.

MORALES, J. C. R. et al. **Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)**. 1st. ed. Santa Cruz de Tenerife, España: Gráficas Tenerife, S.A., 2008.

MORENO, B. et al. Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 5433–5439, mar. 2014.

MURRAY, E. P.; TSAI, T.; BARNETT, S. A. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study. **Solid State Ionics**, v. 110, n. 3-4, p. 235–243, 2 jul. 1998.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 46–52, 2009.

NIELSEN, J.; HJELM, J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 31–45, jan. 2014.

NOBREGA, S. D. et al. Direct ethanol solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming. **Journal of Power Sources**, v. 213, p. 156–159, 2012.

NOBREGA, S. D. et al. A Fuel-Flexible Solid Oxide Fuel Cell Operating in Gradual Internal Reforming. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 3, p. F354–F359, 2014.

OMER, A. M. Green energies and the environment. **Renewable and Sustainable Energy**

Reviews, v. 12, n. 7, p. 1789–1821, 2008.

PAL, U. B.; SINGHAL, S. C. Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 9, p. 2937, 1990.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: An update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 507–512, 2002.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, jul. 2001.

POMFRET, M. B.; STEINHURST, D. A.; OWRUTSKY, J. C. Ni/YSZ solid oxide fuel cell anodes operating on humidified ethanol fuel feeds: An optical study. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 331–340, 2013.

PRABHAKARAN, K. et al. Sucrose combustion synthesis of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.2$) powders. **Ceramics International**, v. 31, n. 2, p. 327–331, 2005.

RICHTER, J. et al. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 140, n. 9, p. 985–999, 16 set. 2009.

SAHU, A. K.; GHOSH, A.; SURI, A. K. Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2493–2497, 2009.

SAMMES, N. M.; BOVE, R.; PUSZ, J. Solid Oxide Fuel Cells. In: SAMMES, N. (Ed.). . **Fuel Cell Technology: reaching towards commercialization**. 1st. ed. London: [s.n.]. p. 1–26.

SANTARELLI, M. et al. Direct reforming of biogas on Ni-based SOFC anodes: Modelling of heterogeneous reactions and validation with experiments. **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 405–414, 2013.

SAYERS, R. et al. Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 531–534, jun. 2011.

SEVENCAN, S. et al. Fuel cell based cogeneration: Comparison of electricity production cost for Swedish conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 10, p. 3858–3864, 2013.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804–874, 2012.

SILVA, P. R. N.; SOARES, A. B. Lanthanum based high surface area perovskite-type oxide and application in CO and propane combustion. **Ecletica Quimica**, v. 34, n. 1, p. 31–38, 2009.

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, n. 5, p. 433–455, 2002.

STEELE, B. C. H. Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells. **Papers from the International Workshop**, v. 94, n. 1-4, p. 239–248, 1997.

STOCHNIOL, G.; SYSKAKIS, E.; NAOUMIDIS, A. Chemical Compatibility between Strontium-Doped Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 929–932, abr. 1995.

SUN, H. et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.16}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}\text{-La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ composite cathode thin film for SOFC by slurry spin coating. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 6, p. 917–921, 2010.

TAI, L. W. et al. Structure and Electrical-Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_1\text{-YFe}_y\text{O}_3$. 1. The System $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_1\text{-YFe}_y\text{O}_3$. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 3-4, p. 259–271, 1995.

TAN, E. K.; MATERIALS, N.; FLEXCELL, T. Solid oxide fuel. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 89, n. 3, p. 22–32, 2014.

TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 381–387, 2001.

TAO, S.; IRVINE, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. **Nature Materials**, v. 2, n. 5, p. 320–323, 30 maio 2003.

TARANCÓN, A. et al. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5 + x$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 40, p. 2372–2378, 2008.

TARANCÓN, A. et al. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 19, p. 3799, 2010.

TARRAGÓ, D. P. et al. **Sintering and electrical properties of strontium-doped lanthanum manganite**. Proceedings of the 5th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells. **Anais...Campinas/SP - Brazil: 2010**

TARRAGÓ, D. P. et al. Perovskites Used in Fuel Cells. In: PAN, L.; ZHU, G. (Eds.). **Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications**. 1. ed. Croatia: InTech, 2016. p. 17.

TARRAGÓ, D. P.; DE FRAGA MALFATTI, C.; DE SOUSA, V. C. Combustion Synthesis of LSM Powders from a Precursor Solution with Mixed Fuels. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1329–1333, ago. 2012.

TARRAGÓ, D. P.; MALFATTI, C. D. F.; DE SOUSA, V. C. Use of sucrose in the synthesis of cathodes used in fuel cells. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 33, n. 1-2, p. 19, 21 out. 2014.

TARRAGÓ, D. P.; MALFATTI, C. DE F.; DE SOUSA, V. C. Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis. **Powder Technology**, v.

269, p. 481–487, jan. 2015.

THOMAS, S.; ZALBOWITZ, M. **Fuel Cells Green Power**. [s.l: s.n.].

TIETZ, F. Thermal expansion of SOFC materials. **Ionics**, v. 5, n. 1-2, p. 129–139, jan. 1999.

TORABI, A.; ETSSELL, T. H.; SARKAR, P. Dip coating fabrication process for micro-tubular SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 372–375, jun. 2011.

TORRES-GARIBAY, C.; KOVAR, D.; MANTHIRAM, A. $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-\gamma}\text{Fe}_{\gamma}\text{O}_{3-d}$ (Ln = La and Nd; $\gamma = 0$ and 0.5) cathodes with thin yttria-stabilized zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 480–486, 2009.

TYAGI, A. K.; CHAVAN, S. V.; PUROHIT, R. D. Visit to the fascinating world of nano-ceramic powders via solution-combustion. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, n. 2, p. 113–118, 2006.

ULLAH, K. R. et al. An experimental investigation on a single tubular SOFC for renewable energy based cogeneration system. **Energy Conversion and Management**, v. 94, p. 139–149, 2015.

VAN DER DOES, T. Fuel cell co-generation: The future of co-generation. **Journal of Power Sources**, v. 61, n. 1-2, p. 49–51, 1996.

WAKUI, T.; YOKOYAMA, R. Optimal sizing of residential SOFC cogeneration system for power interchange operation in housing complex from energy-saving viewpoint. **Energy**, v. 41, n. 1, p. 65–74, 2012.

WANG, S. Z. et al. The spillover of oxygen vacancies over strontium doped lanthanum manganite (LSM) cathode catalysts. v. 112, p. 401–410, 1997.

WEIMAR, M. et al. Cost Study for Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cell Power Systems. n. September, p. PNNL–22732, 2013.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células combustível. **Química Nova**, v. 23, n. n^o4, p. 538–546, 2000.

WENYI, T. et al. Deactivation of anode catalyst $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ in SOFC with fuel containing hydrogen sulfur: The role of lattice oxygen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7398–7404, 2012.

WILL, J. et al. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 79–96, 2000.

XIE, H.; SU, P.-C. Fabrication of yttrium-doped barium zirconate thin films with sub-micrometer thickness by a sol–gel spin coating method. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 116–119, jun. 2015.

YANG, J. et al. A comparative study on polarization behavior of (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)CoO₃ cathodes for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10505–10512, out. 2010.

YANG, J. et al. Preparation and electrochemical properties of strontium doped Pr₂NiO₄ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1746–1751, jan. 2012.

YOKOKAWA, H. et al. Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials. **Solid State Ionics**, v. 52, n. 1-3, p. 43–56, 1992.

ZHA, S. et al. Electrical properties and sulfur tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃ under anodic conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, p. 1844–1850, 2005.

ZHANG, C. et al. Modification of electrocatalytic activity of BaCe_{0.40}Sm_{0.20}Fe_{0.40}O_{3-δ} with Co₃O₄ as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 369–375, 2013.

ZHANG, D. et al. Active LaNi_{1-x}Fe_xO₃ bifunctional catalysts for air cathodes in alkaline media. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 18, p. 9421–9426, 2015.

ZHANG, L. et al. 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.

ZHANG, X. et al. A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 3, p. 685–702, 2010.

ZHAO, C. et al. Fabrication and characterization of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 192, n. 2, p. 552–555, 2009.

ZOOK, J. D.; CASSELMAN, T. N. Electro-optic and electroreflectance effects in perovskite-type crystals. **Surface Science**, v. 37, n. C, p. 244–250, 1973.