

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais

PPGE3M

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE YSZ SOBRE SUBSTRATO POROSO DE  
LSM A PARTIR DA TÉCNICA DE SPRAY PIRÓLISE**

Tiago Falcade

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais

PPGE3M

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE YSZ SOBRE SUBSTRATO POROSO DE  
LSM A PARTIR DA TÉCNICA DE SPRAY PIRÓLISE**

Tiago Falcade

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2010

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-Orientadora: Profa. Dra. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Banca examinadora:

Profa. Dra. Claudia de Oliveira Trindade

Profa. Dra. Vânia Caldas de Souza

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*“somos todos prisioneiros, mas alguns de nós  
estão em celas com janelas,  
e outros sem”*

**Khalil Gibran**



## AGRADECIMENTOS

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

Quero agradecer inicialmente a minha família e amigos, que souberam e puderam compreender minha ausência, em especial neste último mês, por todo apoio nas horas tortuosas.

À minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti, que acreditou ser possível desenvolver este trabalho, por seu incentivo e dedicação durante o desenrolar deste ano e meio.

À Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller, que despertou em mim, ainda na iniciação científica a aspiração pela pesquisa, por toda a sua motivação.

Aos colegas do LAPEC, Beto, Taíse, Tobias, Maiquel, Leo, Marlla, André, Emília, Ju, Henrique, Ramon, Aline, Elen, Patrícia, Jhuly, Zé, Sandra, Tamara, Cris, Grace e Motta por todo o auxílio e companheirismo, em especial nos momentos de descontração lá fora.

Gostaria de destacar o auxílio imenso do colega Matias e do Renato Figueira, por possibilitar as análises de difração de raio X.

Ao colega do LABIOMAT Diego e à Profa. Vânia, por suportarem todo o incômodo que causei com o uso do forno e a produção dos substratos de LSM.

Às colegas do LAPOL, Eliane, Marcele e Micheli, pela ajuda com os ensaios de análise térmica e infravermelho.

Aos colegas do LACER, Cibele e Ramau, pela assessoria sempre que necessária.

Não posso deixar de agradecer especialmente à colega e amiga Giselle, que foi minha bolsista de iniciação científica durante todo o mestrado, sem ela acho que este trabalho não estaria finalizado agora.

Por fim gostaria de agradecer à Letícia que me agüentou reclamando de tudo neste último mês e à Mari, por ser meu despertador de manhã e pelos momentos de descontração enquanto escrevia este trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por último, mas não menos importante, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais e ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão, que possibilitaram a execução deste projeto de mestrado, oferecendo educação e infra-estrutura de qualidade.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1. Células a combustível .....	4
3.1.1. Células a combustível de baixa temperatura .....	8
Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) .....	8
Direct methanol fuel cell (DMFC) .....	8
Direct ethanol fuel cell (DEFC) .....	9
Alkaline fuel cell (AFC) .....	9
Phosphoric acid fuel cell (PAFC) .....	10
3.1.2. Células a combustível de alta temperatura .....	10
Molten carbonate fuel cell (MCFC) .....	10
Solid oxide fuel cell (SOFC) .....	11
3.2. SOFC .....	11
3.2.1. Layout tubular .....	12
3.2.2. Layout monolítico .....	12
3.2.3. Layout planar .....	12
3.2.4. Componentes das SOFC .....	14
Ânodo .....	14
Cátodo .....	17
Eletrólito .....	18
3.3. Zircônia e zircônia estabilizada com ítria .....	22
3.3.1. Propriedades e aplicações da zircônia .....	22
Camadas de proteção .....	22
Dispositivos eletrônicos .....	22
Aplicações ópticas .....	22
3.3.2. Estrutura da zircônia .....	23
3.3.3. Dopagens e condução iônica na zircônia .....	23
3.4. Processos empregados para a obtenção de componentes para SOFC .....	24
3.4.1. Spray Pirólise .....	26
Aplicação para produção de pós .....	27
Aplicação para produção de filmes finos .....	28

Modelo de formação de filmes finos via spray pirólise .....	28
Solução precursora .....	29
Atomização da solução precursora.....	30
Transporte do aerossol.....	30
Evaporação do solvente .....	32
Decomposição do sal precursor .....	34
4. METODOLOGIA.....	36
4.1. Elaboração.....	36
4.1.1. Solução precursora.....	36
Materiais .....	36
Métodos .....	37
4.1.2. Produção de filmes .....	38
Materiais .....	38
Métodos .....	39
Deposição de filmes em uma camada .....	39
Deposição de filmes multi-camadas sem tratamento intermediário.....	40
Deposição de filmes multi-camadas com tratamento intermediário. ....	40
4.1.3. Produção de pós.....	40
Materiais .....	40
Métodos .....	41
4.2. Caracterização .....	42
4.2.1. Dos filmes .....	42
4.2.2. Dos pós.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1. Influência do tratamento térmico na microestrutura de YSZ.....	43
5.1.1. Análise térmica .....	43
5.1.2. Difração de raio X .....	45
5.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier .....	46
5.1.4. Conclusões parciais.....	47
5.2. Avaliação da microestrutura após deposição contínua dos filmes de YSZ ....	48
5.2.1. Influência da temperatura de deposição.....	48
5.2.2. Influência do solvente .....	55
5.2.3. Conclusões parciais.....	62

5.3.	Deposição intermitente .....	63
5.3.1.	Sem tratamento térmico intermediário.....	63
	Influência do solvente.....	63
	Espessura de camada .....	72
5.3.2.	Deposição intermitente com tratamento térmico intermediário .....	73
5.3.3.	Conclusões parciais.....	78
6.	CONCLUSÕES GERAIS .....	79
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Valores atuais e estimativas para: população mundial; energia; demanda de energia (a. milhões de barris de petróleo por dia). .....	4
<b>Figura 2.</b> Configurações das três gerações de SOFCs planares.....	14
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática das estruturas cristalinas da zircônia.....	23
<b>Figura 4.</b> Distorção causada na estrutura tipo fluorita da zircônia .....	24
<b>Figura 5.</b> Diagrama esquemático dos métodos de obtenção de filmes finos de óxidos. 25	
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática do sistema de spray pirólise .....	28
<b>Figura 7.</b> Modelo de transporte do aerossol. ....	31
<b>Figura 8.</b> Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em spray-pirólise por deposição eletrostática.....	32
<b>Figura 9.</b> Fluxograma da preparação das soluções precursoras. ....	38
<b>Figura 10.</b> Sistema empregado para a obtenção de YSZ pela técnica de spray pirólise	39
<b>Figura 11.</b> Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) do pó obtido à 350 °C, empregando etanol e propilenoglicol como solvente.....	44
<b>Figura 12.</b> Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) do pó obtido à 350 °C, empregando etanol e 2- metoxy, 1- propanol como solvente.....	44
<b>Figura 13.</b> Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) do pó obtido à 350 °C, empregando etanol e dietilenoglicol monobutil éter como solvente.....	45
<b>Figura 14.</b> Espectro de difração de raio X dos pós obtidos a partir das diferentes soluções precursoras, antes e após o tratamento térmico à 700 °C por 2 horas. ....	46
<b>Figura 15.</b> Espectro de absorção de infravermelho por transformadas de Fourier dos pós obtidos a partir das diferentes soluções precursoras.....	47

<b>Figura 16.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 250 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).....	49
<b>Figura 17.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 250 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).....	50
<b>Figura 18.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).....	51
<b>Figura 19.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas ; (b) ampliação de (a).....	52
<b>Figura 20.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 450 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).....	53
<b>Figura 21.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 450 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a) .....	54
<b>Figura 22.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).....	56
<b>Figura 23.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).....	57
<b>Figura 24.</b> (a) Imagem em MEV por elétrons retroespalhados do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).....	58

<b>Figura 25.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a). .....	60
<b>Figura 26.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a). .....	61
<b>Figura 27.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a). .....	64
<b>Figura 28.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2horas; (b) ampliação de (a). .....	65
<b>Figura 29.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a). .....	66
<b>Figura 30.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2horas; (b) ampliação de (a). .....	67
<b>Figura 31.</b> (a) Image em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a). .....	68
<b>Figura 32.</b> Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico. ....	69
<b>Figura 33.</b> (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a). .....	70



<b>Figura 34.</b> Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas. ....	71
<b>Figura 35.</b> Imagem em MEV da seção transversal do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico. ....	71
<b>Figura 36.</b> Imagem em MEV da seção transversal do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C sem tratamento térmico. ....	72
<b>Figura 37.</b> Imagens em MEV do filme obtido a partir de deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C: (a) após a primeira deposição; (b) após o primeiro tratamento térmico à 700 °C por 2horas. ....	74
<b>Figura 38.</b> Imagens em MEV do filme obtido a partir de deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C: (a) após a segunda deposição; (b) após o segundo tratamento térmico à 700 °C por 2horas. ....	75
<b>Figura 39.</b> Imagens em MEV do filme obtido a partir de deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C: (a) após a terceira deposição; (b) após o terceiro tratamento térmico à 700 °C por 2horas.....	77

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Vantagens e desvantagens de diferentes técnicas de deposição .....	26
<b>Tabela 2.</b> Reagentes utilizados, propriedades e funções específicas.....	36
<b>Tabela 3.</b> Composição das soluções precursoras. ....	37
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros operacionais na produção de filmes de YSZ. ....	39
<b>Tabela 5.</b> Composição química do aço AISI 430 utilizado [%].....	41
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros operacionais na produção de pós de YSZ. ....	41

## **LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

1G-SOFC = Célula a Combustível Óxido Sólido de primeira geração

2G-SOFC = Célula a Combustível Óxido Sólido de segunda geração

3G-SOFC = Célula a Combustível Óxido Sólido de terceira geração

AFC = Alkaline fuel cell

ALE = Atomic Layer Epitaxy

AISI = American Iron and Steel Institute

CGO = Gadolinia-doped Ceria Oxide

CVD = Chemical Vapor Deposition

DMFC = Direct Methanol fuel cell

DSC = Differential Scanning Calorimetry

DTA = Differential Thermal Analysis

FT-IR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy

IT-SOFC = Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

LAFAD = Large-area Dual Filtered Deposition

LSM = Lanthanum Strontium Manganite

MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell

PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PLD = Pulsed Laser Deposition

PSD = Deposição por Gás Pressurizado

PVD = Physical Vapor Deposition

SOFC = Solid Oxide Fuel Cell

TGA = Thermogravimetry Analysis

XDR = X-ray Diffraction

YSZ = Yttria-stabilized Zirconia

## RESUMO

Este trabalho de pesquisa teve por objetivo desenvolver uma metodologia para a obtenção de filmes finos de YSZ, utilizando a técnica de spray pirólise sobre substrato poroso de LSM, mapeando os parâmetros operacionais da técnica, em especial a temperatura do substrato, com o intuito de avaliar as diferentes morfologias obtidas. Sabe-se que a técnica de spray pirólise possibilita a obtenção de filmes com características bastante diversas, desde filmes quebradiços até filmes pulverulentos, passando por filmes densos, os quais são almejados neste trabalho. Para tanto foram testadas três soluções precursoras, compostas de sais de zircônio e ítrio dissolvidos em três diferentes solventes. Variando os parâmetros operacionais e os protocolos de deposição, para cada solução precursora, foi possível definir um sistema de deposição no qual os filmes obtidos mostravam-se densos e homogêneos, possibilitando sua aplicação como eletrólito de células a combustível do tipo óxido sólido. Além disso, a caracterização microestrutural do material obtido, através de difração de raio X e espectroscopia de infravermelho, mostrou a composição de  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ , estabilizada na fase cúbica, sendo esta a fase de interesse na aplicação proposta para os filmes obtidos.

## ABSTRACT

The aim of this work was develop a methodology to obtain thin YSZ films, using the spray pyrolysis technique on porous LSM substrate, mapping the operational parameters of the technique, especially the substrate temperature, in order to evaluate the different morphologies obtained. It is known that the spray pyrolysis technique allows obtaining films with different characteristics, from brittle film to powdery films, passing through dense films, which are desired in this work. Therefore, were tested three precursor solutions composed of zirconium and yttrium salts dissolved in three different solvents. By varying the operating parameters and protocols of deposition for each precursor solution, it was possible to define a deposition in which the films are showed dense and homogeneous, thus allowing its application as electrolyte in solid oxide fuel cell. Moreover, the microstructural characterization of the material obtained through x-ray diffraction and infrared spectroscopy showed the composition of  $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , stabilized in the cubic phase, this phase is interest in the application proposed for the films obtained.

## 1. INTRODUÇÃO

Células a combustível tipo óxido sólido apresentam enorme potencial como tecnologia para produção de energia nos próximos anos, principalmente por oferecer uma eficiente conversão do combustível com baixa emissão de poluentes. Esforços consideráveis estão sendo gastos em todo o mundo no sentido de desenvolver uma tecnologia com elevado valor agregado, que possibilite a operação estável deste tipo de célula. Tradicionalmente o eletrólito de SOFC consiste em um filme de zircônia estabilizada com ítria, este material tem sido usado ao longo dos anos devido à sua alta condutividade iônica de oxigênio à temperatura de funcionamento clássica da SOFC (~1000 °C) e sua estabilidade química tanto em atmosferas oxidantes, quanto em atmosferas redutoras. No entanto, as perdas ôhmicas associadas ao eletrólito são determinantes no desempenho da célula.

Portanto, com o objetivo de reduzir a temperatura de funcionamento da SOFC, visando a utilização de ligas de aço mais convencionais como interconectores à temperaturas em torno de 700 °C, são necessários eletrólitos com elevada condutividade iônica de oxigênio ou que possuam baixa espessura, a fim de compensar o aumento das perdas ôhmicas em baixas temperaturas. Outras vantagens das células a combustível com eletrólitos finos são a redução dos custos dos materiais e da melhoria das características das células.

Os métodos de preparação de eletrólito utilizados em SOFC do tipo ânodo ou interconector suporte podem ser classificados em três categorias. Uma delas é a deposição em fase vapor, como *physical vapor deposition* (PVD) ou *chemical vapor deposition* (CVD) e spray pirólise, nas suas três versões: eletrostática (usando uma alta tensão), gás pressurizado (utilizando um fluxo de gás em alta velocidade) e ultrassom (usando uma irradiação ultra-sônica). Outra é a deposição em fase líquida, como o sol-gel e a deposição/consolidação de partículas, como *tape casting* e *spray printing*.

Dentre estes métodos, a técnica de spray pirólise se mostra bastante interessante para a indústria de SOFC planares, por permitir a deposição de uma grande variedade de filmes cerâmicos sobre grandes áreas. Além disso, é um método de deposição barato e de fácil controle operacional. Cada uma das versões de spray pirólise tem vantagens e desvantagens em termos de complexidade e qualidade do depósito. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de deposição por gás pressurizado (PSD), na qual a atomização do

precursor é realizada por gás pressurizado, por exemplo, ar. Uma solução de sais metálicos (geralmente aquosa ou alcoólica) é pulverizada sobre o substrato aquecido, visando obter os filmes de óxido correspondentes. A aplicação de uma força suficientemente elevada na superfície do líquido na ponta do aerógrafo provoca a emissão das gotículas de precursor, que são aspergidas e, ao atingirem o substrato aquecido, sofrem decomposição (endotérmica), originando o filme resultante. O substrato fornece a energia térmica para a decomposição.

Inicialmente a técnica de spray pirólise com atomizador à gás pressurizado foi utilizada na produção de filmes finos visando utilização em SOFCs, este trabalho consistia na deposição de filmes finos de zircônia dopada com cálcia, a partir de acetilacetatos dissolvidos em etanol, sobre substrato de LSM poroso. Em baixas temperaturas de deposição, entre 80 – 200 °C, os filmes obtidos apresentavam muitas fissuras e múltiplas deposições eram necessárias para obter um filme denso. Mais tarde, os parâmetros do processo foram revisados e diversas misturas de sais e solventes foram testadas para a formação de YSZ, possibilitando assim, a obtenção de filmes densos de YSZ com espessura inferior a 500 nm, através de spray pirólise. No presente trabalho estudaram-se os parâmetros operacionais da técnica de spray pirólise, em especial a temperatura do substrato e o tipo de solução precursora, na obtenção de filmes finos e densos de zircônia estabilizada com ítria sobre substrato poroso (LSM), tipicamente empregado como cátodos de SOFC.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo principal a obtenção de filmes finos de zircônia estabilizada com ítria, utilizando a técnica de spray pirólise, visando propriedades morfológicas e estruturais para aplicação como eletrólitos em células a combustível do tipo óxido sólido. Para isso, foram propostos objetivos específicos, os quais guiarão o processo de desenvolvimento do trabalho de pesquisa. São eles:

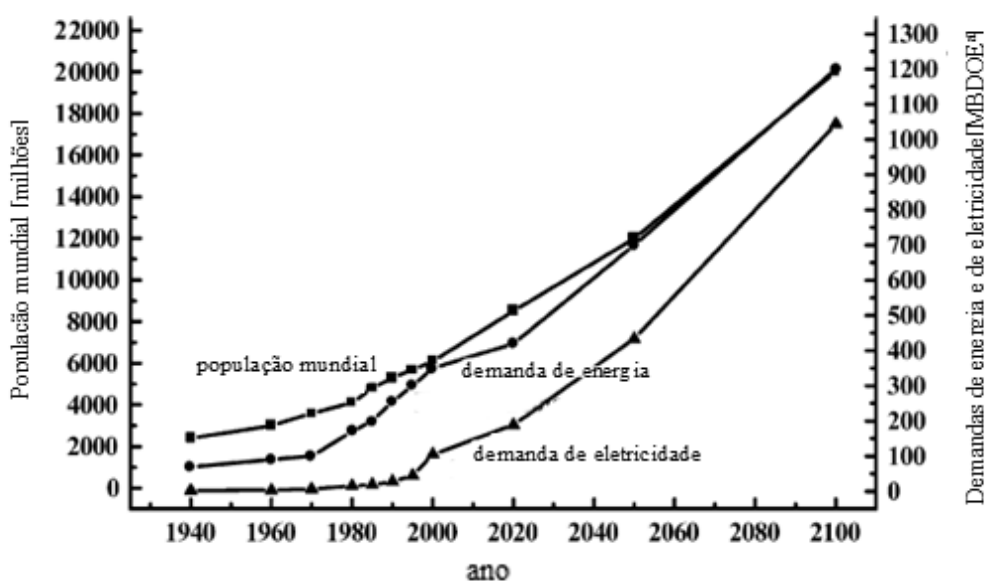
- Definir uma metodologia concisa para a obtenção de filmes de YSZ, sobre substrato poroso, a partir da técnica de spray pirólise.
- Obter a fase cúbica da zircônia, após o tratamento térmico da YSZ.
- Obter, através de spray pirólise filmes densos e homogêneos, sobre substrato poroso.
- Avaliar a influência da temperatura do substrato nas características dos filmes obtidos.
- Avaliar a influência do solvente nas características dos filmes obtidos.
- Avaliar a influência dos parâmetros de deposição (temperatura do substrato, tipo de solução precursora e protocolo de deposição) nas características dos filmes obtidos.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Células a combustível

É um fato bem conhecido que oito países detém 81% de todas as reservas de petróleo bruto do mundo, seis países possuem 70% de todas as reservas de gás natural e oito países 89% de todas as reservas de carvão. A situação do aquecimento global é agravada pelo fato de que geração de energia é cada vez maior em todo o mundo, principalmente no que diz respeito ao uso de combustíveis fósseis. Além disso, a população mundial continua a aumentar na proporção de 1,2 - 2% ao ano, de modo que até meados do século 21 a população mundial terá duplicado, assim, no ano 2050, deve chegar a 12 bilhões. O desenvolvimento econômico certamente continuará a crescer como uma consequência, a demanda global por serviços de energia deverá aumentar em até uma ordem de magnitude, em 2050, enquanto para a demanda de energia primária é esperado um aumento de 1,5 - 3 vezes, como mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Valores atuais e estimativas para: população mundial; energia; demanda de energia (a. milhões de barris de petróleo por dia) [adaptado de 1].

De acordo com a *US Environmental Protection Agency*, os veículos a motor nos EUA são responsáveis por 78% das emissões de CO<sub>2</sub>. Em todo o mundo, mais de um bilhão de pessoas vivendo em áreas urbanas sofrem de grave poluição do ar e, segundo o *World Bank*, mais de 700000 mortes estão de alguma forma ligadas à poluição [1].

Além disso, cada litro de gasolina produzido e usado em um motor de combustão interna libera cerca de 12 kg de CO<sub>2</sub>, um gás com efeito estufa que contribui para o aquecimento global. Estimativas sugerem que os países em desenvolvimento são a fonte mais rápida de crescimento das emissões de CO<sub>2</sub>, note-se que 17 países em desenvolvimento atingirão o nível de emissão de 3,6 bilhões de toneladas em 2025 comparado a 0,9 bilhões de toneladas em 1985. Estas observações demonstram que as preocupações ambientais relacionadas com a energia, já bastante difundidas hoje, aumentarão sensivelmente nos próximos anos. E a energia é um dos principais fatores a serem considerados nas discussões ambientalistas, visto a íntima conexão entre a energia, o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável [2]. Em resposta à necessidade crítica para uma tecnologia mais limpa de energia, as soluções têm evoluído, incluindo conservação de energia através da melhoria da eficiência da matriz energética mundial, uma redução no uso de combustíveis fósil e aumento da oferta de fontes renováveis de energias (hidrelétrica [3], solar [4], eólica [3], biomassa [5], geotérmica [6], hidrogênio [7]). No âmbito das fontes renováveis de energia, uma alternativa bastante interessante pode ser encontrada no desenvolvimento e popularização das células a combustível [4].

Uma célula combustível é um dispositivo de conversão de energia que gera eletricidade e calor combinando, eletroquimicamente um combustível gasoso (hidrogênio) e um gás oxidante (oxigênio do ar). Durante este processo, água é obtida como produto da reação. A célula a combustível não funciona com sistema de recarga, ao contrário de uma bateria, ela vai produzir energia enquanto o combustível é fornecido. A principal característica de uma célula a combustível é a sua capacidade de converter produtos químicos diretamente em energia elétrica com eficiência de conversão muito maior do que qualquer sistema convencional termo-mecânico, assim extraindo mais eletricidade a partir da mesma quantidade de combustível, a operar sem combustão, são praticamente livres de poluição e têm operação mais silenciosa, pois não existem peças móveis [2].

Os princípios fundamentais do desenvolvimento das células a combustível nos remetem ao trabalho do físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), o primeiro a embasar cientificamente as observações sobre eletricidade, a teoria e a construção da pilha de Volta, em 1800 foram muito importantes para o desenvolvimento da ciência da eletricidade [8]. Um fenômeno até então desconhecido, a corrente elétrica contínua,

poderia agora ser concretizada. Durante as décadas após o surgimento da pilha de Volta, as leis fundamentais da eletrodinâmica e do eletromagnetismo foram formuladas, com base em experimentos realizados com corrente elétrica fornecida por estas novas baterias. O aparecimento de fontes de energia eletroquímica proporcionou um impulso para a investigação sobre a aplicação prática da corrente elétrica.

Sir William Grove (1811 – 1896), teria sido o inventor da célula a combustível. Em 1838, Grove publicou um trabalho na *Philosophical Magazine* descrevendo uma célula a combustível de hidrogênio-oxigênio em ácido sulfúrico diluído. A célula consistia em duas tiras de platina encapsuladas em tubos fechados contendo hidrogênio e oxigênio, respectivamente formados pela eletrólise do eletrólito. Posteriormente executava a eletrólise inversa da água, gerando energia a partir dos gases encapsulados [9].

Posteriormente, um desenvolvimento em larga escala de energia térmica baseada em usinas de energia elétrica teve início em muitos países. Nestas plantas, a energia da queima de combustíveis naturais (principalmente carvão) foi utilizada para impulsionar motores de geração de potência. Assim, nessas usinas a energia química do combustível natural é convertida em energia elétrica em três etapas: primeiro a energia térmica por combustão em um forno, então a energia mecânica e, finalmente, energia elétrica [8].

O conceito de células a combustível é atribuído ao físico-químico alemão Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932, Prêmio Nobel 1909) em 1894. A idéia principal era contornar a limitação dos motores térmicos, eliminando a fase intermediária de combustão e usar uma única etapa de conversão de energia química do combustível em energia elétrica. Ele propôs a construção de dispositivos para a oxidação direta de combustíveis naturais, o oxigênio do ar, utilizando o mecanismo eletroquímico que ocorre nas pilhas comuns. Ao dispositivo que executaria esta conversão direta nomeou-se célula a combustível [10].

As concepções de Ostwald marcaram o início de uma grande quantidade de pesquisas no domínio das células a combustível. Ostwald examinou apenas o aspecto teórico de conversão de energia das células a combustível, mas tinha ignorado completamente outros aspectos práticos: a questão de saber se as reações eletroquímicas que envolvem os combustíveis naturais são viáveis ou não, e como eles podem ser eficientes. Mesmo os primeiros estudos experimentais, realizados após a publicação do

documento de Ostwald, indicaram que é muito difícil construir dispositivos para a oxidação eletroquímica direta de combustíveis naturais [10].

Os combustíveis naturais de interesse fundamental para as células a combustível incluem vários hidrocarbonetos: gás natural (metano), hidrocarbonetos superiores (propano, butano), produtos de petróleo, carvão e fósseis, como carvão. Após as primeiras tentativas frustradas de encontrar meios para uma eficiente oxidação eletroquímica direta desses combustíveis, tornou-se evidente que uma maneira muito mais realista ao uso de combustíveis naturais em células a combustível é primeiro convertê-los em misturas de gases ricos em hidrogênio por processos químicos de reforma. Em contraste com outros tipos de combustíveis, o hidrogênio pode ser facilmente oxidado por um mecanismo eletroquímico, tornando-o um excelente combustível para aplicação em células a combustível [10].

Somente muito mais tarde surgiram as células a combustível cerâmicas, inicialmente com a descoberta de Nernst dos eletrólitos de óxido sólido em 1899 [9]. Quase quarenta anos mais tarde entrou em funcionamento a primeira célula a combustível cerâmica na temperatura de 1000 °C, desenvolvida por Baur e Preis, em 1937 [9]. Desde 1945, três grupos de pesquisa (E.U.A., Alemanha e ex-URSS) assumiram os estudos sobre alguns tipos principais de geradores melhorando as suas tecnologias para fins de desenvolvimento industrial. Estes trabalhos renderam os conceitos atuais sobre as células a combustível [10].

Em virtude do programa espacial Apollo, em 1960, a NASA gastou dezenas de milhões de dólares em pesquisas que utilizaram células a combustível de hidrogênio na geração de energia na viagem da Apollo para a lua [11]. Começando em meados dos anos 1980, as agências governamentais no EUA, Canadá e Japão aumentaram significativamente seu financiamento para a pesquisa em células a combustível. A partir de 1990, a Ballard, líder em células a combustível, colocou uma série de protótipos em ônibus [12].

Atualmente o desenvolvimento de células a combustível vem sendo impulsionado, principalmente, pelos motivos ambientais supracitados, ao longo das últimas décadas um crescente avanço nas pesquisas possibilitou uma melhora considerável no que diz respeito às características das células, em especial a sua estabilidade e eficiência. Atualmente podemos classificar as células a combustível em

dois grandes grupos, que diferem entre si por características operacionais básicas, são eles: as de baixa temperatura e as de alta temperatura.

### **3.1.1. Células a combustível de baixa temperatura**

O primeiro grande grupo de classificação das células a combustível, o de baixas temperaturas (50 – 250 °C), é caracterizado por sua aplicação mais direcionada em equipamentos portáteis e na indústria automotiva. Dentro do grande grupo das células de baixa temperatura pode-se, ainda, subdividi-lo quanto ao tipo de eletrólito utilizado, esta classificação resulta em três tipos de célula: *proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*; *alkaline fuel cell (AFC)*; *phosphoric acid fuel cell (PAFC)*.

#### ***Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)***

A célula a combustível do tipo PEM utiliza um eletrólito de polímero sólido, que é um excelente condutor de prótons e um isolador para elétrons. Neste eletrólito ocorre a troca de íons entre dois eletrodos porosos. A temperatura de operação da célula a combustível tipo PEN é de cerca de 100 °C [13].

As vantagens da célula a combustível PEM são sua maior densidade de carga e seu rápido tempo de arranque, características interessantes para aplicações automotivas. A baixa temperatura faz com que a tecnologia mostre-se competitiva no setor de transporte e em aplicações comerciais, como: computadores portáteis, bicicletas e celulares. As principais desvantagens da célula a combustível PEM são a sua reduzida eficiência operacional (40-45%) e uso de catalisadores nobres, como platina, cuja intolerância ao CO acaba limitando ainda mais a popularização deste tipo de célula [14].

Duas subcategorias das células PEM estão sendo muito estudadas atualmente, por permitirem o uso de outros combustíveis, que não o hidrogênio, diretamente na célula: as células do tipo metanol direto (DMFC) e etanol direto (DEFC). Por motivos de produção e pré-utilização do etanol na matriz energética brasileira as células do tipo DEFC despertam grande interesse nas pesquisas nacionais em células a combustível.

#### ***Direct methanol fuel cell (DMFC)***

A tecnologia desenvolvida em DMFC é relativamente nova em relação aos demais tipos de células a combustível. Por ser uma subcategoria das células do tipo PEM, a DMFC utiliza um eletrólito polimérico no transporte iônico, no entanto, usa

metanol líquido como combustível ao invés de hidrogênio. Durante as reações químicas, o ânodo extrai hidrogênio através da dissolução de metanol líquido ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) em água, afim de eliminar a necessidade do emprego de reformador externo. No cátodo, ocorre a reação com o oxigênio, produzindo energia elétrica e água como subproduto.

Normalmente, uma única célula DMFC pode fornecer apenas 0,3-0,5 V sob condições padrão. São usadas principalmente para substituir as baterias para câmeras, notebooks e outros portáteis em aplicações eletrônicas. Uma das principais vantagens é que o catalisador do ânodo extrai o hidrogênio do metanol e reduz o custo global devido à ausência de reformador. Suas características são similares às células de combustível PEM, No entanto o seu desempenho é limitado por dois fatores importantes: crossover de metanol do ânodo para o cátodo diminui a eficiência do sistema e a cinética lenta da oxidação eletroquímica do metanol no ânodo [15].

#### ***Direct ethanol fuel cell (DEFC)***

As reações químicas envolvidas na DEFC são as mesmas da célula a combustível PEM, no entanto a DEFC utiliza etanol como combustível de entrada no lugar de hidrogênio. O etanol pode ser facilmente extraído a partir da biomassa através de processos de fermentação de fontes de energia renováveis, como cana-de-açúcar, trigo, milho, etc. Neste tipo de célula, no ânodo entra em uma mistura de água, o álcool líquido ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) é oxidado, gerando  $\text{CO}_2$ , íons hidrogênio e elétrons. A reação envolvida na no cátodo é a mesma da célula a combustível PEM e da tensão gerada está na faixa de 0,5-0,9 V. As pesquisas voltadas para DEFC prevêm como principal aplicação a indústria automotiva [13].

#### ***Alkaline fuel cell (AFC)***

A célula de combustível alcalina é um sistema anterior às células empregadas em missões espaciais da NASA. Anteriormente, conhecida como célula de Bacon (em virtude de seu inventor). Ela opera em baixa temperatura em torno de 100 °C, tem capacidade de alcançar 60-70% de eficiência. Utiliza uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito. Esta célula a combustível tem rápida velocidade de arranque, uma de suas maiores vantagens. A principal desvantagem é de ser muito sensível a  $\text{CO}_2$  [14]. Ela precisa de um sistema externo para remover o  $\text{CO}_2$  do ar. O uso

de um eletrólito líquido é também uma desvantagem, pois reduz o tempo de vida da célula e dificulta o manuseio de montagem e transporte.

### ***Phosphoric acid fuel cell (PAFC)***

A célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) opera em cerca de 175-200 °C. Esta faixa de temperatura de funcionamento é quase o dobro em comparação com a PEM. Utiliza ácido fosfórico como um eletrólito. Ao contrário da PEM e da AFC, a PAFC é muito tolerante a impurezas na reforma de hidrocarbonetos. A reação química envolvida neste tipo de célula a combustível é o mesmo de célula a combustível PEM, onde o hidrogênio puro é utilizado como combustível de entrada [14]. A co-geração também é possível devido à sua relativamente alta temperatura de funcionamento. A desvantagem da PAFC é o mesmo da PEM, seu custo também aumenta devido ao uso de platina como catalisador. PAFCs têm sido desenvolvidas para a primeira fase de comercialização. Plantas com capacidade de 100, 200 e 500 kW estão disponíveis para aplicações fixas. Um sistema de 1.3 MW já foi testado em Milão [16].

### **3.1.2. Células a combustível de alta temperatura**

O segundo grande grupo de células a combustível, o de altas temperaturas (650 – 1000°C) tem por principal característica a alta eficiência, já que as reações são facilitadas pela alta temperatura de operação. Como aplicação desta categoria de células a combustível destaca-se a geração estacionária, como fonte principal ou secundária de energia. Dois tipos de célula destacam-se neste grupo: *molten carbonate fuel cell (MCFC)* e *solid oxide fuel cell (SOFC)*.

### ***Molten carbonate fuel cell (MCFC)***

A célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) opera em alta temperatura, que é de cerca de 600-700 °C. Ela consiste de dois eletrodos porosos com boa condutividade em contato com um eletrólito de carbonato fundido. Este tipo de célula permite a reforma interna.

As principais vantagens da MCFC são: elevada eficiência, 50-60%, sem necessidade de catalisador metálico e reformador externo, devido à sua alta temperatura de operação [14]. Esta célula é intolerante ao enxofre e sua arrancada é lenta, sendo essas suas principais desvantagens.

### *Solid oxide fuel cell (SOFC)*

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são as células que operam em mais altas temperaturas (800 – 1000 °C). Utilizam eletrólito sólido, que consiste de um material cerâmico denso, com alta condutividade iônica. Neste tipo de célula o oxigênio iônico é transportado através do eletrólito, e na interface com o ânodo combina-se com o hidrogênio para gerar água e energia. As principais vantagens das SOFC é que produzem eletricidade com alta eficiência, de 50-60% e um reformador externo não é necessário para extrair o hidrogênio do combustível devido à sua capacidade de reforma interna. O calor residual pode ser reciclado para produzir eletricidade adicional na operação de co-geração. A alta temperatura, que proporciona características satisfatórias na célula, como já citado, também é responsável por suas principais desvantagens, a saber, os problemas de seleção de materiais, desgastes térmicos elevados e a impossibilidade de uso de materiais metálicos, de custo bastante inferior aos cerâmicos atualmente usados [14].

### **3.2. SOFC**

Células a combustível tipo óxido sólido apresentam enorme potencial como tecnologia para produção de energia nos próximos anos, principalmente por oferecer uma eficiente conversão do combustível com baixa emissão de poluentes [17, 18]. Esforços consideráveis estão sendo gastos em todo o mundo no sentido de desenvolver uma tecnologia com elevado valor agregado, que possibilite a operação estável deste tipo de célula. A fim de aperfeiçoar essa tecnologia promissora, especialistas vem buscando o aperfeiçoamento de materiais utilizados neste tipo de célula. Isto devido à alta temperatura de operação, o que limita o uso de certos materiais.

A evolução das células a combustível do tipo óxido sólido permitiu melhoras consideráveis nas características e propriedades das mesmas, diversos layouts foram desenvolvidos, visando melhorar as características das SOFC, frente às necessidades atuais de custos e produção, bem como de eficiência.

A seguir serão descritos alguns tipos de layouts de células do tipo SOFC.



### **3.2.1. Layout tubular**

A célula a combustível do tipo óxido sólido é altamente influenciada pela variação de temperatura durante a operação, sofrendo constantemente fadiga térmica, o que requer uma excelente compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes da célula. A forma cilíndrica da SOFC tubular contribui significativamente para que diferenças de coeficientes sejam minimizadas, evitando assim a formação de trincas e delaminações. Este modelo também faz desnecessário o uso de selantes de gases. Por outro lado, a eficiência é prejudicada, uma vez que o caminho percorrido pela corrente elétrica é maior, causando perdas por queda ôhmica [19].

### **3.2.2. Layout monolítico**

Consiste de um sistema compacto, com eletrodos e eletrólito de espessura micrométrica e dispostos de forma ondulada, entre duas placas de interconectores. Uma vez que dispensa o uso de suportes, essa concepção de SOFC possui menor peso e maior densidade energética. A principal desvantagem do layout monolítico é a dificuldade de produção dos componentes, tendo em vista que a geometria ondulada é dificilmente obtida para materiais cerâmicos [19].

### **3.2.3. Layout planar**

Esta concepção consiste em eletrodos e eletrólito planos, separados por interconectores delgados. Os componentes podem ser fabricados separadamente, conferindo simplicidade à produção. Possui densidade energética maior que a tubular. Uma desvantagem é o longo tempo necessário ao aquecimento e resfriamento da célula, usado para evitar a formação de trincas [19].

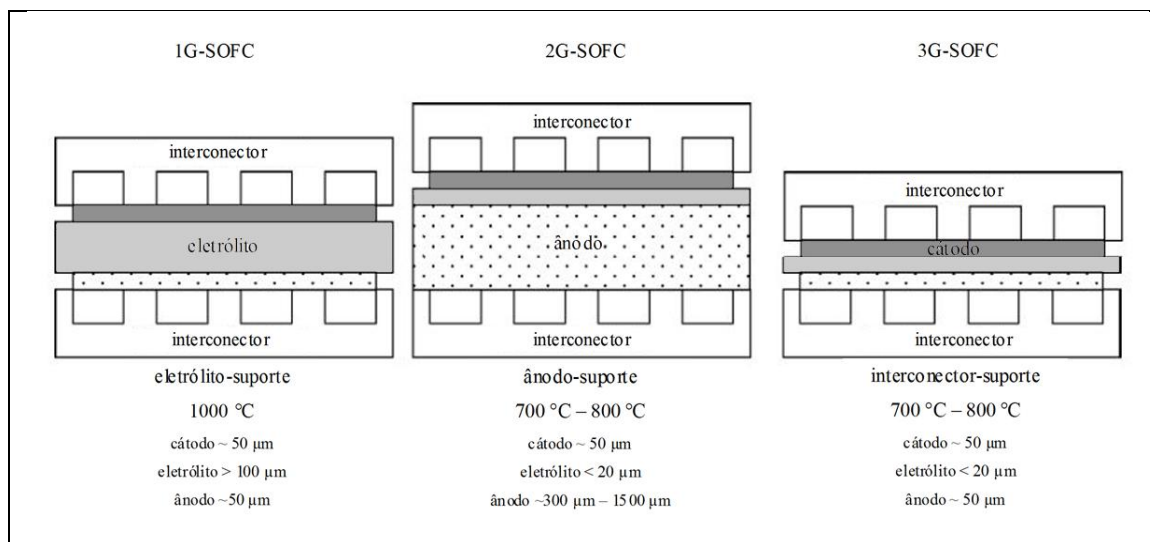
Dentro da concepção planar das células do tipo SOFC, o desenvolvimento de novos materiais e técnicas de obtenção permitiu uma evolução das configurações das células planares.

Inicialmente, com as células operando a em temperaturas por volta dos 1000 °C, as células de primeira geração (1G-SOFC) mostravam-se bastante interessantes. Consistiam de um sistema de eletrólito suporte, ou seja, a estabilidade mecânica da célula era conferida pela espessura do eletrólito. Neste design o ânodo e o cátodo eram

bastante finos, com espessuras por volta de 50  $\mu\text{m}$ , enquanto o eletrólito tinha espessura entre 100  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$ . No entanto a temperatura de operação da célula é um limitante na popularização deste tipo de fonte de energia, o que levou ao desenvolvimento de novos designs para a célula [20].

Em temperatura elevadas a espessura do eletrólito por volta de 200  $\mu\text{m}$  não proporcionava um problema em relação à condutividade iônica, contudo, a redução da temperatura de operação da célula para 700  $^{\circ}\text{C}$  – 800  $^{\circ}\text{C}$  acarretaria uma redução drástica da condutividade do eletrólito, portanto, a segunda geração de SOFC planares (2G-SOFC) foi desenvolvida de tal forma a reduzir a espessura do eletrólito, com isso a estabilidade mecânica da célula não mais poderia ser conferida pelo eletrólito, que agora tem espessura inferior a 20  $\mu\text{m}$ , com isso as células de segunda geração eram do tipo ânodo suporte, onde o ânodo era responsável pela estabilidade mecânica, com uma espessura entre 300  $\mu\text{m}$  e 1500  $\mu\text{m}$ , nesta geração das células SOFC o cátodo tinha espessura de 50  $\mu\text{m}$  [20].

Porém, os custos da célula estão diretamente relacionados aos custos de obtenção e produção dos materiais cerâmicos presentes nos componentes, e um ânodo, ou mesmo cátodo com espessura muito elevada acarreta um aumento substancial nos custos de produção. Esta motivação levou ao desenvolvimento das SOFC de terceira geração (3G-SOFC), do tipo interconector suporte, permite uma redução das espessuras dos componentes cerâmicos, acompanhada de uma redução da temperatura de operação da célula e do uso de interconector metálico. Nesta concepção, o eletrólito tem espessura inferior a 20  $\mu\text{m}$  e tanto ânodo quanto cátodo tem espessura por volta de 50  $\mu\text{m}$ . A baixa espessura do eletrólito não compromete a condutividade iônica da célula, mesmo em temperaturas em torno de 800  $^{\circ}\text{C}$ . A Figura 2 mostra um esquema das configurações das três gerações de SOFCs planares [20].



**Figura 2.** Configurações das três gerações de SOFCs planares [adaptado de 20].

Nos últimos anos, as pesquisas estão voltadas a reduzir ainda mais a temperatura de operação da célula, levando ao desenvolvimento de uma nova categoria de SOFC planares, as de temperatura intermediária (IT-SOFC), esta configuração prevê uma redução ainda maior da temperatura de operação, possibilitando um uso em larga escala de interconectores metálicos, por estes sofrerem menor influência de oxidação e fadiga térmica quando expostos à temperatura de operação da célula. No entanto, a condutividade iônica do eletrólito é muito afetada com a redução da temperatura, portanto dois caminhos são possíveis no desenvolvimento de eletrólitos para IT-SOFC, ou bem mudando o material do eletrólito para um que possua elevada condutividade, mesmo em temperaturas intermediárias, ou bem reduzindo ainda mais a espessura, para que a influência da temperatura seja minimizada. Em células do tipo IT-SOFC, a espessura do eletrólito deve ser a menor possível (inferior a 10 µm), para que a célula possa operar em temperatura entre 600 °C e 800 °C [21].

### 3.2.4. Componentes das SOFC

#### *Ânodo*

O ânodo de uma célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito. As principais funções do ânodo são:

- prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito.

- permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários.
- transportar para o interconector (circuito externo) os elétrons que são gerados.

O ânodo da célula a combustível de óxido sólido está exposto a uma atmosfera redutora que pode conter H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Dependendo do combustível utilizado, o ânodo está sujeito à presença, em diferentes concentrações, de materiais particulados, hidrocarbonetos e compostos de enxofre. A escolha e as propriedades do ânodo de uma célula a combustível de óxido sólido estão diretamente relacionadas com o combustível utilizado [22, 23].

O material do ânodo deve possuir, nas condições de operação da célula a combustível boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade eletrônica e iônica e atividade catalítica para a oxidação do combustível [24]. Um aspecto importante da estabilidade exigida é a manutenção da integridade estrutural em toda a faixa de temperatura a que este componente está sujeito: da temperatura de sinterização durante a fabricação até as condições normais de operação e ciclagens até a temperatura ambiente [24].

De maneira geral, o desempenho do ânodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura. Desta forma, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de poros é muito importante para a otimização do desempenho do material de anodo de uma célula a combustível de óxido sólido.

Compósitos cerâmica-metal, tipicamente à base de Ni, têm sido comumente utilizados. Entre eles, o compósito ZrO<sub>2</sub>:8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni (YSZ-NiO) é o material convencional das células a combustível. O Ni é utilizado porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas. Em termos microestruturais, o compósito deve ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, com alta superfície específica e alta porosidade (40 vol%). A distribuição de tamanhos e a forma das partículas e dos poros devem ser otimizadas para permitir a permeação do gás combustível e evitar as polarizações por concentração, e também para maximizar a extensão do contorno de fase tripla. Normalmente, a porosidade do anodo é obtida pela adição de formadores de poros, como grafite e amido

de milho, pois apenas a redução do NiO não garante a porosidade final necessária do compósito [24].

Atualmente, grande parte dos esforços da pesquisa de materiais de ânodo visa à obtenção de materiais para células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias e também para a oxidação direta de hidrocarbonetos, que permite, por exemplo, o uso de gás natural como combustível.

Os compósitos à base de Ni apresentam problemas relacionados à baixa tolerância ao enxofre e, principalmente, à deposição de carbono na superfície do metal para combustíveis hidrocarbonetos. Esta deposição superficial de carbono leva à formação de camadas de grafite nas partículas de Ni e resulta na destruição do ânodo. Para garantir a reforma completa do combustível, principalmente em temperaturas intermediárias, o cermet YSZ-Ni necessita de excesso de vapor d'água para evitar o depósito de carbono [25]. Esta recirculação de vapor d'água no ânodo causa um agravamento no desempenho e também um aumento do custo da célula a combustível [26].

Mais recentemente, condutores mistos à base de céria e perovskitas de metais de transição (como Fe, Mn, Cr e Ti) estão sendo estudados como potenciais candidatos a materiais de ânodo para célula a combustível de óxido sólido, entretanto, até o momento estes materiais não apresentam em atmosferas redutoras valores de condutividade eletrônica suficientes para célula a combustível de alto desempenho [27]. Os óxidos de metais de transição podem assumir diferentes estados de oxidação que podem induzir o transporte eletrônico e, normalmente, aumentar a atividade catalítica. Algumas composições podem ser salientadas, tais como  $Zr_{1-x-y}Ti_xY_yO_2$  [28],  $La_{1-x}Sr_xA_{1-y}M_yO_3$  (A: Cr ou Fe; M: Ru, Cr ou Mn) [26, 29],  $Sr_{1-x}Y_xTiO_3$  [30], e  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$  [31]. Estes materiais satisfazem os requisitos básicos de compatibilidade química e de valores de coeficiente de expansão térmica com o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria. Entretanto, valores de condutividade eletrônica e iônica, e da troca superficial de oxigênio em atmosferas redutoras, ainda não se encontram disponíveis de maneira sistemática na literatura. Recentemente, foi anunciada a obtenção da perovskita  $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ , que tem um desempenho comparável ao compósito YSZ-NiO e é estável nas condições de operação de uma célula a combustível [26]. Este óxido apresenta boa compatibilidade de coeficiente de expansão térmica com a YSZ, boa

estabilidade em ciclo de oxidação/redução e boa atividade catalítica para a oxidação direta de hidrocarbonetos [26].

### ***Cátodo***

O cátodo de uma célula a combustível é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução.

Como os demais materiais utilizados em células a combustível de óxido sólido, os cátodos devem obedecer alguns critérios gerais:

- baixo custo e facilidade de fabricação
- diferenças mínimas entre os coeficientes de expansão térmica dos diversos componentes da célula
- estabilidade de fase e microestrutura durante a operação da célula
- estabilidade química
- compatibilidade com os outros componentes da célula, com os quais mantém contato, durante a sua fabricação e operação
- alta condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica
- microestrutura porosa, durante toda a operação da célula
- alta atividade catalítica para reduzir o oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes.

Os materiais, perovskitas do tipo  $ABO_3$ , mais utilizados como cátodos em células a combustível de óxido sólido são as cerâmicas à base de manganita de lantânio ( $LaMnO_3$ ) com substituições dos íons dos sítios A por Sr. Este material preenche a maior parte dos requisitos para sua utilização como catodos de células a combustível cerâmicas operando em temperaturas próximas de 1000 °C. A condutividade iônica dos materiais à base de  $LaMnO_3$  é significativamente menor do que a condutividade iônica dos eletrólitos de zircônia-íttria, porém a condutividade iônica aumenta significativamente pela substituição do Mn por Co. Os coeficientes de difusão dos íons oxigênio nas cobaltitas de lantânio podem chegar a ser de 4 a 6 ordens de grandeza

maiores quando comparados com os das manganitas de lantânio com dopagens similares [32].

A área de superfície específica, o tamanho e distribuição de poros, e a adesão à superfície do eletrólito são parâmetros importantes para se obter boas taxas de redução de oxigênio na interface catodo/ eletrólito. No entanto, os pós de partida e o processamento cerâmico dos eletrodos influenciam substancialmente o desempenho final. Os métodos mais comuns de preparação de pós cerâmicos para o uso como cátodos em células a combustível de óxido sólido são: spray pirólise [33], sol-gel [34], co-precipitação [35], e síntese por combustão [36]. As principais técnicas de deposição do cátodo compreendem, dependendo do projeto da célula, as técnicas de: CVD [37], PVD [38], *sputtering* [39], *tapecasting* [40], *screen printing* [41] e *dip coating* [42].

### ***Eletrólito***

Para se projetar células a combustível com eletrólito óxido sólido deve-se basear no conceito de um eletrólito condutor de íons oxigênio através do qual os íons  $O^{2-}$  migram do cátodo até o ânodo, onde os íons oxigênio reagem com o combustível ( $H_2$ , CO, etc.) gerando uma corrente elétrica.

Os materiais que têm sido mais estudados para fins de utilização em células a combustível de óxido sólido são: a zircônia estabilizada com ítria, a céria dopada com gadolínia, e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio. As células a combustível de óxido sólido podem, em princípio, operar em uma ampla faixa de temperatura, entre 500 °C e 1000 °C. Desta forma, podem ser divididas em dois tipos: operacionais a temperaturas altas (> 750 °C) e a temperaturas intermediárias (500 °C a 750°C). A aplicação específica da célula, o tipo de combustível, e as propriedades dos eletrólitos sólidos disponíveis determinam a temperatura de operação. E, portanto, as perdas ôhmicas associadas ao eletrólito são determinantes no desempenho da célula, com o objetivo de reduzir a temperatura de funcionamento da SOFC, visando a utilização de ligas de aço mais convencionais como interconectores a temperaturas em torno de 700 °C [21, 43, 44], são necessários eletrólitos com elevada condutividade iônica de oxigênio em baixas temperaturas.

A zircônia estabilizada com ítria é até o momento o eletrólito sólido mais utilizado para aplicação em SOFC de alta temperatura. Há muitos anos, o óxido de

zircônio é conhecido como um condutor de íons de oxigênio. Em 1900, Kiukkola e Wagner determinaram a natureza eletrolítica da zircônia, usando-a como concentrador de oxigênio em uma célula de medidas termodinâmicas. A condução dos íons oxigênio foi comprovada mais tarde, através da difusão em medidas de condutividade [45]. Devido a sua baixa condutividade eletrônica, esse tipo de material é especialmente utilizado como sensor de oxigênio e como eletrólito de célula a combustível de alta temperatura [45]. A maior dificuldade para o emprego desse óxido é obtê-lo cristalograficamente homogêneo, devido a sua tendência ao polimorfismo. As propriedades ópticas da zircônia bem como o seu índice de refração dependem da estrutura cristalina, da microestrutura e da estequiometria. Essa pouca homogeneidade do filme produz poros resultando em propriedades ópticas pobres [46].

O óxido de zircônio pode apresentar-se em função da temperatura, sob três estruturas cristalinas distintas: monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ , estável até 1170°C) [45], tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ , estável entre 1170°C e 2370°C) [35] e cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ , acima de 2370°C até a fusão) [47].

A presença da fase tetragonal em temperaturas inferiores a 1170°C é possível quando à zircônia é adicionado algum dopante como MgO, CaO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ou óxido de terras-raras. A ocorrência dessa fase metaestável foi explicada pela energia de superfície e semelhanças entre o tamanho de íon zircônio e o do utilizado na estabilização [48]. A fase tetragonal da zircônia ( $t\text{-ZrO}_2$ ) é usada em várias aplicações tecnológicas como, por exemplo, revestimento óptico, barreiras térmicas, e como sensor de oxigênio [49]. No entanto, essas e outras aplicações dependem da transformação da fase tetragonal para monoclinica que causa danos irreversíveis para o material devido à expansão do volume de 4,5% [50,51].

O óxido de ítrio, também conhecido como ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), é o dopante mais comum usado para estabilizar a fase cúbica ou tetragonal da zircônia a temperatura ambiente. Quando se adiciona 3% de ítria na zircônia, estabiliza-se a fase tetragonal. Com 7% desse dopante, tem-se 95% da fase cúbica e 5% da fase tetragonal [52].

A formação de solução sólida zircônia-ítria tem dupla função: estabiliza a estrutura cristalina cúbica tipo fluorita e forma vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de ítria; essas vacâncias são responsáveis pela alta condutividade iônica. A zircônia estabilizada com ítria tem uma condutividade iônica adequada a



temperaturas acima de 800 °C, desde que membranas finas (espessura menor que 20 µm) e densas possam ser fabricadas. Essas membranas devem ser livres de impurezas. A zircônia estabilizada é quimicamente inerte aos gases reagentes e à maioria dos materiais de eletrodos. A exceção é para catodos que contenham La; nesse caso, há possibilidade de formação da fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  com estrutura pirocloro na interface entre eletrólito e eletrodo. Esta fase apresenta menor condutividade iônica que a zircônia estabilizada e produz um bloqueio à migração de íons  $\text{O}_2$  através da interface. Em termos gerais, a zircônia estabilizada com ítria é o eletrólito sólido mais desenvolvido para a fabricação de células a combustível de alta temperatura, comercialmente viáveis.

Outras cerâmicas à base de zircônia também apresentam elevados valores de condutividade iônica ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). Destas soluções sólidas, a zircônia estabilizada com escândio ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) tem o valor mais elevado de condutividade iônica, apesar de apresentar redução na condutividade iônica a altas temperaturas. O seu alto valor de condutividade iônica pode contribuir para que este material seja utilizado em temperaturas intermediárias, nas quais não ocorre degradação significativa da condutividade iônica. Os principais fatores limitantes, neste caso, são a pureza e a disponibilidade do óxido de escândio [53].

No caso dos eletrólitos à base de óxido de bismuto, a fase de alta temperatura  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  apresenta os maiores valores de condutividade iônica conhecidos até o momento (2,3  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 800 °C). Entretanto, esta fase é estável num intervalo de temperatura muito pequeno, entre 730 °C e sua temperatura de fusão a 804 °C [54]. Os eletrólitos sólidos à base de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  também apresentam redução na atmosfera do anodo de uma célula a combustível de óxido sólido. De forma geral, o conjunto de problemas com o uso deste tipo de eletrólito sólido tem desestimulado sua aplicação nestas células.

Além da zircônia-escândio e das cerâmicas à base de bismuto, óxidos condutores iônicos à base de cério, principalmente a céria gadolínica (CGO), apresentam condutividade iônica muito superior à da zircônia estabilizada com ítria. As cerâmicas à base de cério, contudo, se tornam condutores mistos no lado do anodo a baixas pressões de oxigênio, resultando em curto-circuito interno da célula [55]. Portanto, ocorre um decréscimo na voltagem de circuito aberto e utilização adicional de combustível e, conseqüentemente, uma diminuição da eficiência do sistema. A 500 °C a condutividade eletrônica é desprezível e esta talvez seja a temperatura ideal de operação de uma célula

a combustível utilizando cerâmicas à base de céria como eletrólito. Os principais dopantes, isto é, aqueles que possibilitam maiores valores de condutividade iônica para a céria, são  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [56],  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [55] e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [57], nesta ordem.

Mais recentemente, uma família de condutores com estrutura cúbica perovskita deficiente de oxigênio, com base no galato de lantânio ( $\text{LaGaO}_3$ ), tem sido apontada como potencial candidato para material de eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido [58]. Nestas cerâmicas, La pode ser parcialmente substituído por Sr, Ca, Ba, Sm ou Nd, enquanto que Ga pode também ser parcialmente substituído por Mg, In, Al ou Zn. Composições contendo substituições de Sr por La (entre 10 e 20%) e Mg pelo Ga (entre 10 e 20%) apresentam elevada condutividade iônica, tanto em atmosfera oxidante quanto redutora, além de coeficientes de expansão térmica comparáveis aos de outros componentes da célula. Este tipo de perovskita não absorve água e não apresenta problemas de envelhecimento térmico até 140 h numa temperatura de operação de 750 °C [58]. Entretanto, estas cerâmicas são instáveis no lado do combustível. Em atmosferas redutoras foi observada a perda de Ga tanto no galato de lantânio puro quanto no dopado.

A fim de conseguir a diminuição da temperatura de operação da célula, sem prejudicar a eficiência na condução iônica do oxigênio, tendo em vista as limitações encontradas no uso de outros tipos de cerâmicas condutoras, que não a zircônia estabilizada com ítria, é possível manter a condutividade iônica da zircônia, mesmo em temperaturas mais baixas, diminuindo a espessura do eletrólito a fim de compensar o aumento das perdas ôhmicas [59]. Outras vantagens das células a combustível com eletrólitos finos são a redução dos custos dos materiais e da melhoria das características das células [43]. Com isso, a zircônia estabilizada com ítria ainda é um material com grandes perspectivas na aplicação como eletrólito de células a combustível tipo óxido sólido, e as pesquisas direcionadas a este tipo de material estão cada vez mais voltadas a melhorar suas características, para poder adaptá-lo às necessidades atuais de aplicação.

### **3.3. Zircônia e zircônia estabilizada com ítria**

#### **3.3.1. Propriedades e aplicações da zircônia**

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é um material cerâmico que tem sido extensivamente estudado por apresentar interessantes propriedades com grande aplicabilidade industrial. Podemos dividir estas propriedades em quatro grandes grupos:

- i. propriedades mecânicas: alta dureza e resistência termomecânica;
- ii. propriedades elétricas: condutividade iônica à altas temperaturas;
- iii. propriedades térmicas: alto coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade térmica;
- iv. propriedades ópticas: alto índice de refração e luminescência;

Dentro destes aspectos a zircônia tem sido aplicada em diversas finalidades:

#### ***Camadas de proteção***

Filmes de zircônia podem ser utilizados como revestimentos de metais que operam em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos, para proteção contra oxidação e corrosão. Além disso, a zircônia tem a função de barreira térmica em virtude de sua baixa condutividade térmica [60, 61].

#### ***Dispositivos eletrônicos***

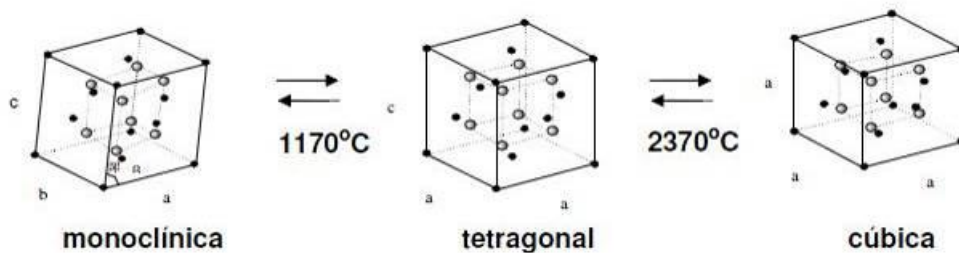
Devido à condutividade iônica, tem sido largamente utilizada na confecção de sensores de oxigênio, células a combustível e separadores de oxigênio [62, 63].

#### ***Aplicações ópticas***

Tem sido amplamente estudada na forma de filmes finos por ser um material que possui alto índice de refração e baixa absorção na região entre o UV e o IR e apresentar excepcional dureza, mesmo disposto em finas camadas. Possui aplicação como camada protetora em espelhos metalizados e lentes acrílicas, confecção de espelhos dielétricos e espelhos para laser UV [64,65].

### 3.3.2. Estrutura da zircônia

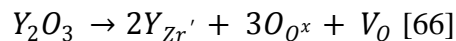
A zircônia pura apresenta três diferentes fases cristalinas: monoclinica (ambiente à 1170 °C); tetragonal (1170 °C à 2370 °C); cúbica (2370 °C à 2680 °C) [47]. A Figura 3 mostra uma representação esquemática das transformações de estruturas cristalinas da zircônia. No entanto, a adição de óxidos metálicos à estrutura da zircônia permite a estabilização das fases tetragonal e cúbica à temperatura ambiente, dentre estes óxidos, os mais comumente usados são  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  e  $CeO$ .



**Figura 3.** Representação esquemática das estruturas cristalinas da zircônia. [adaptado de 47]

### 3.3.3. Dopagens e condução iônica na zircônia

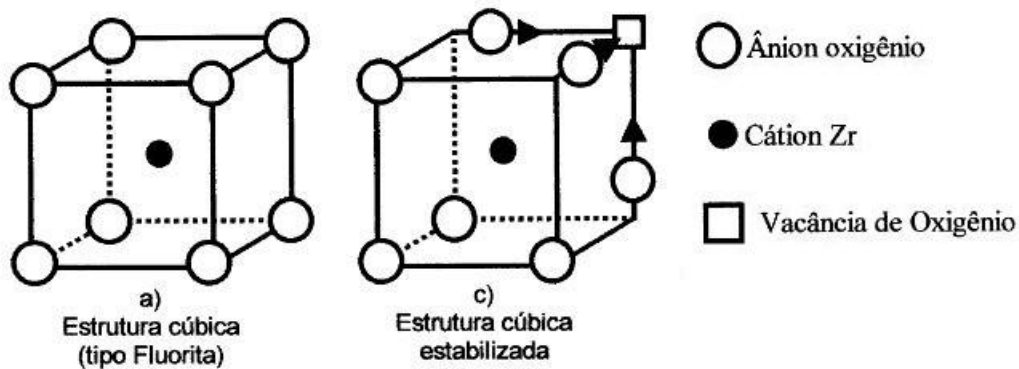
A zircônia estabilizada com  $Y_2O_3$  (YSZ) é o sistema mais estudado, por apresentar excelentes propriedades mecânicas e eletrônicas. A estabilização com o óxido de ítrio resulta na introdução substitucional do íon  $Y^{3+}$  no sítio de um íon  $Zr^{4+}$ , e deve-se notar que a substituição de cada dois íons tetravalentes de Zr por dois íons trivalentes de Y gera uma deficiência de duas cargas positivas na rede cristalina, estas, por sua vez, acarretam a formação de uma vacância de oxigênio. Segundo a notação de Keöger-Vink, a incorporação da ítria na rede da zircônia pode ser descrita por uma reação de defeitos e é descrita como:



Quando a dopagem se faz com  $Y_2O_3$ , uma concentração acima de 8 mol% leva à zircônia cúbica, com 3 mol% à zircônia tetragonal e para valores entre estes extremos obtém-se uma mistura de fases, estável até a temperatura ambiente conhecida como PSZ (Partially Stabilized Zirconia) [67].

Estudos mais detalhados da estrutura da zircônia mostram que a estabilidade de fase é devida ao deslocamento dos oxigênios de suas posições causando uma grande distorção na estrutura, como mostrado na Figura 4. A instabilidade da zircônia é devida

ao pequeno raio iônico do  $Zr^{4+}$  (0,84 Å) que não permite que este seja octocoordenado, que é necessário para a estrutura do tipo fluorita. Distorções Zr-O e Zr-Zr ocorrem com a estabilização das fases da zircônia em relação à estrutura do tipo fluorita ideal, e estas distorções fornecem energia para a estrutura se manter estável à temperatura ambiente [68].

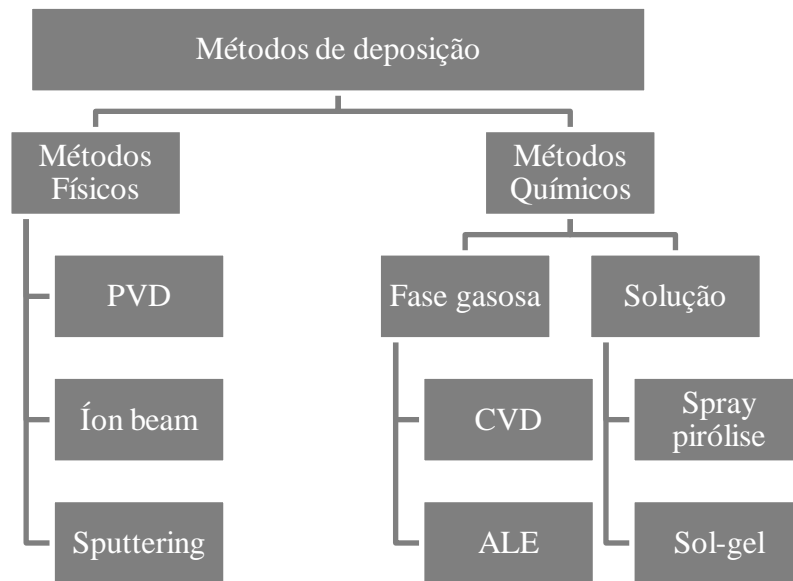


**Figura 4.** Distorção causada na estrutura tipo fluorita da zircônia [adaptado de 68]

Além, da ítria, outros óxidos podem ser incorporados como dopantes na estrutura da zircônia, não só visando promover a estabilização de fases específicas, mas também para conferir modificações em certas propriedades e características da zircônia. O uso de  $TiO_2$  como dopante da zircônia resulta em cerâmicas que apresentam condutividade protônica, por exemplo [69]. Em outros casos, dopagens com  $B_2O_3$  permitem uma redução na temperatura de sinterização da zircônia [69], efeito semelhante pode ser obtido através da dopagem com  $Fe_2O_3$  e  $La_2O_3$  [70].

### 3.4. Processos empregados para a obtenção de componentes para SOFC

Os métodos empregados na deposição de filmes finos de óxidos podem ser divididos em dois grandes grupos, baseados na natureza dos processos de deposição. Os métodos físicos de deposição: physical vapour deposition (PVD) [71], íon beam [72] e sputtering [73]. Os métodos químicos de deposição, que podem ser subdivididos quanto à natureza do precursor em fase gasosa e solução. Os métodos em fase gasosa: chemical vapour deposition (CVD) [74] e atomic layer epitaxy (ALE) [75]. Os métodos em solução: spray pyrolysis [76], sol-gel [77]. A Figura 5 representa esquematicamente os métodos empregados na deposição de filmes finos de óxidos.



**Figura 5.** Diagrama esquemático dos métodos de obtenção de filmes finos de óxidos.

Alguns processos apresentam vantagens em relação a outros em certas características, e desvantagens em outras, a escolha do método de obtenção do filme cerâmico deve ser feita com base nestas características, a Tabela 1 apresenta as vantagens e desvantagens associadas a cada método de obtenção.

**Tabela 1.** Vantagens e desvantagens de diferentes técnicas de deposição

<i>Método de obtenção</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Sol-gel	Simple, Aplicável para revestimentos cerâmicos	Fina, revestimentos não uniforme
CVD	Aplicável para revestimentos cerâmicos	Fina, não uniforme, alto custo
Spray pirólise	Simple, Aplicável para revestimentos cerâmicos  Baixo custo	Excesso de variáveis experimentais
Revestimento “slurry”	Simple	Não uniforme, revestimento poroso
PLD	Aplicável para revestimentos cerâmicos	Alto custo, depende do foco
Screen printing	Simple	Não uniforme, revestimento poroso
Eletrodeposição	Simple, aplicável para formas complexas	Difícil deposição para Mn, interdifusão com substrato durante a oxidação
LAFAD	Aplicável para revestimentos cerâmicos	Alto custo, depende do foco
Deposição anódica	Simple, aplicável para formas complexas	Limite de espessura do revestimento, ruim adesão

### 3.4.1. Spray Pirólise

A técnica de spray pirólise pode ser usada tanto na obtenção de filmes de óxidos, densos ou porosos, quanto na produção de revestimentos cerâmicos e pós. Em comparação com outras técnicas de deposição, a spray pirólise é um método de simples controle operacional e relativamente alto custo-benefício, especialmente no que diz respeito ao custo de implementação do sistema. Além disso, deposições em multicamadas podem ser facilmente obtidas através desta versátil técnica. Spray pirólise tem

sido muito utilizada nas últimas décadas na indústria do vidro [78] e na produção de células solares [79].

Um setup típico de spray pirólise consiste de um atomizador, a solução precursora, o substrato aquecido e um controlador de temperatura. Três tipos de atomizadores são normalmente utilizados na spray pirólise: ar comprimido (a solução é exposta a um feixe de ar) [80]; ultrassom (comprimentos de onda curtos são produzidos por frequências ultra-sônicas, gerando uma atomização bastante refinada) [81]; eletrostático (a solução é exposta a um alto campo elétrico) [82].

### *Aplicação para produção de pós*

Muitos estudos têm sido desenvolvidos no uso de spray pirólise na produção de pós de materiais cerâmicos, em virtude do método propiciar pós com elevada pureza, não aglomerados, com partículas de tamanho nanométrico e homogeneidade na composição química.

Durante a deposição a solução é pulverizada em pequenas gotículas que são arrastadas por um fluxo de gás até um reator, onde ocorre a evaporação do solvente e precipitação do precursor, posteriormente as partículas precipitadas decompõem, formando uma partícula micro porosa. Estas partículas são, então, sinterizadas em um forno. Esta tecnologia foi recentemente revisada por Pratsinis [83].

Messing et al. analisaram a técnica de spray pirólise em termos dos parâmetros do processo visando controlar a formação dos pós [84]. Seus resultados mostram a possibilidade de obtenção de pós com morfologias variando desde sólidos, porosos ou até mesmo fibrosos, e concluíram que os parâmetros experimentais podem influenciar fortemente na morfologia das partículas formadas.

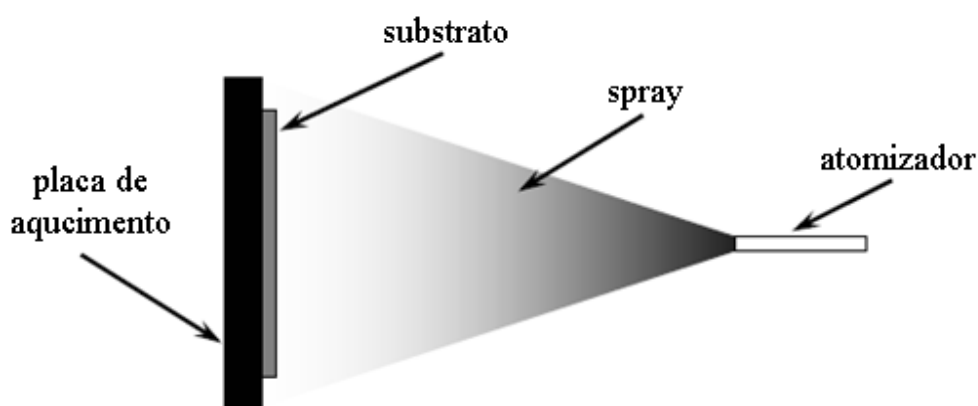
Partículas esféricas com dimensões micrométricas de zircônia estabilizada com 2% ítria (YSZ) foram preparadas utilizando spray pirólise [85]. Yuan et al. obtiveram pós de YSZ com uma distribuição uniforme de tamanho de partícula, através de spray pirólise com atomizador ultra-sônico [86]. Zhang et al. demonstraram que um critério muito importante na síntese de partículas esféricas, sólidas e homogêneas é que os sais precipitados não sofram deformações plásticas ou fusão durante o aquecimento, isto acarretaria a formação de placas [87].



### ***Aplicação para produção de filmes finos***

Filmes preparados por spray pirólise têm sido usados em vários dispositivos, a saber, células solares, sensores, revestimentos anti-reflexo, barreiras térmicas, células a combustível tipo óxido sólido entre outras.

A deposição de filmes finos através de spray pirólise envolve aspergir uma solução de sal metálico sobre um substrato aquecido, como mostra a Figura 6. As gotículas de solução atingem a superfície do substrato, onde ocorre a evaporação do solvente e a decomposição do sal metálico, formando um filme, a estrutura e a espessura do filme dependem do volume de solução aspergida e da temperatura do substrato. Conseqüentemente o filme formado é normalmente um sal metálico que é convertido em óxido no substrato aquecido.



**Figura 6.** Representação esquemática do sistema de spray pirólise [88].

### ***Modelo de formação de filmes finos via spray pirólise***

Muitos processos ocorrem seqüencialmente ou simultaneamente durante a formação de um filme fino através de spray pirólise, dentre eles, pode-se citar a natureza da solução precursora utilizada, a atomização da solução, o transporte e evaporação das gotas de solução, o espalhamento sobre o substrato, a evaporação do solvente e por fim a secagem e decomposição do sal precursor. Entender estes processos ajuda a melhorar a qualidade dos filmes obtidos, facilitando a produção em escala e a reprodutibilidade do processo.

### *Solução precursora*

O parâmetro inicial na preparação de um filme com certas características desejadas, através da técnica de spray pirólise, é a definição da solução precursora a ser utilizada. Esta solução deve fornecer os íons necessários à formação do filme desejado, ser composta de um solvente adequado em relação a taxa de evaporação, propiciando um resultado final satisfatório, além de manter-se estável nas condições do ensaio.

Como observado acima, dois parâmetros são sumamente importantes na definição da solução precursora, o tipo de sal e o solvente utilizados.

#### *Tipo de sal*

Uma grande vantagem das soluções utilizadas em spray pirólise é a possibilidade de utilizar uma vasta gama de sais precursores, desde que atendam aos requisitos de serem solúveis em água e/ou solventes alcoólicos e que se decomponham a um óxido na temperatura de deposição. Usualmente são utilizados cloretos, nitratos ou sais orgânicos como precursores.

Os cloretos são bastante vantajosos por possuírem alta solubilidade em etanol e baixo custo, no entanto são extremamente agressivos, em especial o cloreto de zircônio, e podem causar desgastes corrosivos no equipamento de deposição. Além disso, a adsorção de íons cloretos no filme depositado pode acarretar modificação das propriedades do filme [88].

O uso de nitratos em substituição aos cloretos mostra-se, inicialmente interessante, visto que o fator de corrosividade da solução é bruscamente reduzido mantendo-se o baixo custo dos reagentes, no entanto misturas de nitratos são sensivelmente menos solúveis que cloretos, tornando um problema a obtenção de soluções mais concentradas, as quais são muitas vezes desejadas.

Em vista a sanar estes problemas pode-se fazer uso de sais orgânicos, os quais possuem excelente solubilidade em soluções alcoólicas, acompanhadas de baixa agressividade, no entanto, os custos destes reagentes são bastante elevados em comparação aos anteriores. Visando a obtenção de uma solução que atenda aos requisitos necessários, sem elevar demasiadamente os custos de produção, é possível utilizar diferentes tipos de sais precursores, como exemplo pode-se utilizar um sal

orgânico e um cloreto, balanceando assim a reação para obter um estado ótimo, onde a agressividade e os custos são minimizados e a solubilidade é a maior possível [88].

#### *Tipo de solvente*

A escolha de um solvente adequado é sumamente importante na definição da solução precursora. Comumente utilizam-se soluções alcoólicas de solventes orgânicos, visando a solubilização dos sais precursores, através do componente alcoólico da solução e a melhoria de certas propriedades com o componente orgânico. Dentre estas propriedades destacam-se o ponto de ebulição e a viscosidade, determinando assim a taxa de deposição e evaporação do solvente [89].

#### ***Atomização da solução precursora***

Atomizadores a ar comprimido, ultra-sônico ou eletrostático são comumente usados em spray pirólise. Numerosos estudos foram desenvolvidos no âmbito da atomização de soluções líquidas. Rizkalla e Lefebvre analisaram a influência das propriedades do líquido nas características do spray formado com atomizador a ar comprimido [90]. Lampkin apresentou resultados a respeito do uso de atomizador a ar comprimido em um set-up de spray pirólise [91]. Recentemente a teoria do atomizador ultra-sônico foi publicada por Rajan [92]. Ganan-Calvo et al. estudaram a atomização eletrostática de líquidos e publicaram um modelo teórico do tamanho e transporte das gotículas de solução [93].

Grace e Marijnissen publicaram uma revisão sobre a formação do spray no atomizador e concluíram que dependendo dos parâmetros do spray, diferentes modos de aspersão podem ser obtidos, resultando em distribuições de tamanho de gota bastante diferentes [94]. Mais tarde, Cloupeau et al. propuseram uma classificação destes diferentes modos [95].

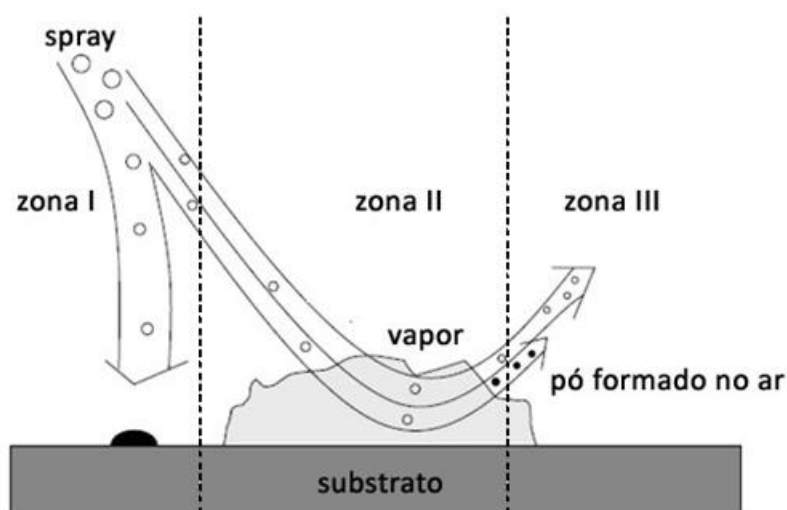
#### ***Transporte do aerossol***

No aerossol, as gotas de solução são transportadas e eventualmente evaporam. As forças envolvidas sejam elas gravitacionais, elétricas, termoforéticas ou Stokes, têm influência determinante na trajetória das gotas e conseqüentemente na evaporação das mesmas, portanto devem ser levadas em conta no modelamento do crescimento de filmes.

Quando se deseja a formação de filmes densos, é importante que a maior quantidade possível de gotas chegue ao substrato sem a formação de partículas ao longo do caminho. Sears et al. investigaram este mecanismo de crescimento de filmes de SnO<sub>2</sub> [96]. No caso de haver evaporação excessivamente rápida do solvente ao longo do caminho, o tamanho das gotas diminui e ocorre a precipitação do sal precursor nas bordas da gota, acarretando a deposição de precipitados na superfície do substrato. Este fenômeno é extremamente deletério na obtenção de filmes densos e homogêneos, visto que as partículas formadas no caminho atomizador – substrato agregam-se a superfície do substrato, formando uma crosta porosa [88].

Por outro lado, se as gotas forem aspergidas contra o substrato com força suficientemente alta para que possam espalhar-se levemente na superfície e mantenham uma taxa de evaporação equivalente a taxa de precipitação do soluto, os precipitados formados nucleia e agregam-se de forma homogênea, originando um filme denso e contínuo [97].

Um modelo das possíveis situações de transporte do aerossol, a partir do atomizador, em direção ao substrato aquecido pode ser observado na Figura 7, que representa a aspersão de uma gota com tamanho excessivamente grande, a qual tem uma taxa de evaporação do solvente muito lenta e acarreta a formação de um precipitado quebradiço (zona I). O segundo caso, em que as gotas tem tamanho e força de aspersão adequados, onde ocorre a formação de precipitados agregados de forma homogênea (zona II) e finalmente as gotas muito pequenas e com força insuficiente para atingir o substrato, onde ocorre a formação de partículas antes de atingir o substrato (zona III).

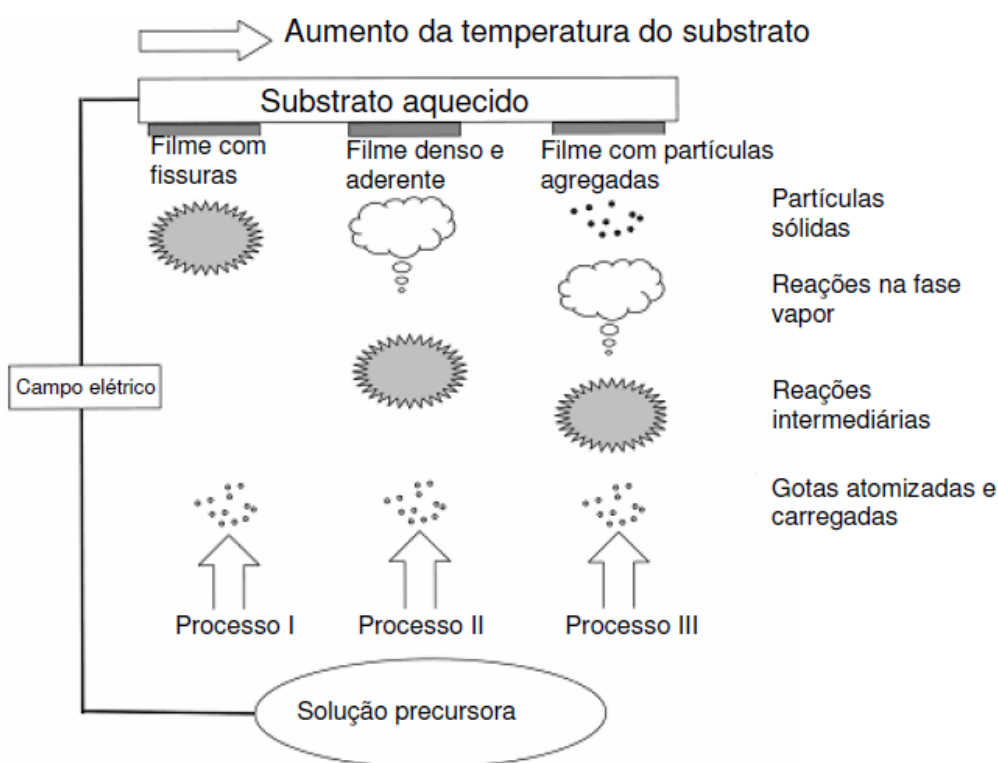


**Figura 7.** Modelo de transporte do aerossol [88].

### *Evaporação do solvente*

A evaporação do solvente é um parâmetro determinante na obtenção de um filme com as características desejadas, pois diferentes taxas de evaporação do solvente acarretam a formação de filmes com características bastante distintas, desde filmes extremamente quebradiços, até filmes densos e homogêneos. Visando adequar a taxa de evaporação do solvente é interessante conhecer os parâmetros que a influenciam.

A Figura 8 sugere uma forte influência dos parâmetros de deposição para que o filme que está sendo depositado seja denso ou poroso. Se as reações intermediárias ocorrerem a certa distância do substrato, esse filme será poroso e com algumas rachaduras. Se essas mesmas reações ocorrerem perto do substrato, mas não o tocando, esse filme será denso. Numa terceira situação, se essas reações intermediárias ocorrerem muito antes de tocar o substrato, formará um filme pulverulento.



**Figura 8.** Diagrama esquemático dos tipos de filmes formados em diferentes condições em spray-pirólise por deposição eletrostática [adaptado de 98].

### *Vazão da solução precursora*

A vazão da solução precursora tem um efeito pouco drástico na morfologia dos filmes, em comparação com outros parâmetros, no entanto valores extremos, tanto altos

quanto baixos demais podem acarretar a formação de filmes quebradiços. A utilização de uma faixa de vazão média é suficiente para neutralizar sua influência na morfologia dos filmes [99].

Por outro lado, a vazão da solução precursora influencia enormemente a taxa de deposição, já que define a quantidade de solução aspergida em determinado tempo. Tempos muito elevados de deposição não são interessantes para aplicação em processos de transferência tecnológica, no entanto, a diminuição do tempo de deposição, através do aumento da vazão não pode ser tão drástica a ponto de exceder o limite máximo de vazão necessário à neutralização dos efeitos na morfologia do filme [100].

#### *Distância do atomizador*

A distância entre o atomizador e o substrato determina a área recoberta pelo filme. Distâncias muito reduzidas entre o atomizador e o substrato geram uma área recoberta muito pequena, ao passo que distâncias muito elevadas geram uma área recoberta bastante grande. Deve-se observar não só o fator da área recoberta na escolha da distância entre o atomizador e o substrato, mas também a quantidade de solução nesta determinada área. Considerando uma vazão constante, ou seja, uma quantidade de solução fixa é aspergida em certo tempo sobre uma área, o tamanho desta área vai influenciar no tempo de evaporação do solvente. Áreas muito pequenas de deposição (atomizador muito próximo do substrato) geram acúmulo de solução na superfície do substrato, dificultando a evaporação do solvente. Por outro lado, áreas muito grandes de deposição (atomizador muito distante do substrato) dificultam o espalhamento adequado da solução sobre o substrato, por um lado por haver pouca solução em relação à área a ser recoberta e por outro lado pela força necessária às gotículas para atingirem o substrato, força esta muitas vezes não alcançada nas condições de ensaio.

Isso nos leva a definir, da mesma forma que a vazão, uma distância média entre o atomizador e o substrato, com o intuito de obter uma área de deposição de tamanho satisfatório, bem como uma relação entre a quantidade de solução e a área que atenda aos requisitos de evaporação do solvente.

#### *Temperatura do substrato*

Pode-se considerar a temperatura do substrato o fator mais determinante na taxa de evaporação do solvente, a ela está diretamente ligado o tempo que o solvente leva

para se espalhar sobre a superfície do substrato, bem como a velocidade com a qual ele evapora após se espalhar. Além disso, a temperatura do substrato deve ser suficientemente alta para que ocorram as reações de decomposição dos sais presentes na solução, visando à formação do óxido final desejado.

Sabe-se que temperaturas muito baixas do substrato permitem um excelente espalhamento da solução, no entanto, a camada de filme que se forma está muito rica em solvente, que demora a evaporar, após cessar a aspersão da solução, o filme ainda encontra-se úmido e o aumento local da temperatura faz com que o solvente evapore, contribuindo para a formação de tensões no filme, pois uma grande mudança no volume é esperada, no entanto, a grande adesão entre o filme e o substrato evita a contração livre do filme, promovendo a formação de fissuras [101].

Contudo, o aumento da temperatura do substrato não pode ser elevado a ponto de reduzir muito o tempo de evaporação do solvente, temperaturas muito elevadas ocasionam a evaporação do solvente muito rapidamente quando a solução toca o substrato, inibindo o espalhamento da mesma e conseqüentemente formando particulados grosseiros na superfície do substrato. Em casos onde a temperatura é excessivamente elevada as gotículas de solução nem mesmo chegam a tocar o substrato, todo o solvente é evaporado no caminho entre o atomizador e a superfície, depositando apenas partículas sobre o substrato [102].

Novamente a escolha de uma temperatura intermediária se faz necessária para a obtenção de um filme com as características desejadas, está temperatura deve adequar-se ao solvente utilizado, para que seja suficientemente alta a ponto de evaporar o solvente após um leve espalhamento da solução sobre o substrato.

### ***Decomposição do sal precursor***

Após o espalhamento das gotas na superfície do substrato, o solvente evapora e os sais precipitam a partir da solução, seguindo de sua fusão e decomposição. Poucos estudos podem ser encontrados na literatura sobre a decomposição de sais orgânicos de zircônio, no entanto um modelo similar auxilia na interpretação da decomposição do sal orgânico de zircônio. Stryckmans et al. estudaram a decomposição do acetilacetato de magnésio, observando a fusão do sal e a posterior dissociação em um resíduo orgânico gasoso ( $\beta$ -diketone ( $C_5H_7O_2$ )) e um composto líquido contendo magnésio

((MgC<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)), este composto lentamente se degrada para a formação do óxido de magnésio (MgO) e resíduos orgânicos voláteis [103].

Acredita-se que a decomposição do acetilacetonato de zircônio segue o mesmo o mecanismo de decomposição do acetilacetonato de magnésio, fundindo inicialmente o sal, formando um resíduo orgânico gasoso e um composto líquido contendo zircônio, este por sua vez se degrada para a formação da zircônia, durante o processo de formação ocorrem as reações do cloreto de ítrio, formando um óxido de ítrio incorporado a matriz do óxido de zircônio.



## 4. METODOLOGIA

A metodologia do trabalho seguiu duas linhas principais, a elaboração e a caracterização da zircônia estabilizada com ítria.

Também foram produzidos pós de YSZ com o intuito de obter material para a caracterização microestrutural da zircônia estabilizada com ítria obtida, tendo em vista que a caracterização de pós é relativamente mais simples que a caracterização dos filmes.

### 4.1. Elaboração

#### 4.1.1. Solução precursora

##### *Materiais*

Os reagentes utilizados na preparação da solução precursora, bem como suas propriedades e funções específicas dentro do processo de obtenção, tanto de pós quanto de filmes estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Reagentes utilizados, propriedades e funções específicas.

Reagente	Pureza	Ponto de ebulição [°C]	Fornecedor	Função
acetilacetato de zircônio [Zr(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	98%	-	ALDRICH	precursor
cloro de ítria [YCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O]	99,9%	-	ALDRICH	precursor
etanol [C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	95%	78,4	F-Maia	solvente
propilenoglicol [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	99,5%	188,2	Próton	solvente
2-metóxi 1-propanol [C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ]	99,5%	120,0	ALDRICH	solvente
dietilenoglicol monobutil éter [C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ]	99,2%	230,4	ALDRICH	solvente

Para a preparação da solução precursora foram utilizados sais de zircônio e ítria, dissolvidos em solventes específicos. Como precursor dos íons Zr<sup>4+</sup> foi utilizado o sal

orgânico acetilacetato de zircônio, devido a sua excelente solubilidade em etanol e baixa agressividade, como discutido anteriormente. O sal de ítrio, responsável por prover os íons  $Y^{3+}$ , foi o cloreto de ítrio, o qual, apesar de sua agressividade, está presente em quantidade bastante reduzida na solução, possibilitando seu uso sem causar grave dano ao equipamento.

### ***Métodos***

A solução precursora base foi preparada de acordo com a estequiometria requerida aos filmes  $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ , tendo como concentração dos sais em solução de 0,1 M, dos quais 0,085 M correspondem ao precursor de zircônio e 0,0015 M ao precursor de ítrio. Para tanto as quantidades correspondentes de acetilacetato de zircônio e cloreto de ítrio foram pesadas e posteriormente dissolvidas em etanol. A quantidade de etanol utilizada na dissolução dos sais foi correspondente a 50 % do volume total de solvente.

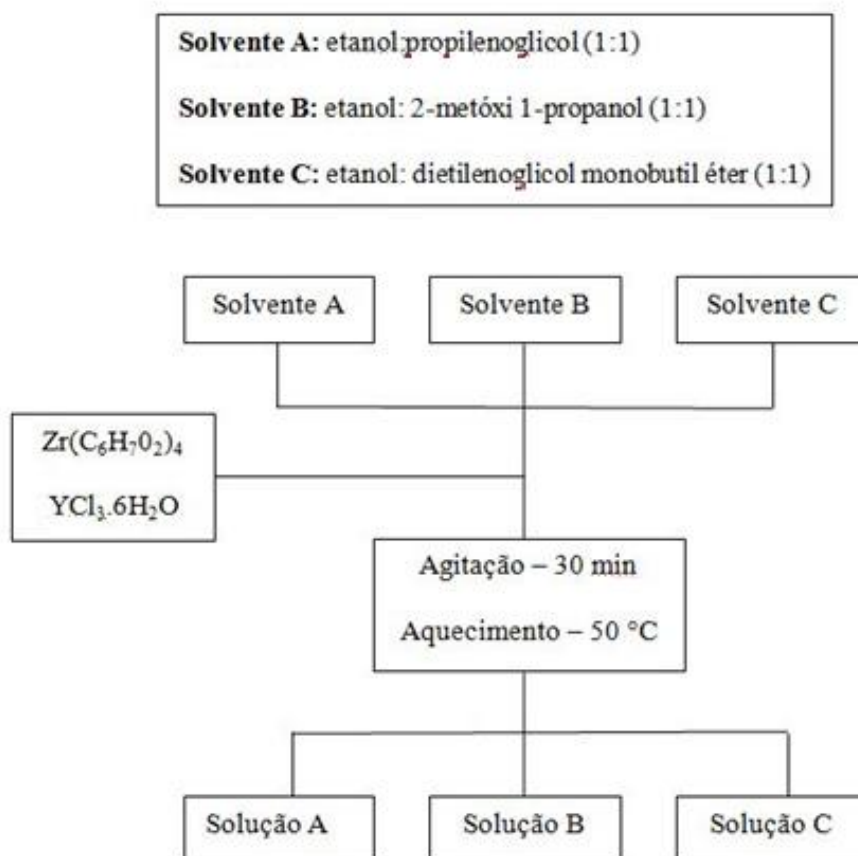
Foram estudados três sistemas, em cada um deles foi adicionado um solvente diferente à solução precursora base, de modo a obter três soluções precursoras distintas, denominadas A, B e C, tendo como solvente uma mistura de etanol (já adicionado à solução base) e um solvente orgânico, na proporção de 1:1, como segue na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição das soluções precursoras.

<b>Solução</b>	<b>Solvente</b>	
A	50 % etanol	50 % propilenoglicol
B	50 % etanol	50 % 2-metóxi 1-propanol
C	50 % etanol	50 % dietilenoglicol monobutil éter

Após a preparação, as soluções precursoras foram mantidas sob agitação por 30 minutos e posterior aquecimento a 50°C em um agitador magnético com aquecimento (Fisaton), visando à completa dissolução dos sais e a diminuição da perda térmica do substrato.

A Figura 9 mostra um fluxograma da preparação das soluções precursoras.



**Figura 9.** Fluxograma da preparação das soluções precursoras.

#### 4.1.2. Produção de filmes

##### *Materiais*

Os substratos utilizados na produção de filmes foram pastilhas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio (LSM), com 8 mm de diâmetro e 0,93 mm de espessura. As pastilhas foram produzidas a partir de pós de LSM produzidos pela técnica de síntese por combustão, no LABIOMAT/PPGEM/UFRGS. Estes pós foram prensados em uma prensa hidráulica (Bovenau 10ton) aplicando-se uma pré-carga de 1 ton. e carga de 2 ton. e posteriormente calcinados em forno (Sanchis) com taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de 750 °C durante 3 horas.

Após a calcinação foi medida a porosidade das amostras, utilizando a técnica de Archimedes, resultando em uma porosidade que variou entre 30 e 40 %.

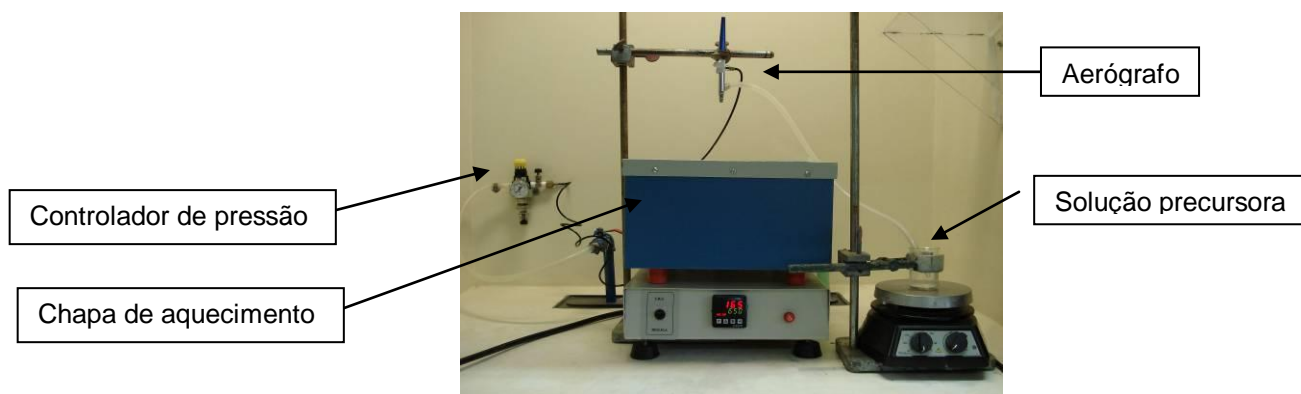
## *Métodos*

Na obtenção de filmes sobre o substrato de LSM optou-se manter constantes algumas das variáveis experimentais, visando um melhor entendimento da influência das demais variáveis, as quais mostraram-se mais importantes na obtenção de filmes com as características desejadas. Os parâmetros mantidos constantes nas sínteses estão discriminados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros operacionais na produção de filmes de YSZ.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Distância	250 mm
Pressão	3 kgf.cm <sup>-2</sup>
Vazão	25 mL.h <sup>-1</sup>

A Figura 10 mostra o sistema empregado pela técnica de spray pirólise, tanto para a produção de pós quanto de filmes contínuos.



**Figura 10.** Sistema empregado para a obtenção de YSZ pela técnica de spray pirólise.

Na produção dos filmes foram estudadas três situações principais, mantendo o setup típico de síntese por spray pirólise:

### *Deposição de filmes em uma camada*

Nas deposições em uma camada, 50 mL de cada solução precursora foram depositados sobre o substrato aquecido de LSM, variando a temperatura do substrato em 280 °C, 350 °C e 450 °C, visando verificar a influência da temperatura na morfologia dos filmes formados.

Após a deposição do filme, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico nas mesmas condições dos pós (taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> e temperatura de 700 °C durante 2 horas), visando a cristalização da fase cúbica da zircônia.

#### ***Deposição de filmes multi-camadas sem tratamento intermediário.***

A partir dos resultados obtidos nas deposições em uma camada foi escolhida a temperatura na qual o filme formado apresentava as melhores características morfológicas. Depositou-se, então, para cada solvente três camadas intermitentes, cada uma com 50 mL de solução e intervalos de 1 hora entre cada camada. Este procedimento visou o completo preenchimento de possíveis poros formados na primeira camada.

Da mesma forma que as deposições em uma camada as amostras foram submetidas ao tratamento térmico após a deposição das três camadas.

#### ***Deposição de filmes multi-camadas com tratamento intermediário.***

Por fim, foram escolhidos os melhores parâmetros de temperatura e solução precursora e iniciou-se o processo de deposição em multi-camadas com tratamento intermediário. Para tanto depositou-se sobre o substrato aquecido 50 mL de solução, seguido do tratamento térmico padrão e repetiu-se este procedimento para três camadas, a deposição de uma camada de filme sobre a camada tratada termicamente visa o completo preenchimento de defeitos provenientes das contrações da zircônia durante o tratamento térmico. Acredita-se que este método refinaria ainda mais a homogeneidade e estanqueidade dos filmes obtidos.

### **4.1.3. Produção de pós**

#### ***Materiais***

Os substratos utilizados na produção de pós foram amostras de aço inoxidável ferrítico AISI 430, com 22,0 mm de diâmetro e 1,22 mm de espessura, cuja composição química está mostrada na Tabela 5. O uso de um substrato denso como o aço inoxidável foi adotado visando facilitar a retirada dos pós após a deposição, para posteriores análises.

**Tabela 5.** Composição química do aço AISI 430 utilizado [%].

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Outros
82,47	0,0178	0,4725	0,2591	0,0362	0,0111	16,29	0,2955	0,140

### *Métodos*

As amostras de aço inoxidável foram lixadas com lixas de SiC com granulometria de #200 - #1000, passando por limpeza e desengraxe em ultra-som com acetona, por 10 minutos.

Foram preparados 300 mL de cada solução precursora (A, B e C), para posterior deposição sobre os substratos, que foram aquecidos em uma placa de aquecimento (Sanchis) até a temperatura de 350 °C, medida com pirômetro a laser (Multi temp). Cada solução foi aspergida sobre o substrato através de um aerógrafo (Campbell Hausfeld), com atomizador a ar comprimido.

Para a produção dos pós com cada uma das soluções elaboradas com diferentes solventes os parâmetros operacionais do sistema de spray pirólise foram mantidos constantes e estão listados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros operacionais na produção de pós de YSZ.

Parâmetro	Valor
Temperatura	350 °C
Distância	250 mm
Pressão	3 kgf.cm <sup>-2</sup>
Vazão	300 mL.h <sup>-1</sup>

Após a deposição os pós de YSZ encontravam-se na forma amorfa e passaram por um processo de tratamento térmico, para a cristalização e obtenção da fase cúbica da zircônia. O tratamento térmico foi conduzido em um forno mufla (Sanchis) com taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> e patamar de 2 horas, sob temperatura de 700 °C.

## **4.2. Caracterização**

### **4.2.1. Dos filmes**

A caracterização morfológica dos filmes foi feita utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a superfície dos filmes obtidos, nas diversas condições de ensaio, bem como a espessura dos mesmos.

### **4.2.2. Dos pós**

Os pós obtidos foram caracterizados para identificar as reações de decomposição dos sais precursores para cada solução constituída de diferentes solventes, utilizando para tanto análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA), termodiferencial (DTA) e varredura diferencial de calorimetria (DSC). Através destas análises é possível observar as perdas de massa associadas à decomposição dos sais, bem como as regiões onde ocorrem transformações de fase.

Os ensaios de TGA e DTA foram conduzidos em equipamento de TGA 2050 (TA Instruments), com taxa de aquecimento de 20 °C/min e patamar de 1000 °C, utilizando atmosfera oxidante de ar sintético.

Para caracterizar a fase cristalizada após o tratamento térmico foram feitas análises de difração de raio X (XRD), visando identificar a fase presente nos pós depositados a partir das três soluções precursoras após o tratamento térmico a 700 °C e 900 °C. O ensaio foi conduzido em difratômetro (Bruker-AXS, modelo D5000, com ânodo de Cu kapa-alpha) operando com 25mA e 40kV, à temperatura de 25 °C, com varredura de  $2\theta$  entre de 10° a 72°, à taxa de 0,020 °.min<sup>-1</sup>.

Sabe-se, no entanto, que o espectro de difração de raios X da zircônia cúbica é coincidente com o espectro da zircônia tetragonal, dessa forma os resultados de difração de raios X, apenas, não podem ser utilizados para identificar a estabilização da fase desejada (fase cúbica), sendo, portanto, necessárias análises complementares para a avaliação real da microestrutura dos pós obtidos. A análise de espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR) foi então empregada para identificar as frequências vibracionais resultantes das ligações características da zircônia cúbica. As análises de FT-IR foram feitas em espectrômetro Spectrum 1000 (Penkin Elmer).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Influência do tratamento térmico na microestrutura de YSZ

#### 5.1.1. Análise térmica

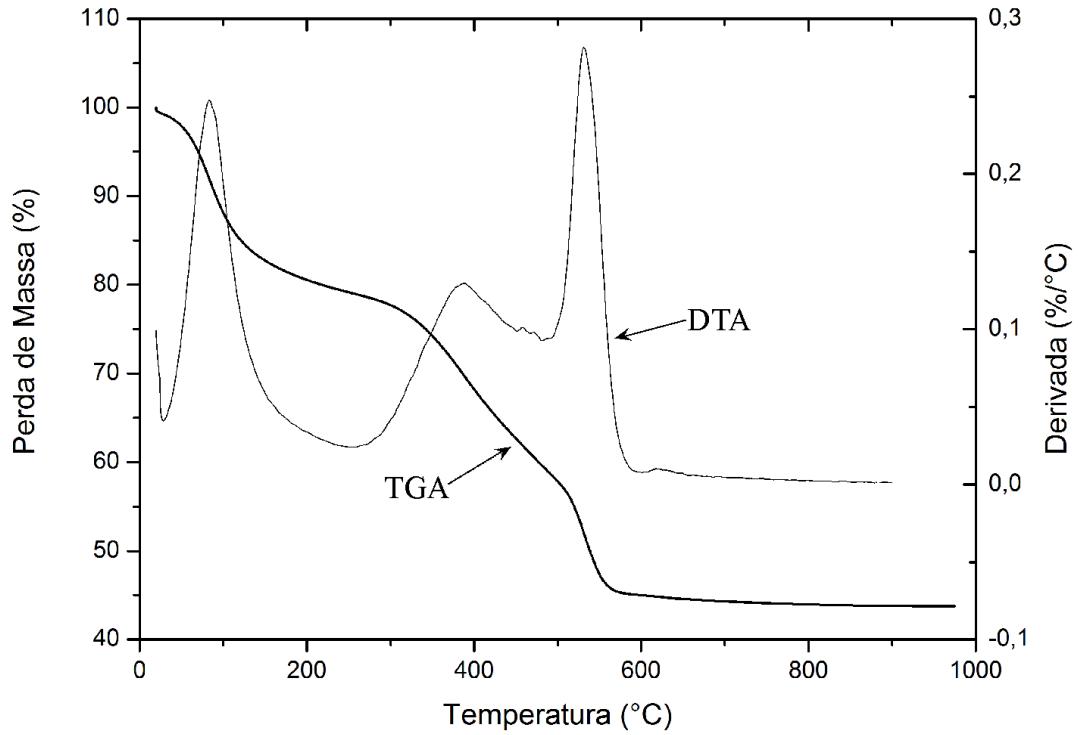
As Figura 11, 12 e 13 apresentam as análises termogravimétricas (TGA) e análise termodiferencial (DTA) com os diferentes solventes utilizados nesse trabalho. A partir da análise de TGA, pode-se verificar uma primeira perda de massa até uma temperatura abaixo de 100 °C. Esta perda de massa foi observada para todos os solventes investigados. Essa perda pode estar associada à evaporação de solvente residual no pó.

Entre 100 °C e 250 °C ocorre uma nova perda de massa, associada, segundo Perednis [88], à fusão do acetilacetonato de zircônio. Entre 250 °C e 550 °C ocorre a maior perda de massa para todos os sistemas, e esta está relacionada com a formação e decomposição de compostos contendo zircônio, até a formação do óxido de zircônio. Observa-se, ainda, que não houve perda de massa considerável após 600 °C, mostrando que o óxido de zircônio é estável a partir desta temperatura.

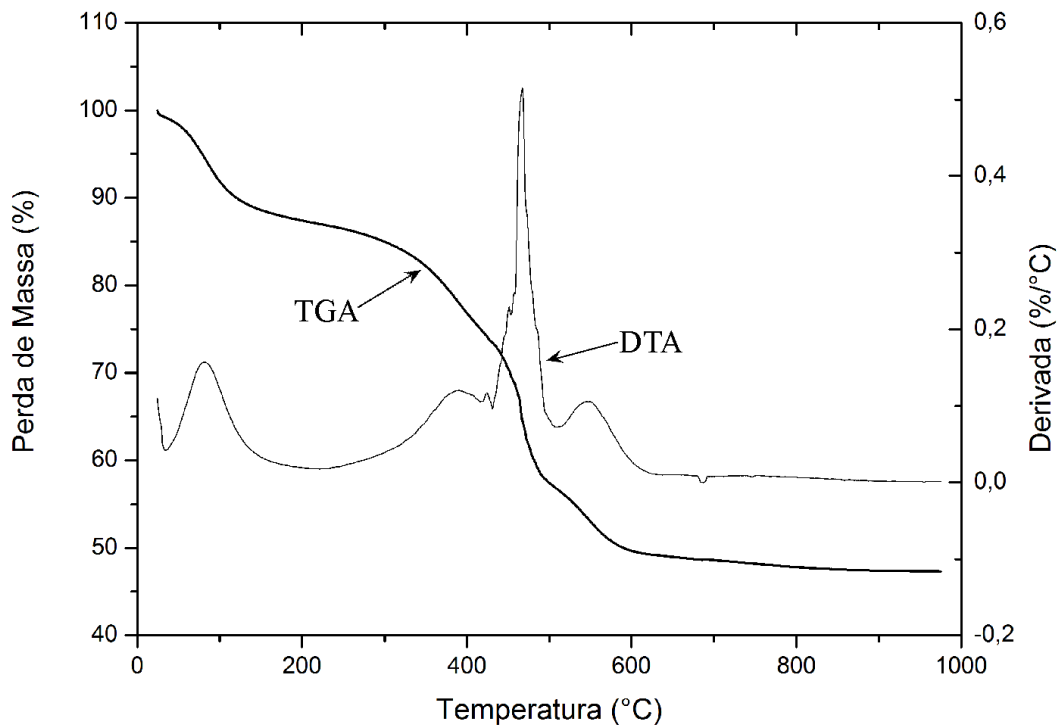
Segundo as análises de DTA, (Figuras 11, 12 e 13), pode-se observar para todos os sistemas estudados a presença de um pico exotérmico por volta de 80 °C, este pico pode estar relacionado com a fusão do acetilacetonato de zircônio. Há também a presença de outros picos exotérmicos, entre 380 °C e 550 °C. O primeiro pico, (que aparece em 389 °C para os sistemas que utilizaram etanol + propilenoglicol e etanol + 2-metoxi 1-propanol como solventes e em 414 °C para o sistema que utilizou etanol + dietilenoglicol monobutil éter como solvente), está associado a formação do  $\beta$ -diketone ( $C_5H_7O_2$ ), um composto volátil originado da fusão do acetilacetonato de zircônio.

Além da formação deste composto, a fusão do acetilacetonato vem acompanhada da formação de um composto líquido contendo zircônio ( $Zr(C_5H_7O_2)_2$ ), e a decomposição deste composto envolve diversos processos simultâneos, podendo se dar em apenas um passo, originando o segundo pico exotérmico em 530 °C (para solvente etanol + propilenoglicol e etanol + dietilenoglicol monobutil éter) ou em dois passos, em 470 °C e 549 °C (para solvente etanol + 2-metoxi 1-propanol) [88, 104]. Nota-se que em qualquer caso a formação do óxido de zircônio está completa a partir de 600 °C.

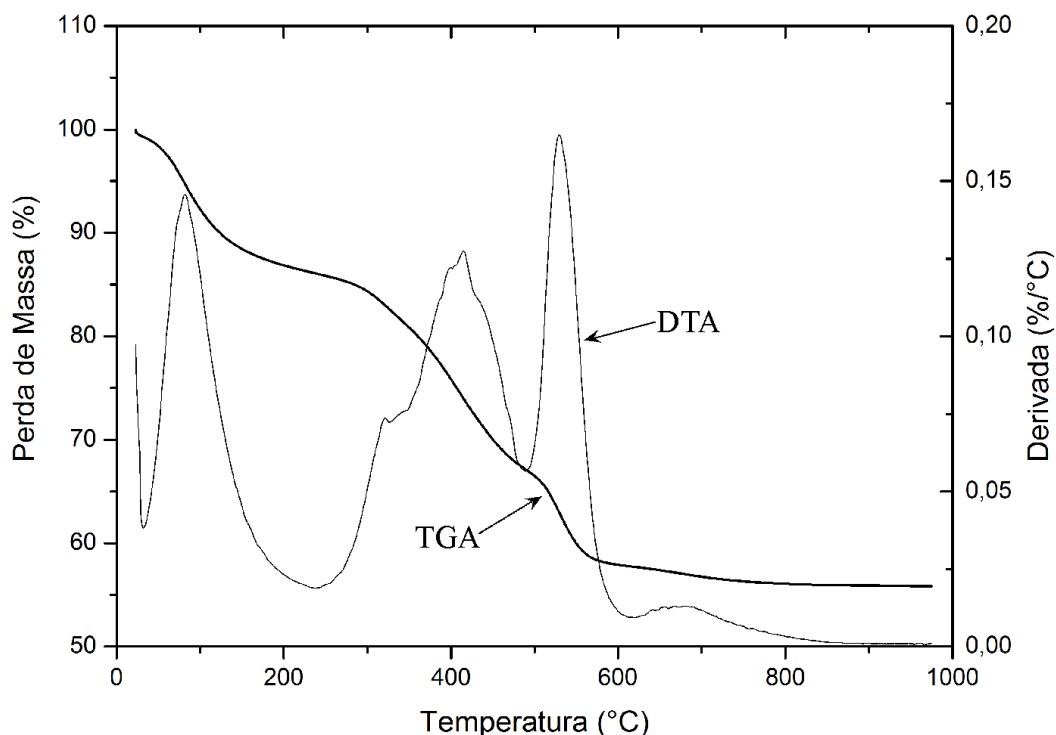




**Figura 11.** Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) do pó obtido à 350 °C, empregando etanol e propilenoglicol como solvente.



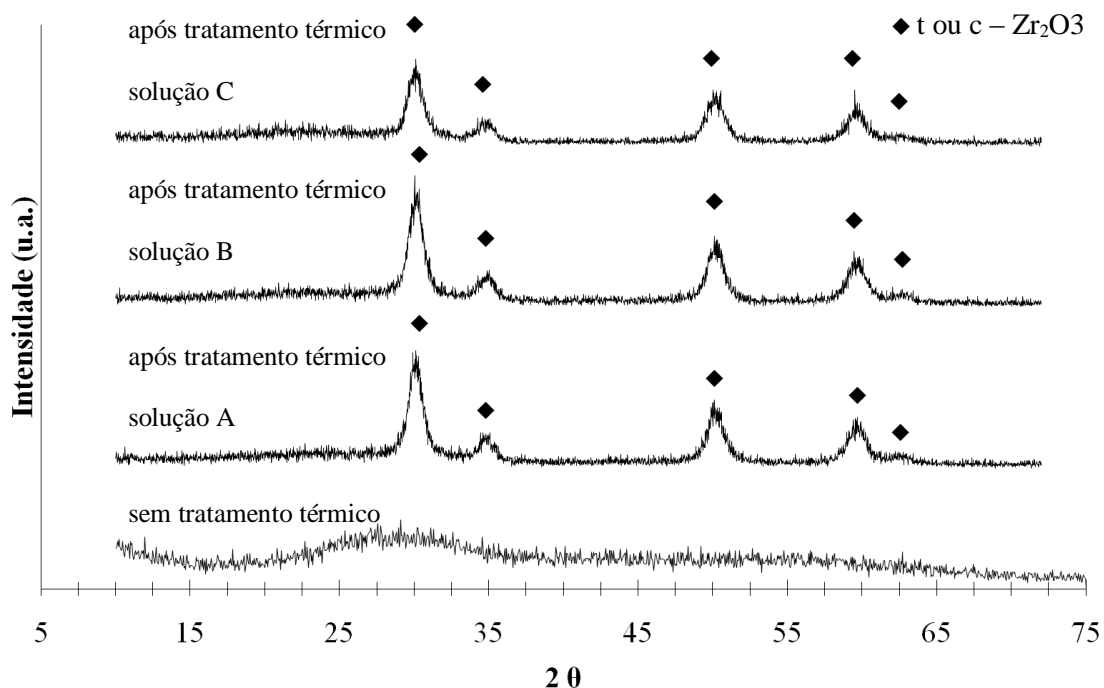
**Figura 12.** Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) do pó obtido à 350 °C, empregando etanol e 2- metoxy, 1- propanol como solvente.



**Figura 13.** Análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA) do pó obtido à 350 °C, empregando etanol e dietilenoglicol monobutil éter como solvente.

### 5.1.2. Difração de raio X

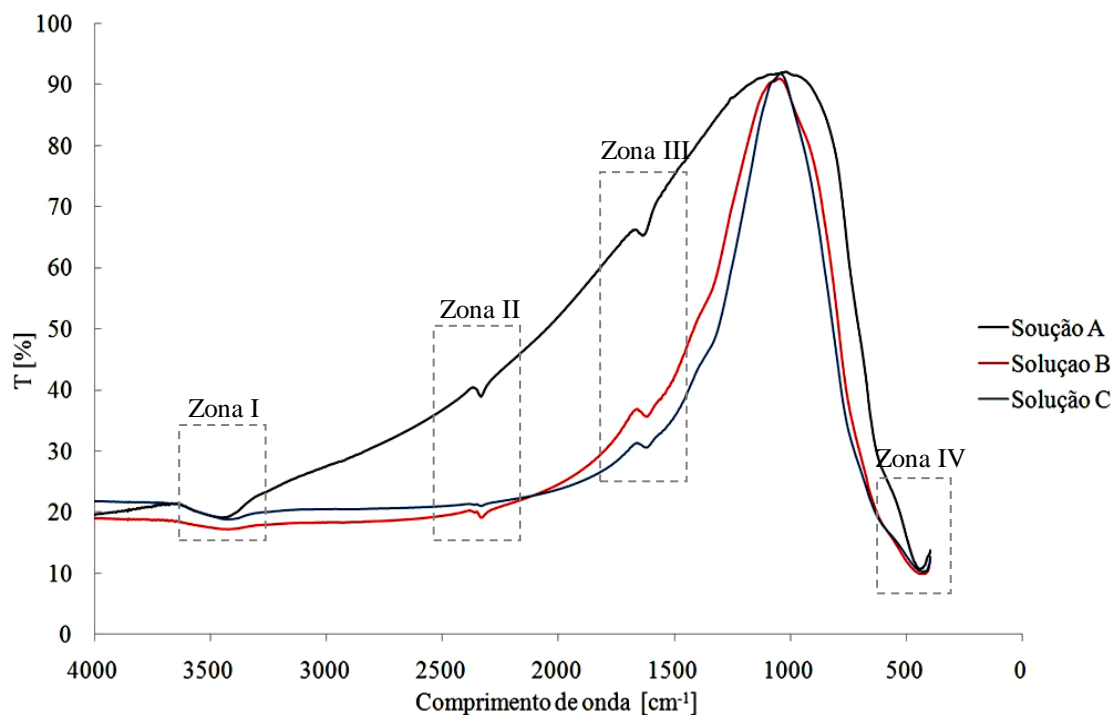
Através do espectro de difração de raio X mostrado na Figura 14, nota-se que após a deposição o filme encontra-se amorfo, contudo, após o tratamento térmico à 700 °C por 2 horas é possível observar a cristalização da zircônia para todas as soluções testadas, verificando-se que não houve influência do solvente utilizado na estabilização à baixa temperatura das fases de alta temperatura. No entanto, a sobreposição dos picos de zircônia tetragonal e cúbica impossibilitam a determinação da fase estabilizada preponderante [105]. Tendo em vista a importância da determinação da fase estabilizada, outras técnicas podem ser utilizadas, complementando as análises de difração de raio X dos pós de YSZ.



**Figura 14.** Espectro de difração de raio X dos pós obtidos a partir das diferentes soluções precursoras, antes e após o tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

### 5.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier

A partir do espectro de FT-IR, apresentado na Figura 15, é possível observar um pico bastante pronunciado por volta de  $471\text{ cm}^{-1}$  (zona IV), o qual, comparando com espectros de IR, para zircônia cúbica, apresentados na literatura [106], evidencia a presença de frequências vibracionais resultantes das ligações metal-oxigênio características dessa fase, indicando dessa forma, que o tratamento térmico à  $700^\circ\text{C}$  permitiu a estabilização da fase cúbica da zircônia para os filmes elaborados. A banda localizada em  $3455\text{ cm}^{-1}$  (zona I) pode ser atribuída às ligações O – H, possivelmente provenientes de excesso de solvente adsorvido na amostra. As bandas apresentadas em torno de  $2330\text{ cm}^{-1}$  (zona II) correspondem ao  $\text{CO}_2$  atmosférico adsorvido, de acordo com Andrade et al. [107]. Na região de  $1630$  a  $1619\text{ cm}^{-1}$  (zona III) aparecem, para cada solvente, as bandas correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  [108].



**Figura 15.** Espectro de absorção de infravermelho por transformadas de Fourier dos pós obtidos a partir das diferentes soluções precursoras.

#### 5.1.4. Conclusões parciais

Verificou-se ser possível obter zircônia estabilizada com ítria a partir da solução precursora de acetilacetato de zircônio e cloreto de ítrio, independentemente do solvente utilizado.

A formação do óxido de zircônio se dá em três etapas, caracterizadas pelas análises térmicas dos pós obtidos, a primeira onde ocorre a evaporação do solvente, a segunda onde ocorre a fusão do acetilacetato de zircônio, com a formação de um composto volátil e um composto líquido contendo zircônio, este composto por sua vez se degrada na terceira etapa, formando o óxido de zircônio, que se encontra estável após 600 °C.

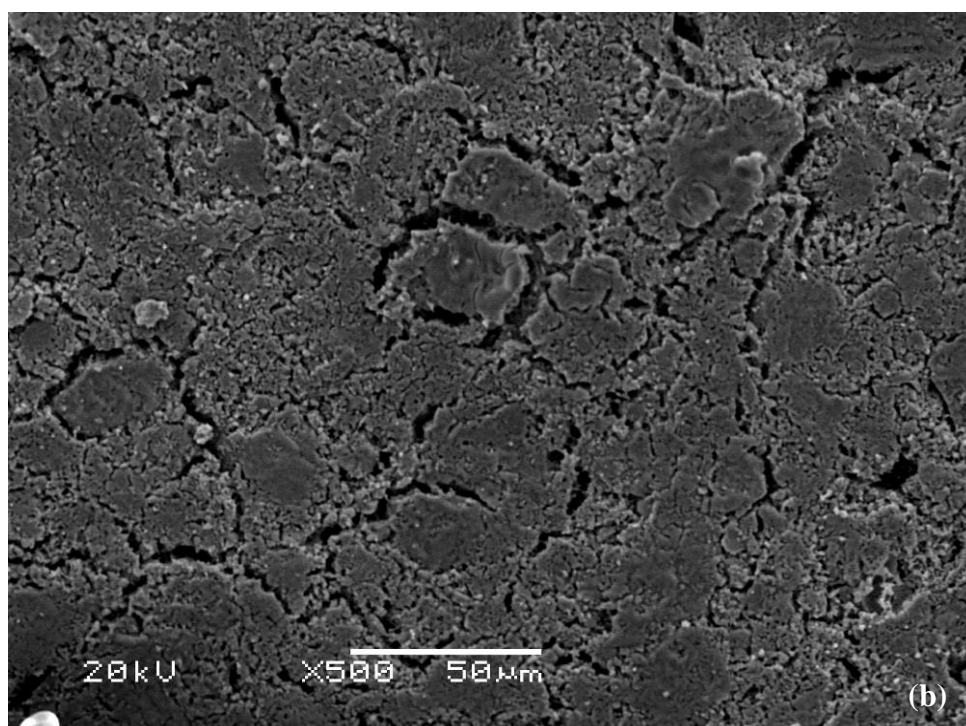
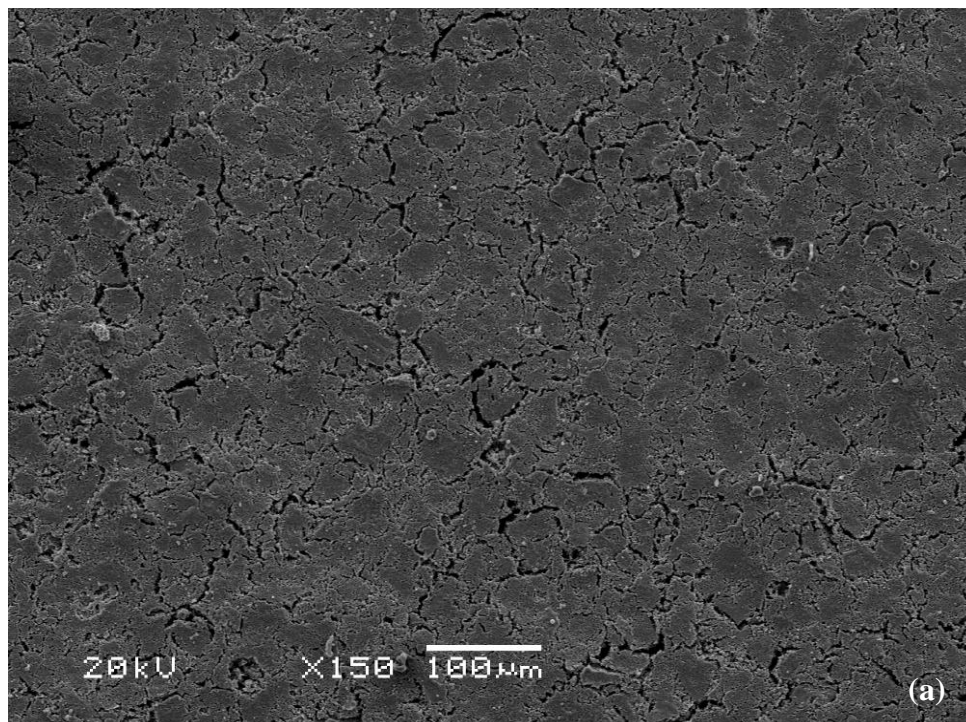
A zircônia encontra-se na forma amorfa depois de depositada, porém após tratamento térmico à 700 °C por duas horas, observa-se a cristalização da fase cúbica, como sugerido pela difração de raio X e comprovado pela espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier.

## **5.2. Avaliação da microestrutura após deposição contínua dos filmes de YSZ**

### **5.2.1. Influência da temperatura de deposição**

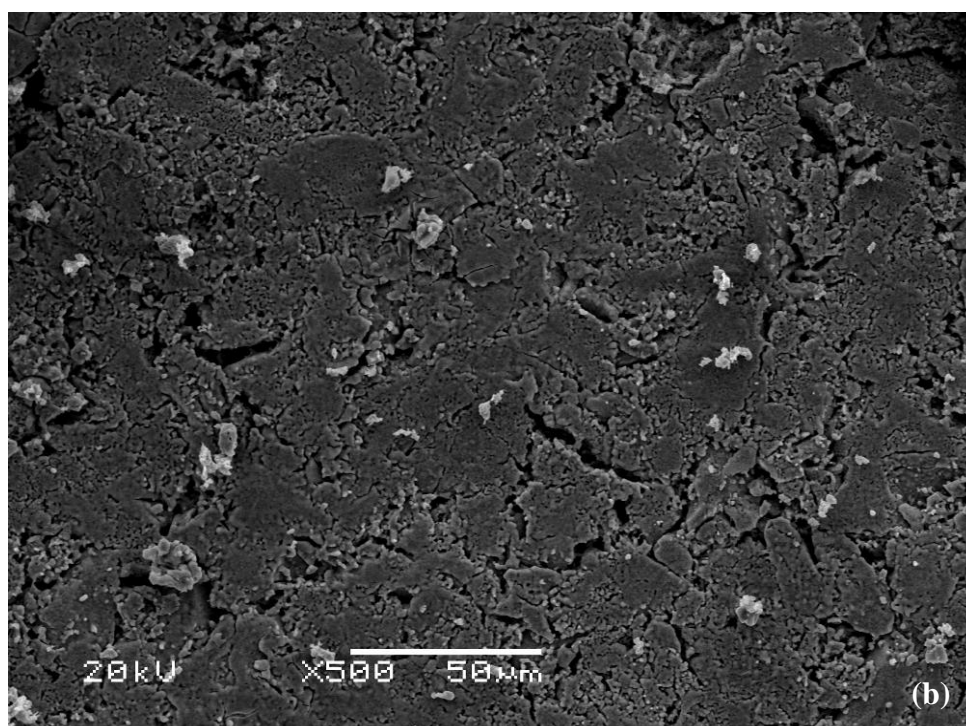
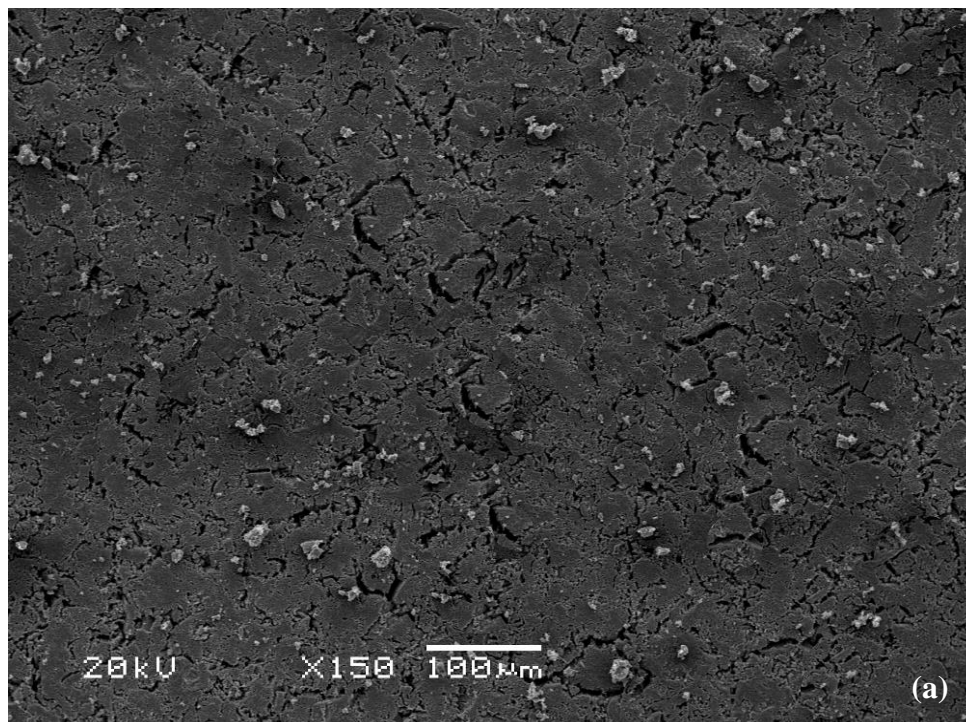
Avaliou-se, inicialmente a influência da temperatura de deposição na obtenção de filmes de YSZ, tendo em vista que este parâmetro é determinante na taxa de evaporação do solvente, que por sua vez determina a densificação e homogeneidade do filme. Para tanto foi tomada a solução cujo solvente foi etanol e dietilenoglicol monobutil éter, a partir da qual foram conduzidas deposições em diferentes temperaturas do substrato.

As microscopias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes obtidos na temperatura do substrato de 250 °C antes do tratamento térmico (Figura 16) mostraram uma morfologia bastante irregular, com muitas fissuras, isto se deve por causa da baixa taxa de evaporação do solvente. Esta baixa taxa de evaporação acarreta a formação de uma película de solução espalhada sobre a superfície do substrato durante a deposição, esta película é muito rica em solvente, que evapora muito lentamente e ao evaporar, dá início a formação das fissuras, originando um filme muito quebradiço [101].



**Figura 16.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 250 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

Após o tratamento térmico a superfície dos filmes obtidos a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter na temperatura de 250 °C não apresentou grandes mudanças morfológicas, mostrando grande quantidade de fissuras e descontinuidades, como pode ser visto na Figura 17.

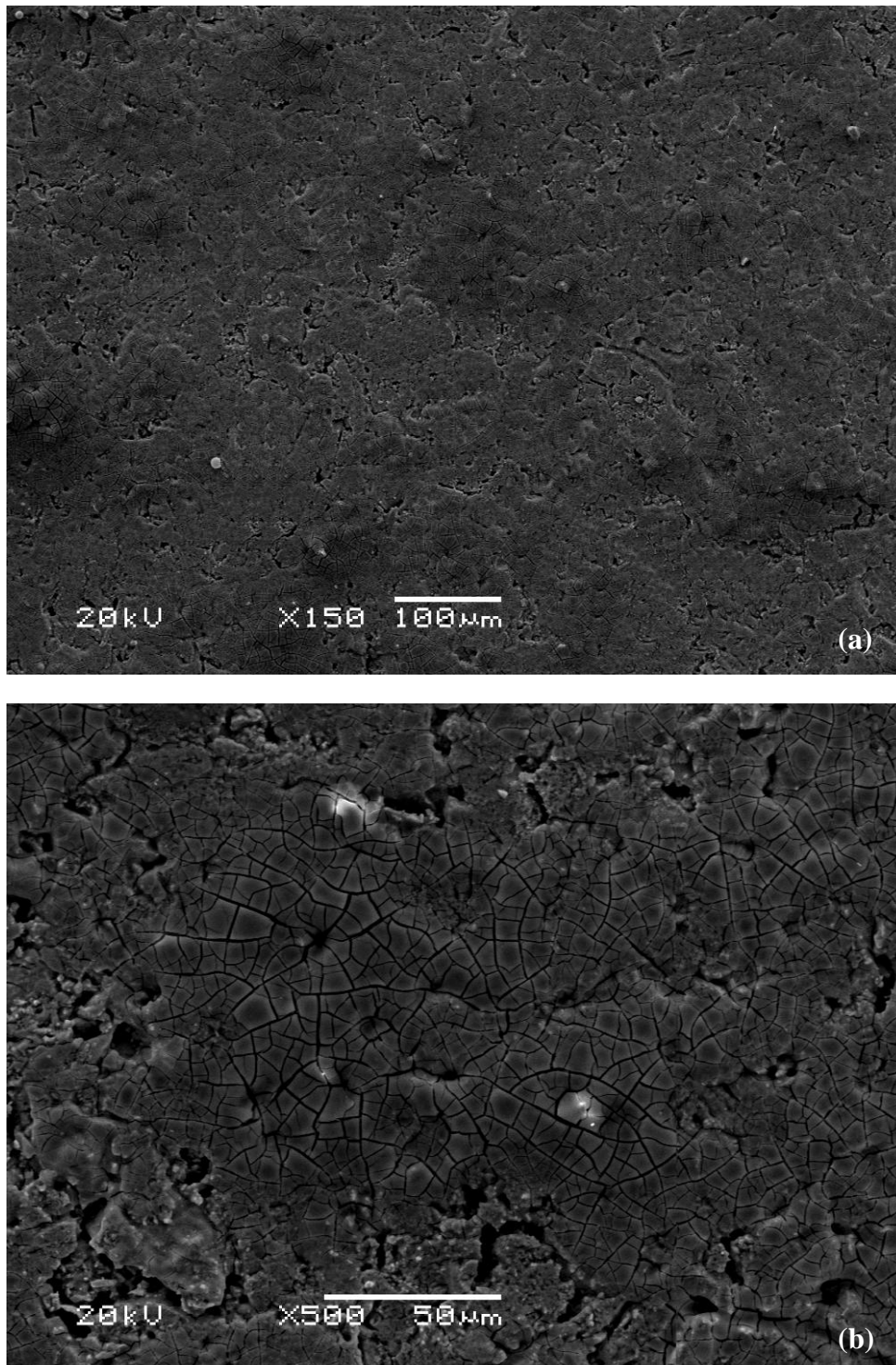


**Figura 17.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 250 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).

Os filmes obtidos à temperatura do substrato de 350 °C mostraram uma redução considerável na quantidade de fissuras e descontinuidades, como pode ser visto na Figura 18a. O aumento da temperatura do substrato permitiu que, após um leve espalhamento da solução na superfície o solvente evaporasse de maneira mais homogênea, diminuindo, assim as tensões internas no filme e reduzindo o número de fissuras, tornando-o mais homogêneo [101].



No entanto, a ampliação da imagem (Figura 18b) evidenciou a presença de pequenas fissuras distribuídas ao longo do filme, essas regiões fissuradas comprometem a homogeneidade do filme e mostram que este aumento da temperatura do substrato por si só não é suficiente para a completa densificação da camada depositada.

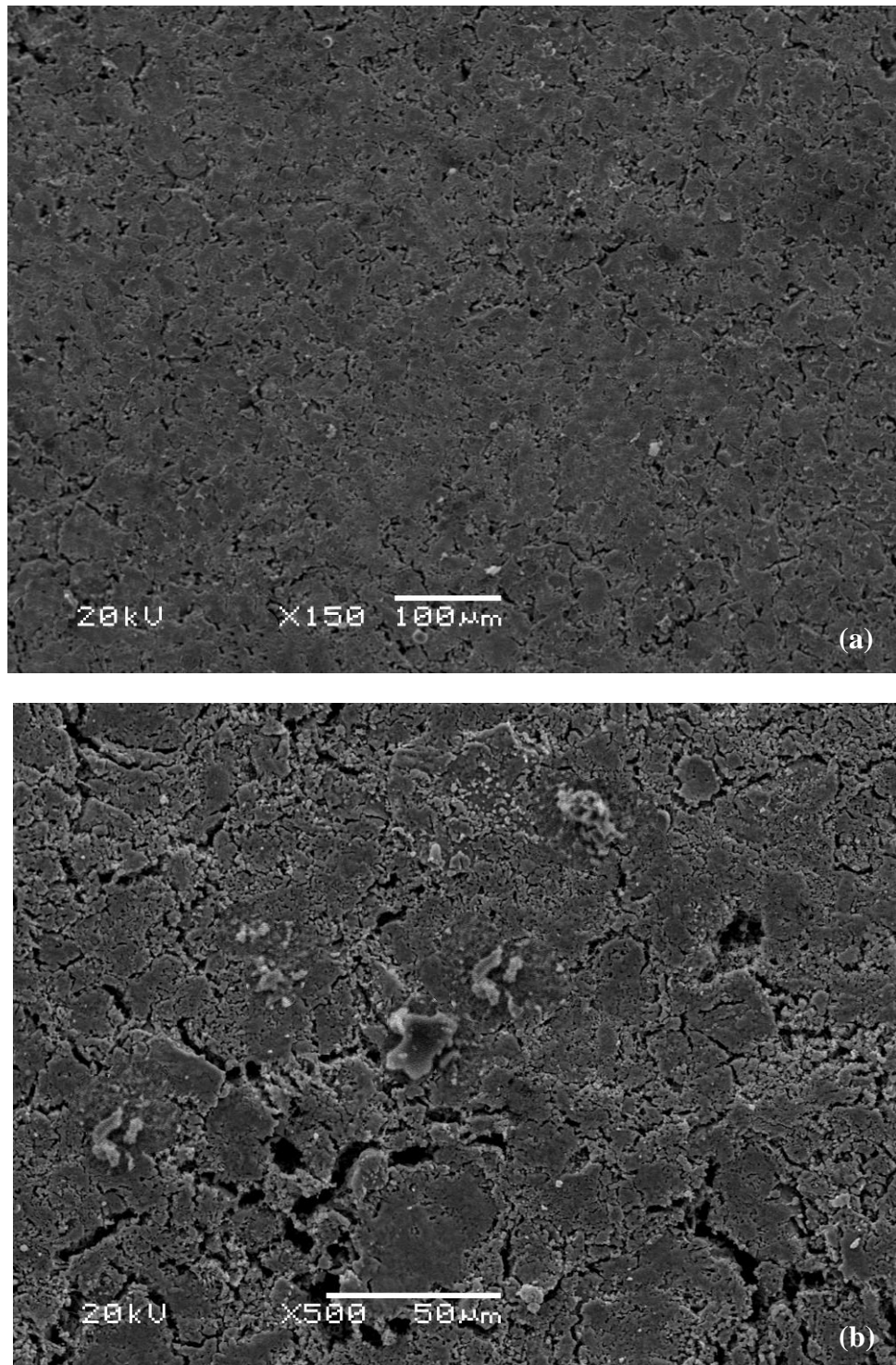


**Figura 18.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

Do mesmo modo que os filmes depositados à 250 °C, os filmes depositados à 350 °C sofreram poucas modificações morfológicas após o tratamento térmico (Figura



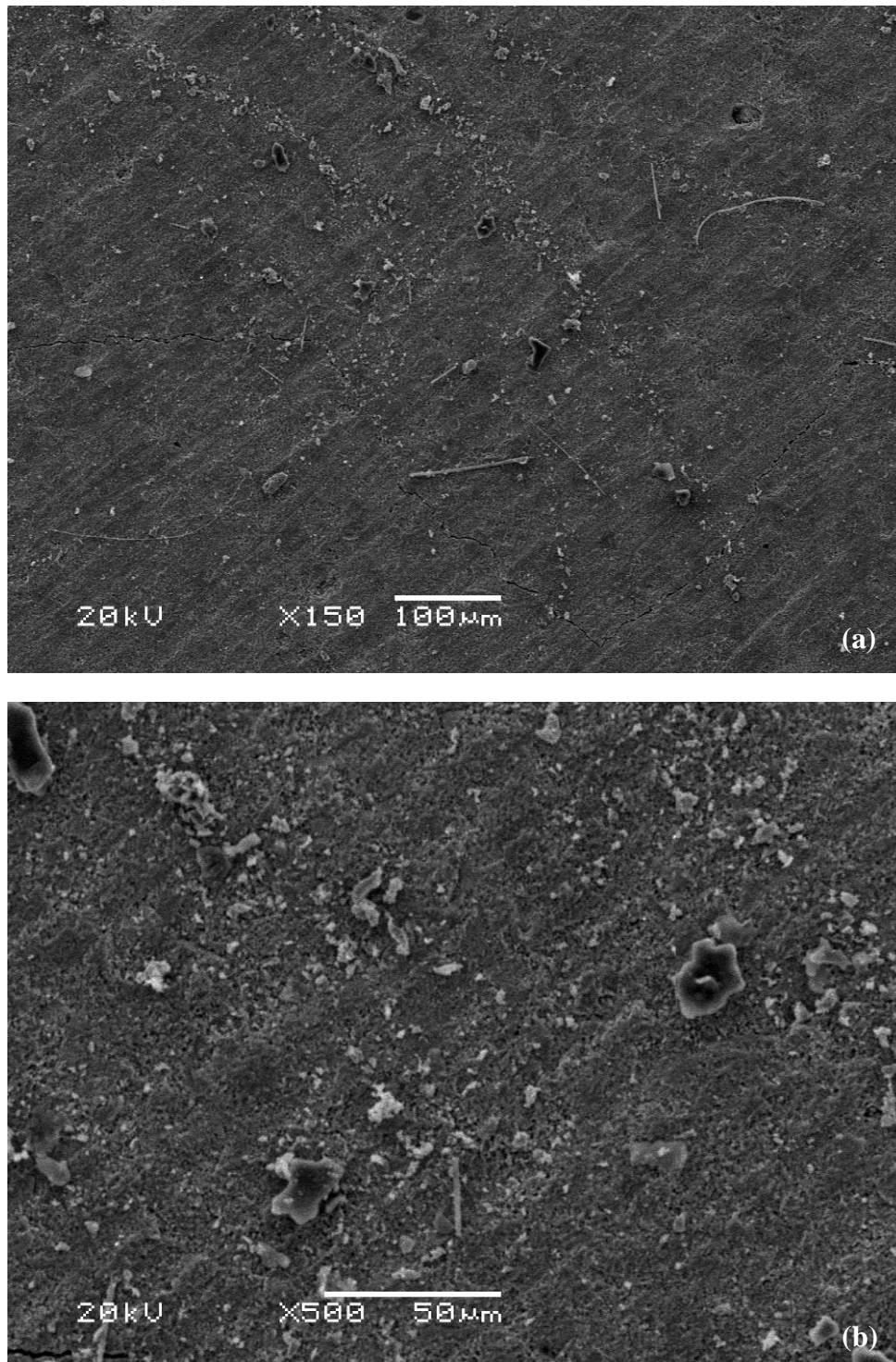
19a). Houve um leve aumento das fissuras, o que pode ser melhor evidenciado na Figura 19b, isto pode estar associado a variações de volume do filme durante a cristalização da fase cúbica da zircônia.



**Figura 19.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas ; (b) ampliação de (a).

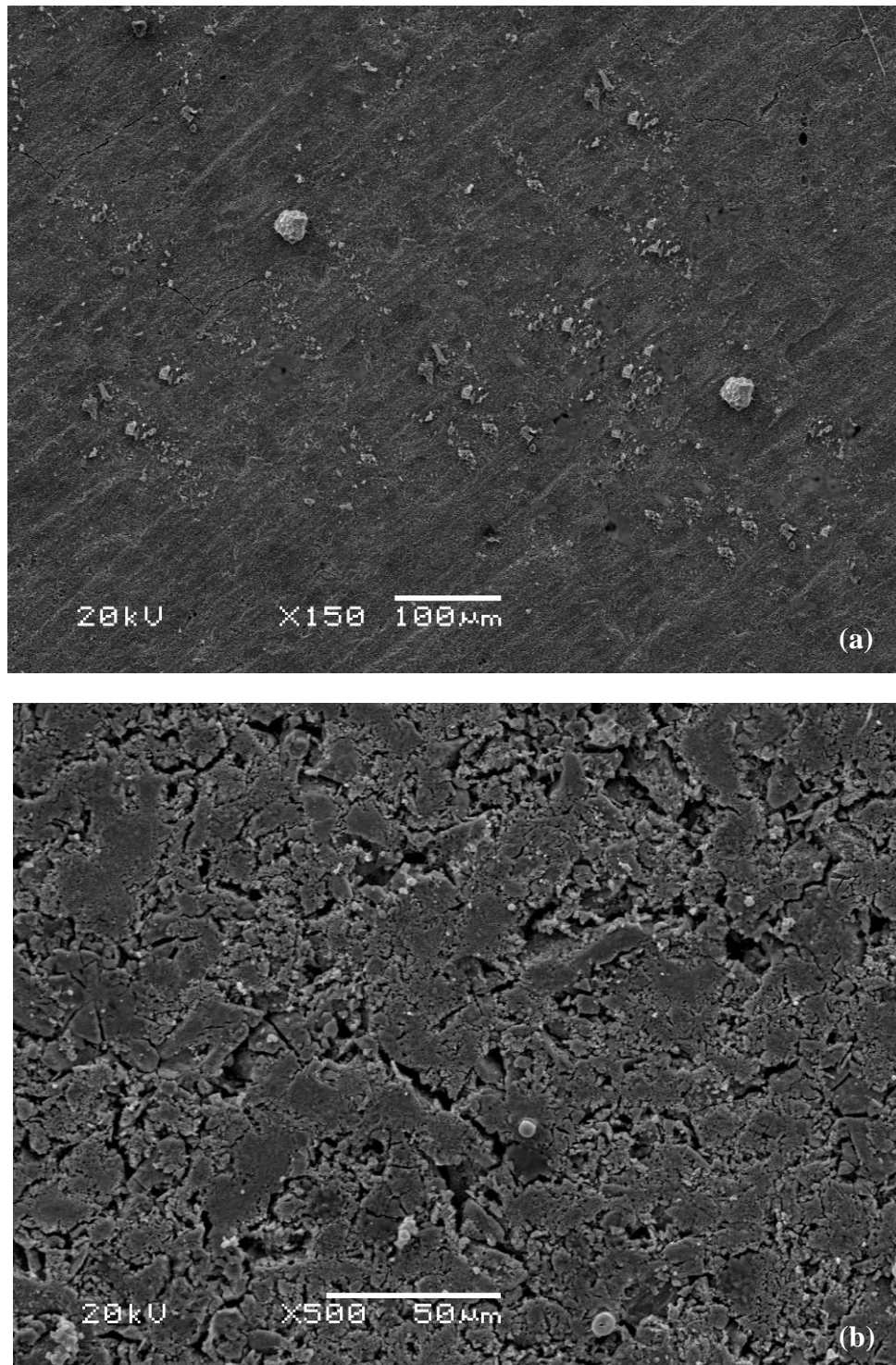
Os filmes obtidos à temperatura de 450 °C mostraram-se relativamente homogêneos, em virtude de um baixo espalhamento da solução precursora no substrato, e rápida evaporação do solvente é possível obter finas películas de filme, que, no

entanto não são tão estáveis, apresentando algumas fissuras. Contudo, esse aumento da temperatura do substrato faz com que parte do solvente evapore antes de tocar o substrato, acarretando a deposição de partículas de pó de YSZ sobre a superfície do filme formado [102]. Este comportamento pode ser observado na Figura 20.



**Figura 20.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 450 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

Como o filme formado a altas temperaturas é muito instável, após o tratamento térmico houve um aumento das fissuras, o que pode ser evidenciado na Figura 21. Este aumento das fissuras pode estar associado às tensões internas presentes no filme.



**Figura 21.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 450 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a) .

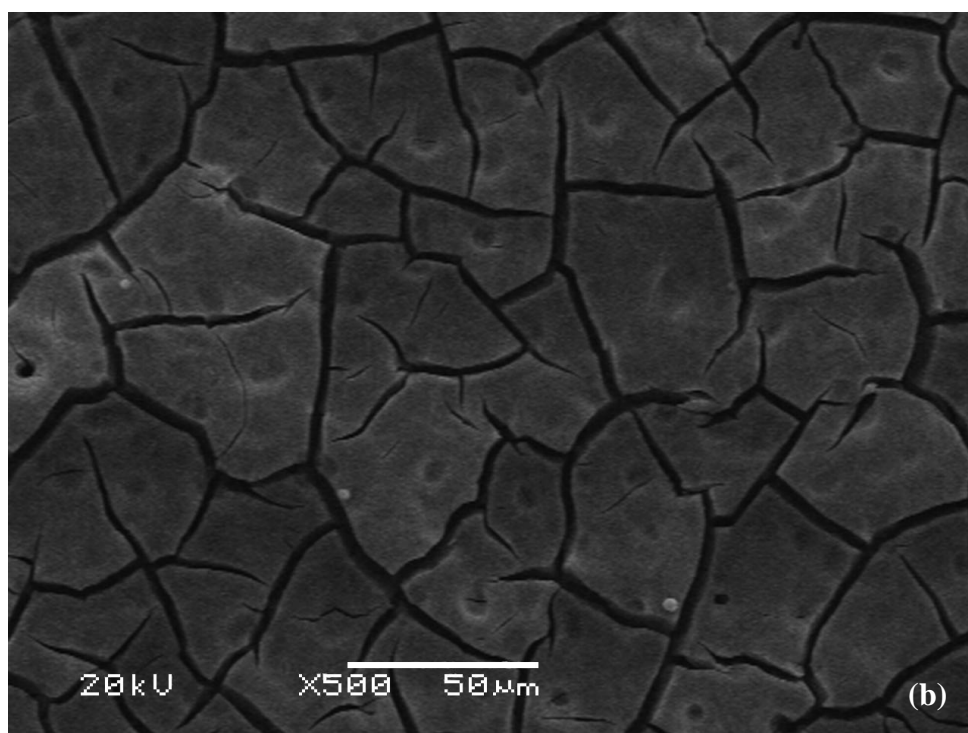
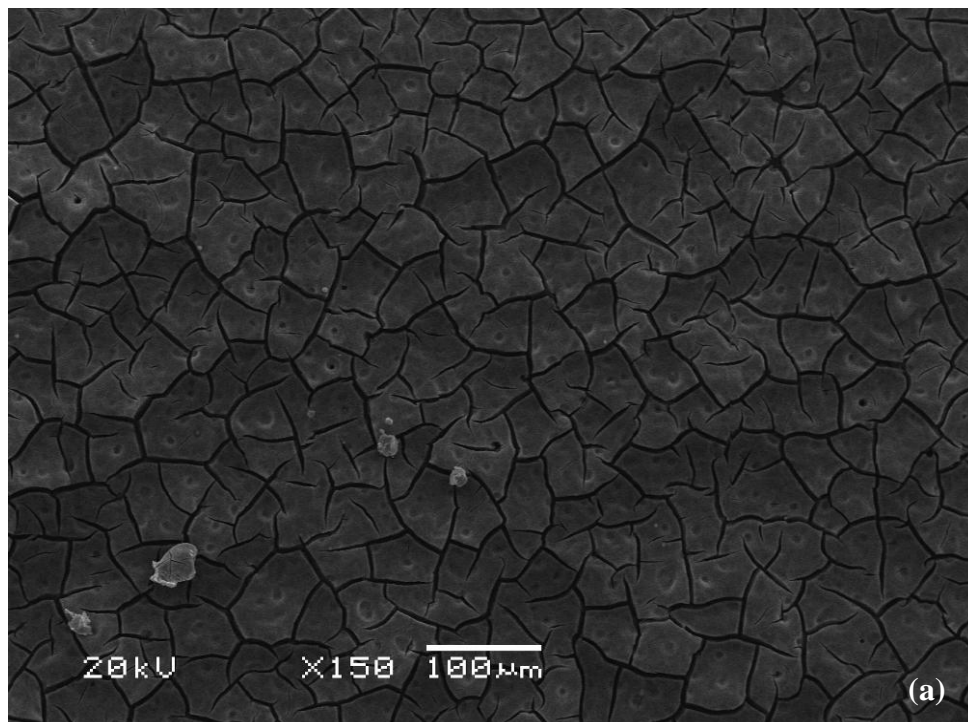
### 5.2.2. Influência do solvente

Variações do solvente utilizado na solução precursora acarretam mudanças nas características da solução, uma mistura de solventes que tenha, por exemplo, um ponto de ebulição menor leva a uma evaporação do solvente mais rápida para uma mesma temperatura. Esta etapa do trabalho teve por objetivo observar as modificações morfológicas associadas ao uso de diferentes solventes para uma mesma temperatura.

A Figura 22 mostra o filme obtido à temperatura de 350 °C, utilizando como solvente na solução precursora etanol e propilenoglicol, esta mistura de solventes possui uma temperatura de evaporação inferior a da mistura etanol e dietilenoglicol monobutil éter, isto por si só já seria determinante na morfologia obtida, que apresentou grande quantidade de placas fissuradas. Localmente, as placas são bastante homogêneas, apresentando pouca porosidade, como pode ser evidenciado em detalhe na Figura 22b, isto pode estar associado à alta viscosidade do solvente, que dificulta o espalhamento da solução sobre a superfície do substrato, originando uma película mais espessa de solução rica em solvente, quando este solvente evapora, a adesão ao substrato e a coesão ao longo do filme geram muitas tensões residuais, estas, quando aliviadas acarretam a fissuração do filme de óxido.

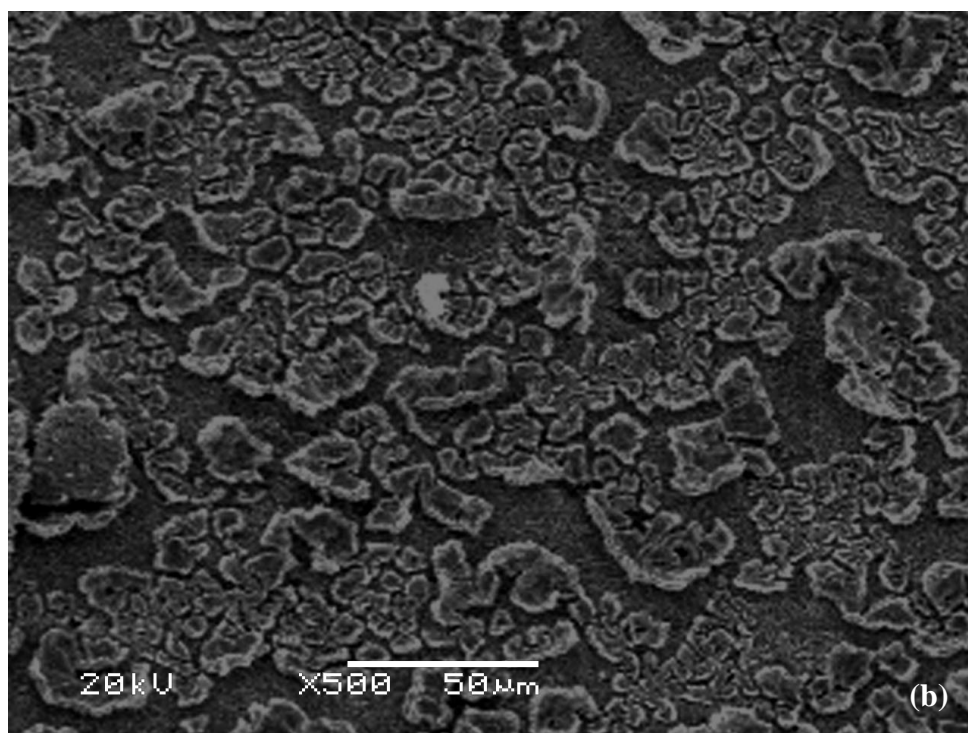
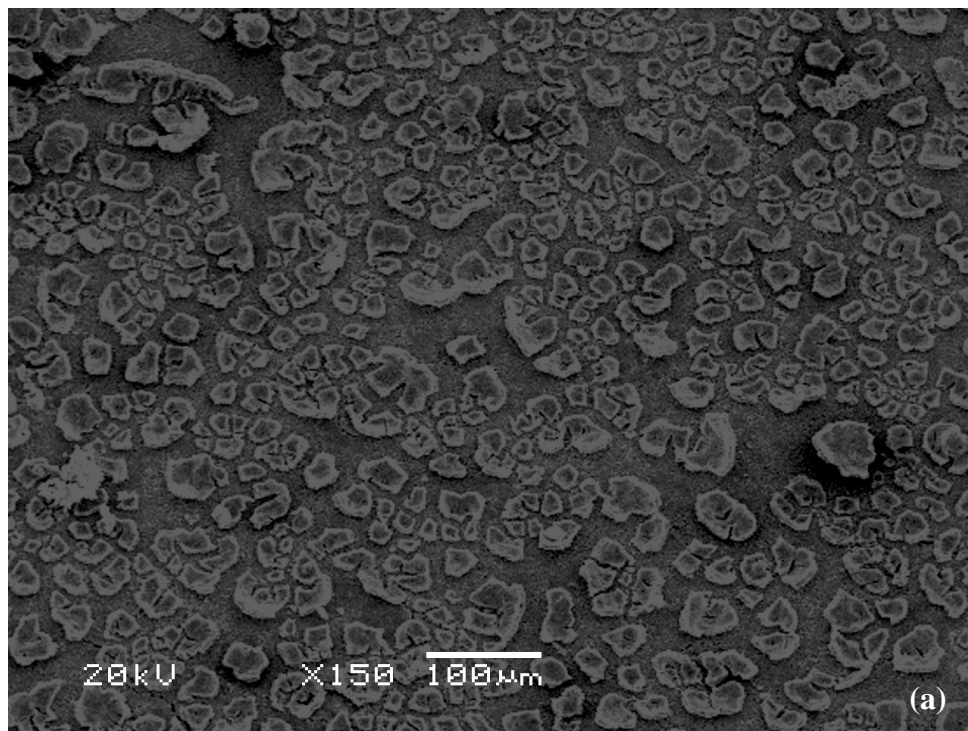
Os filmes depositados a partir da solução de etanol e propilenoglicol apresentaram-se fissurados (Figura 22) e após o tratamento térmico, as fissuras aumentaram, não só em número, mas também em intensidade (Figura 23). As placas que estavam bem aderidas à superfície, sofreram uma influência importante da contração da zircônia durante a cristalização, o que contribuiu para o aumento das fissuras e descolamento do filme como pode ser observado na Figura 23, este mecanismo foi proposto por Østergård [109].

É interessante ressaltar que abaixo das placas fissuradas encontra-se uma camada de filme pouco homogênea, de mesma composição que as placas, como pode ser evidenciado pela imagem em microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados mostrada na Figura 24.

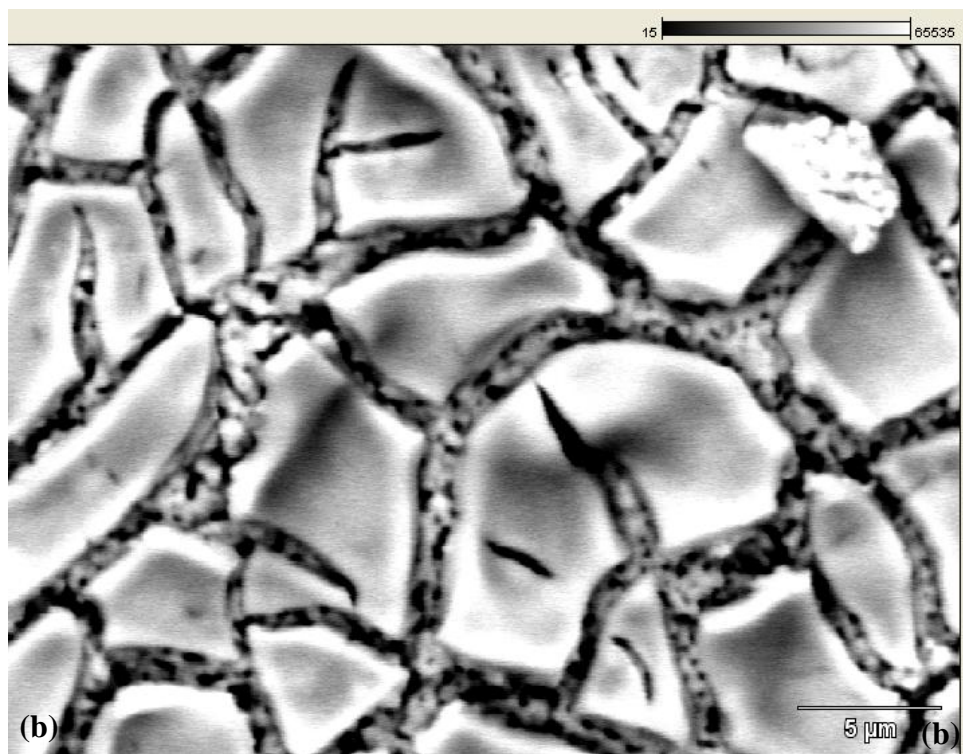
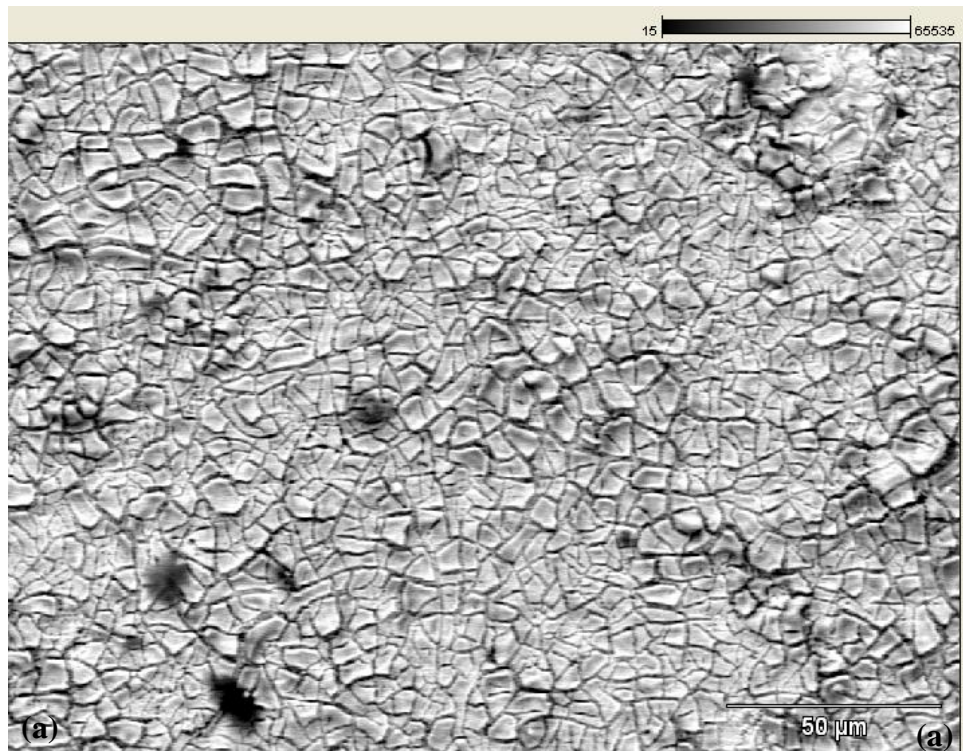


**Figura 22.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).





**Figura 23.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).



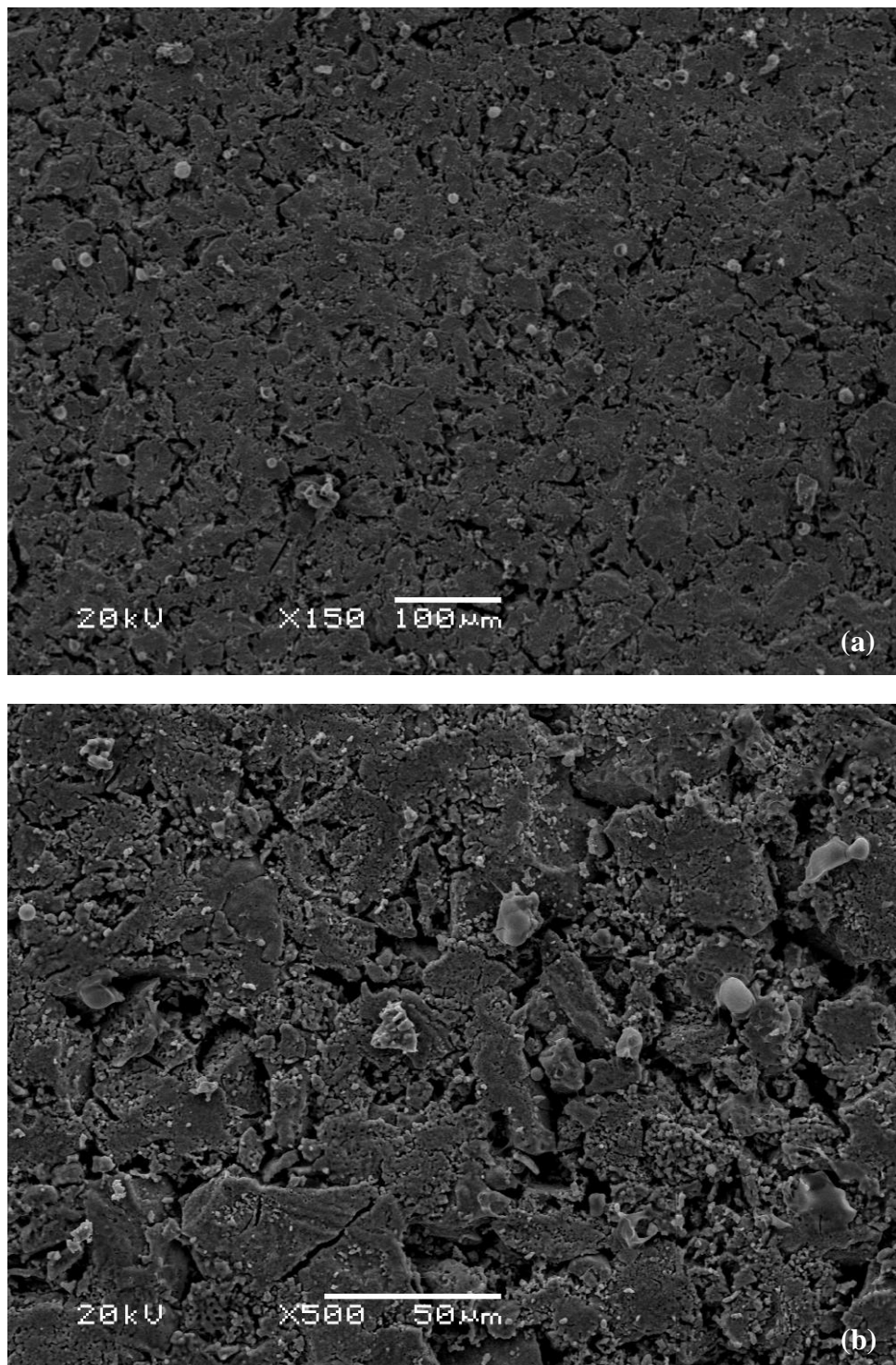
**Figura 24.** (a) Imagem em MEV por elétrons retroespalhados do filme obtido a partir de etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).

As deposições a partir da solução de etanol e 2-metoxi 1-propanol mostraram, em um primeiro momento, a formação de um filme aparentemente contínuo, ao invés da formação de placas, isto pode ser observado na Figura 25a. Como essa solução apresenta menor ponto de ebulição e maior fluidez, ocorre um espalhamento bastante elevado na superfície, acarretando a formação de um filme com presença de fissuras, provenientes da rápida evaporação do solvente após o espalhamento.

Observa-se ainda a deposição de alguns precipitados distribuídos sobre a camada de filme, estes estão relacionados à evaporação durante o transporte das gotas em direção ao substrato, formando pó de YSZ que se adere à superfície do filme.

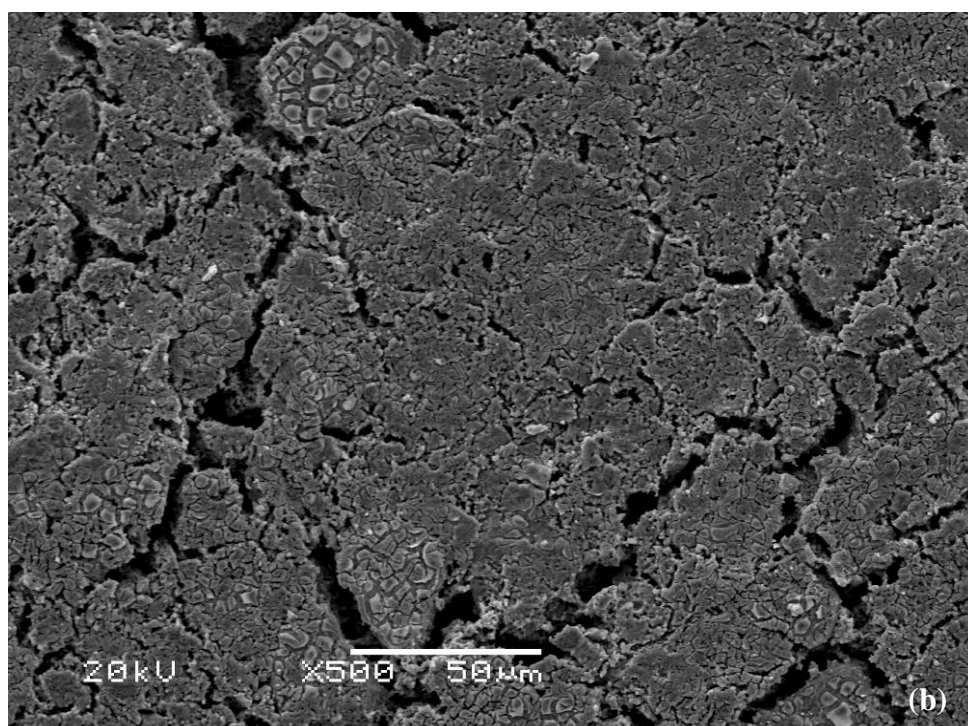
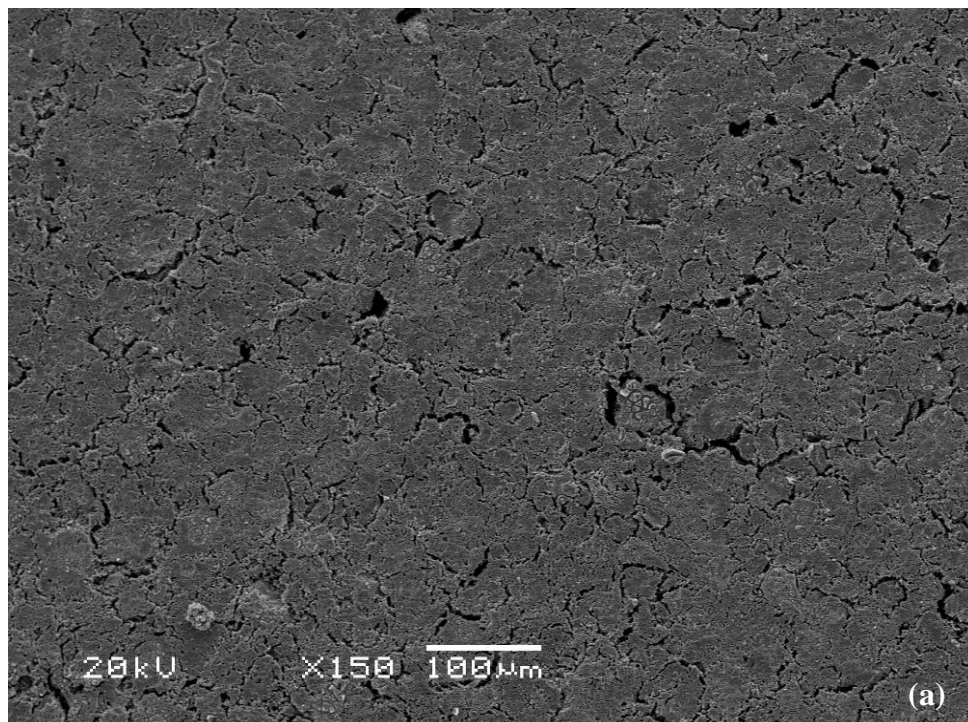
Por outro lado, o filme formado, observado com mais detalhe na Figura 25b, não é contínuo e sugere a sobreposição de placas grosseiras e não homogêneas, as quais se formam durante a rápida evaporação do solvente. Este tipo de morfologia é indesejável para a aplicação em eletrólito de SOFC, por formar fissuras e descontinuidades profundas.





**Figura 25.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

Após o tratamento térmico (Figura 26), parece haver uma suavização das fissuras vistas após a deposição, fato que pode estar relacionado com a contração da zircônia durante a cristalização, que, neste caso tende a reduzir a sobreposição das placas, suavizando a estrutura morfológica final, no entanto, este efeito não é suficiente para homogeneizar a superfície, sendo que as fissuras não são completamente eliminadas.



**Figura 26.** (a) Imagem em MEV do filme obtido a partir de etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).

### 5.2.3. Conclusões parciais

Verificou-se que é possível obter filmes de zircônia estabilizada com ítria, pela técnica de spray pirólise. No entanto estes filmes têm suas características bastante influenciadas pelos parâmetros operacionais.

Filmes depositados utilizando o solvente etanol e dietilenoglicol monobutil éter a temperaturas muito baixas (280 °C) apresentaram-se fissurados. O aumento da temperatura do substrato tendencialmente reduz a quantidade de fissuras, o filme obtido a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura de 350 °C mostra uma redução significativa do número de fissuras. O aumento excessivo da temperatura produz filmes relativamente homogêneos, mas com uma camada pulverulenta depositada sobre ele.

Os filmes depositados à 350 °C a partir de propilenoglicol mostraram a formação de placas completamente fissuradas. Os filmes depositados à 350 °C a partir de 2-metoxi 1-propanol, apresentaram superfície bastante irregular, com a formação de descontinuidades e fissuras profundas.

Em todos os casos de deposição normal (em uma camada) o tratamento térmico intensificou os defeitos pré-existentes.

### **5.3. Deposição intermitente**

Através do mapeamento inicial dos parâmetros operacionais, foi definida uma metodologia de deposições intermitentes, estas deposições tiveram o intuito de sobrepor camadas de filmes visando recobrir as fissuras das camadas adjacentes, obtendo-se assim um filme homogêneo.

Para tanto foram definidos dois protocolos de deposição:

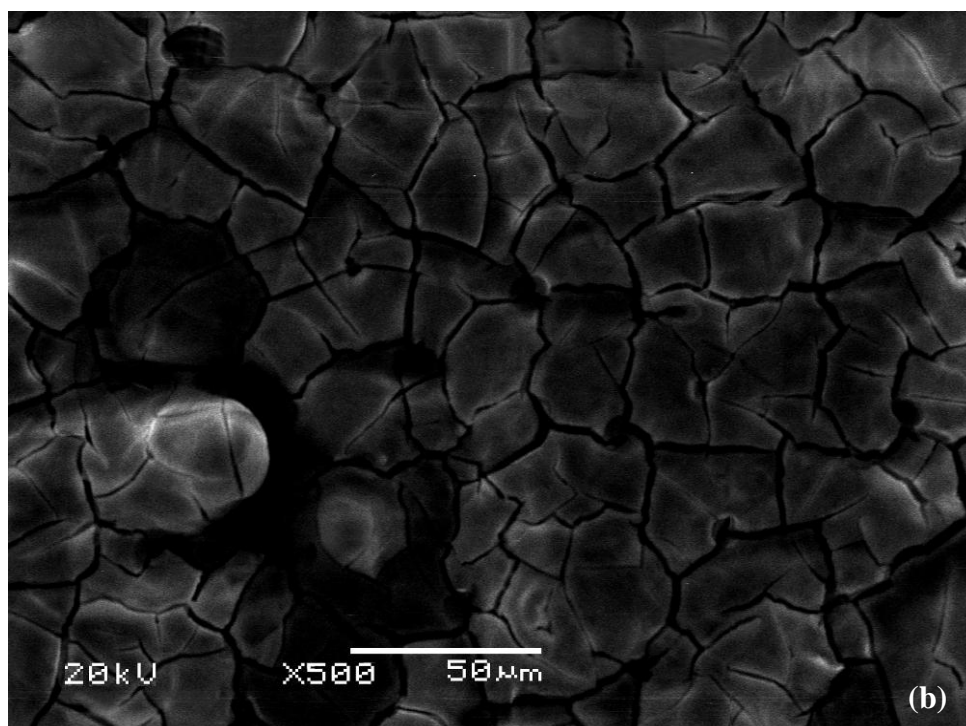
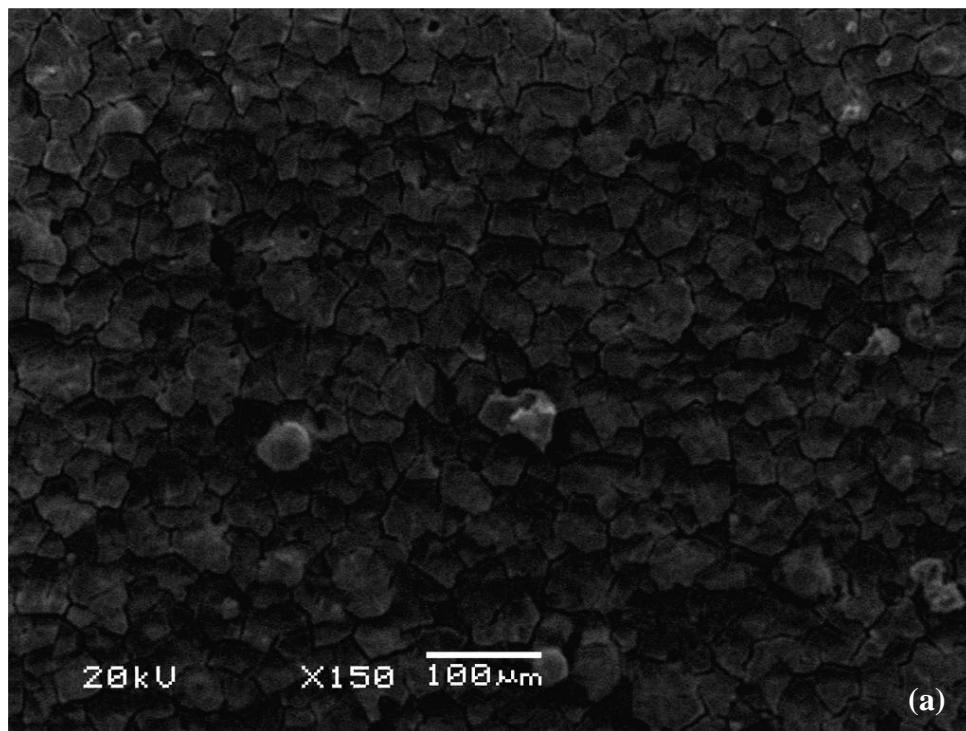
- i. sem tratamento intermediário;
- ii. com tratamento térmico intermediário;

#### **5.3.1. Sem tratamento térmico intermediário**

O protocolo de deposição intermitente sem tratamento térmico intermediário consiste em depositar três camadas subsequentes de filmes e após executar o tratamento térmico, este procedimento permite a cobertura das fissuras formadas nas duas primeiras deposições. Para este protocolo a temperatura de deposição foi mantida à 350 °C e os demais parâmetros operacionais foram mantidos constantes. Para isso foram testadas as três diferentes soluções, ou seja, os três solventes propostos no trabalho.

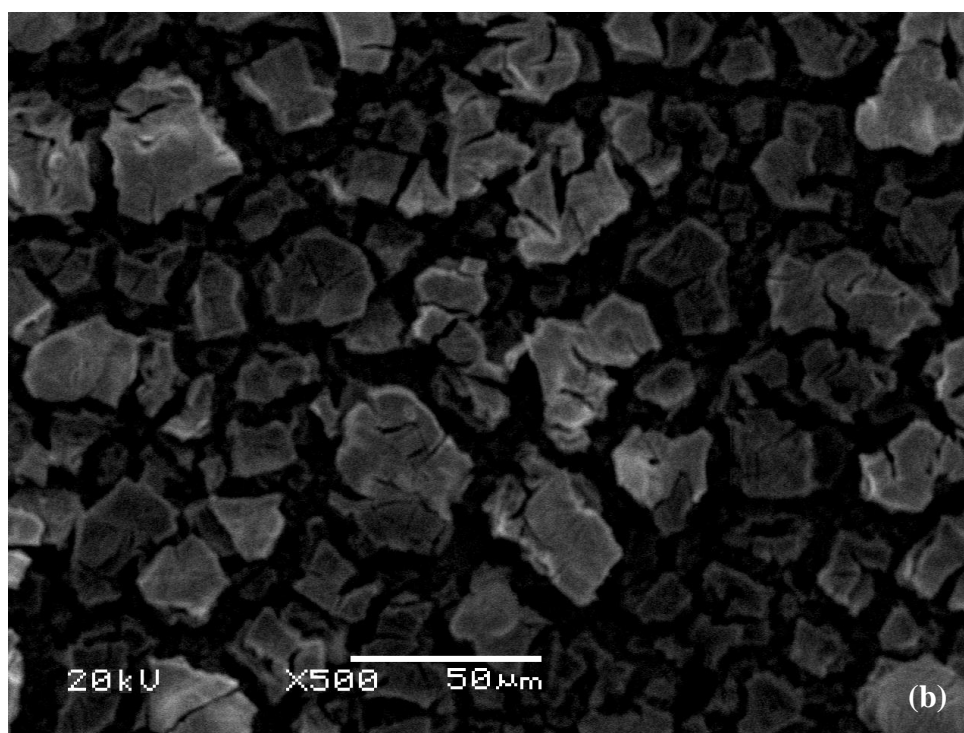
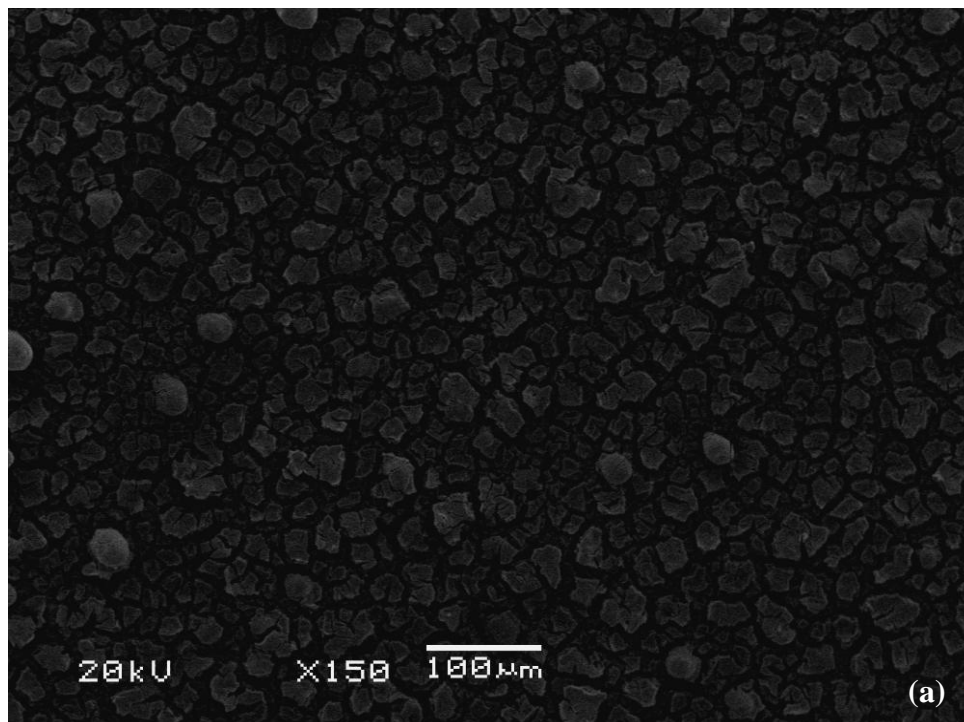
##### ***Influência do solvente***

As amostras depositadas a partir da solução de etanol e propilenoglicol não mostraram uma melhora significativa na homogeneização do filme após as deposições intermitentes, como pode ser visto na Figura 27, a morfologia final do filme obtido apresenta formação de placas fissuradas, associadas, novamente, ao alívio de tensões no interior do filme.



**Figura 27.** (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

Após o tratamento térmico, é possível observar que há a sobreposição de camadas de YSZ provenientes das deposições intermitentes quando as placas sofrem a contração da zircônia, e as fissuras entre as placas aumentam de tamanho, nota-se o afloramento das fissuras das camadas inferiores, inviabilizando a homogeneização do filme através desse protocolo de deposição (Figura 28).

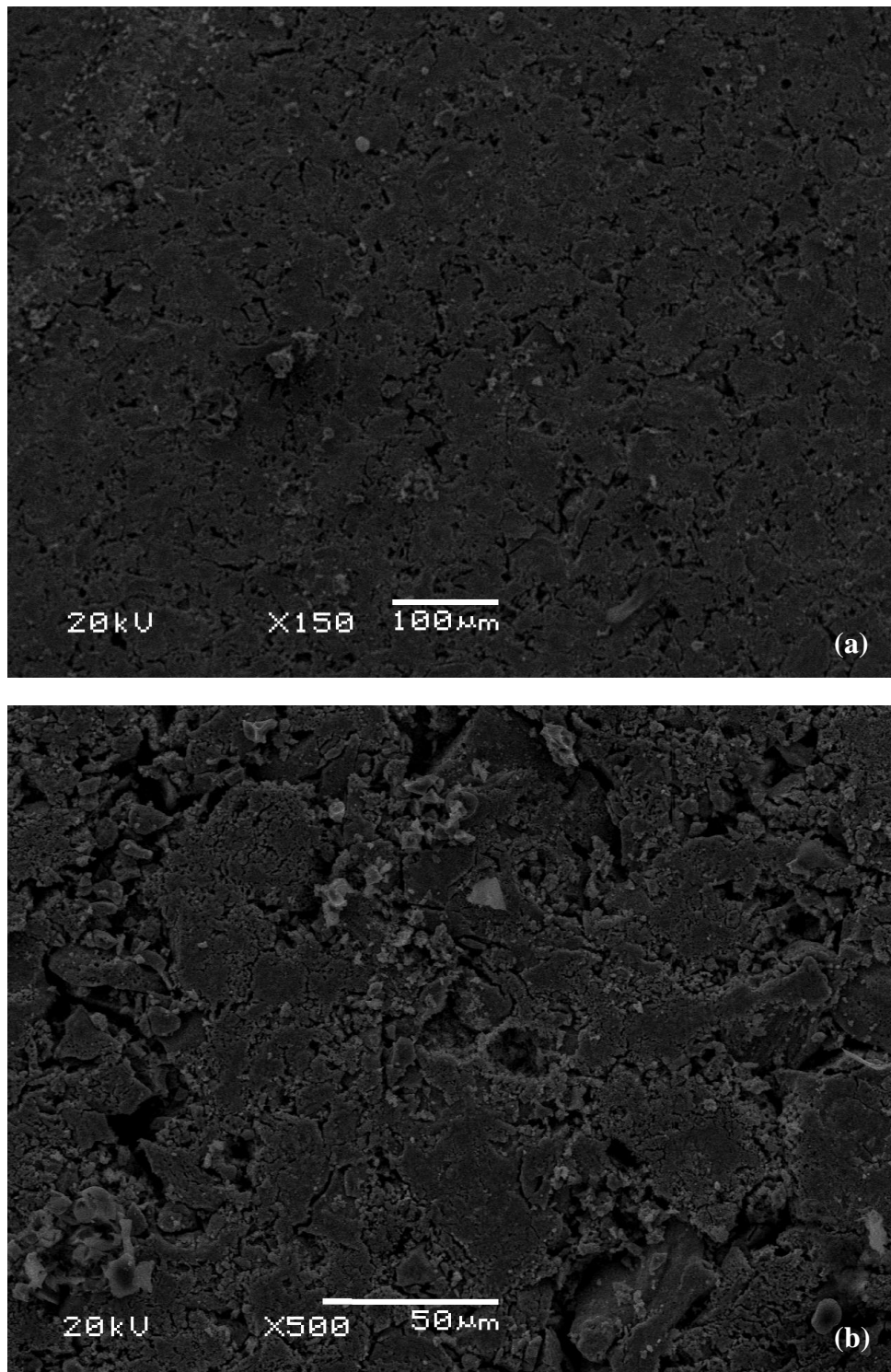


**Figura 28.** (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e propilenoglicol à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2horas; (b) ampliação de (a).

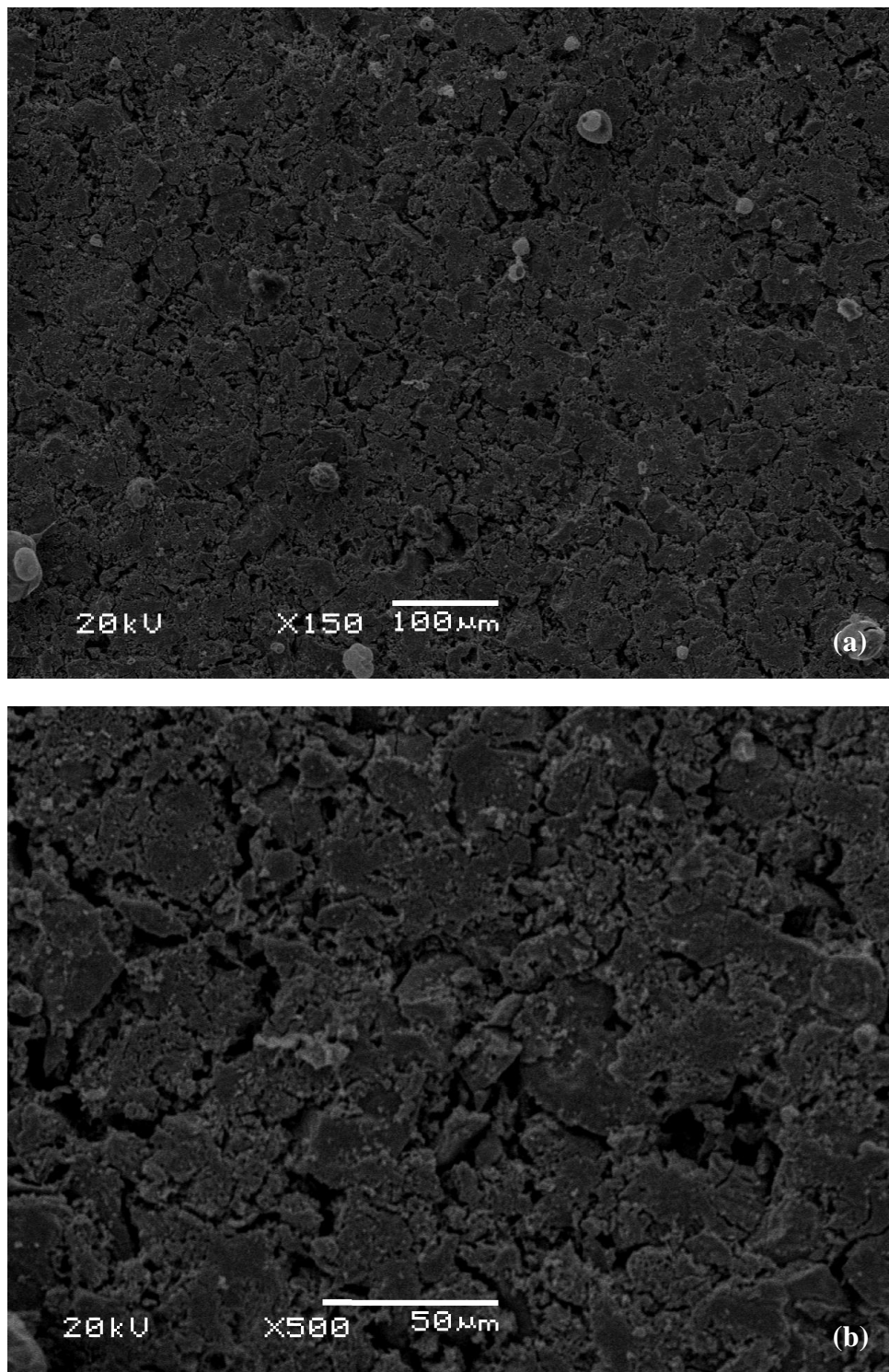
Nas deposições intermitentes utilizando etanol e 2-metoxi 1-propanol, pode-se observar uma diminuição das fissuras na superfície do filme, em comparação à deposição simples, no entanto, a formação de placas grosseiras sobrepostas em cada camada depositada acarreta uma superfície bastante irregular, onde as discontinuidades



mostram-se bastante proeminentes, tanto após a deposição da última camada de filme (Figura 29), quanto após o tratamento térmico (Figura 30).



**Figura 29.** (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

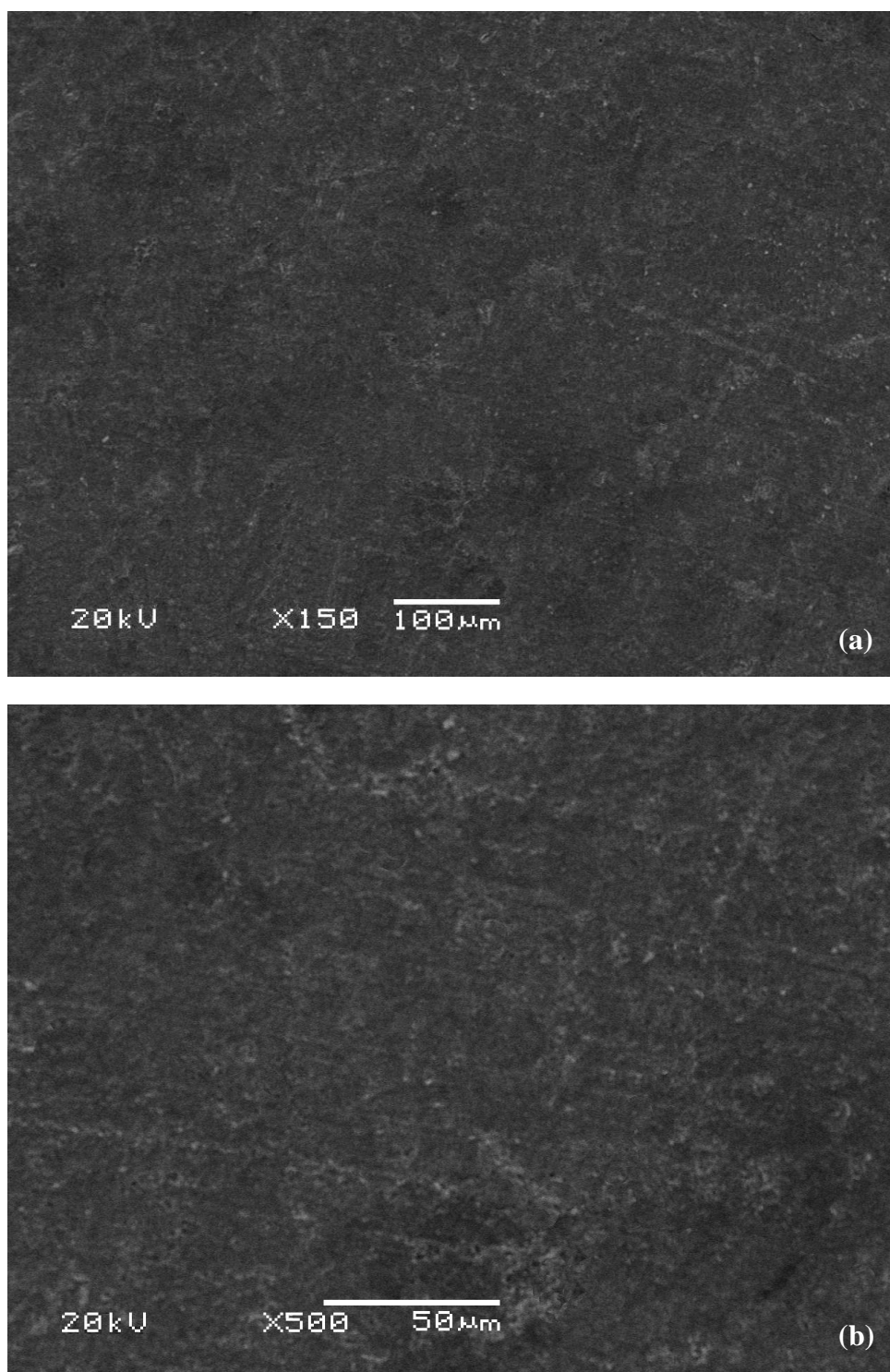


**Figura 30.** (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e 2- metoxy, 1- propanol à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2horas; (b) ampliação de (a).

A Figura 31a mostra a morfologia dos filmes obtidos a partir de deposições intermitentes com a solução de etanol e dietilenoglicol monobutil éter, neste caso, houve uma sobreposição efetiva das fissuras formadas nas primeiras camadas depositadas, formando um filme contínuo e homogêneo, observa-se que, com esta solução, houve uma evaporação adequada do solvente durante a deposição, reduzindo a

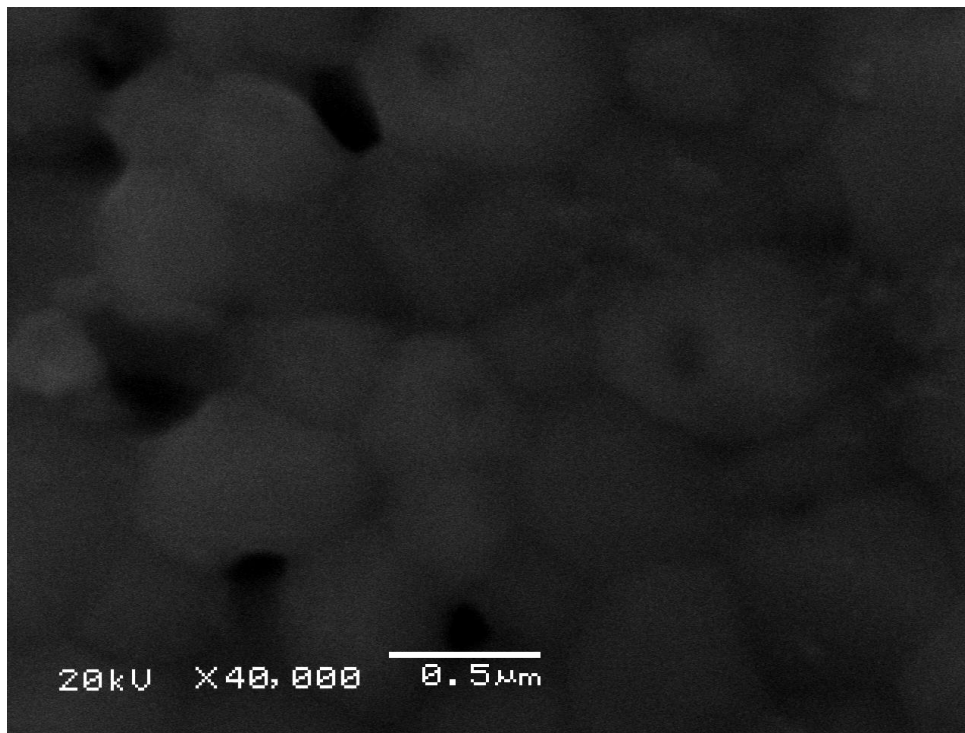


quantidade de tensões internas no filme e, com isso, formando um filme com as características desejadas.



**Figura 31.** (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico; (b) ampliação de (a).

Nota-se ainda que mesmo em maiores ampliações (Figura 31b e Figura 32), o filme mantém suas características, mostrando uma quantidade reduzida de descontinuidades e porosidade. Na Figura 32 pode ser visto, além disto, a formação do filme através da coesão de partículas com tamanho de 500 nm, e a redução da quantidade de póros, evidenciando a alta densificação do filme depositado a partir dos parâmetros operacionais propostos nesse protocolo, empregando-se como solvente da solução precursora etanol e dietilenoglicol monobutil éter.

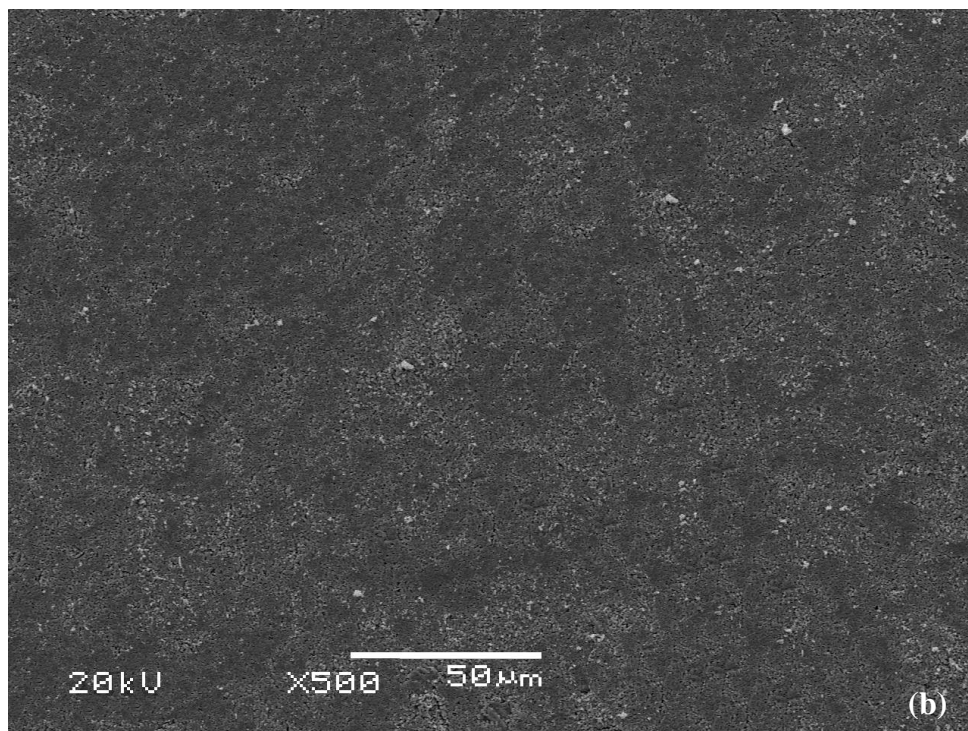
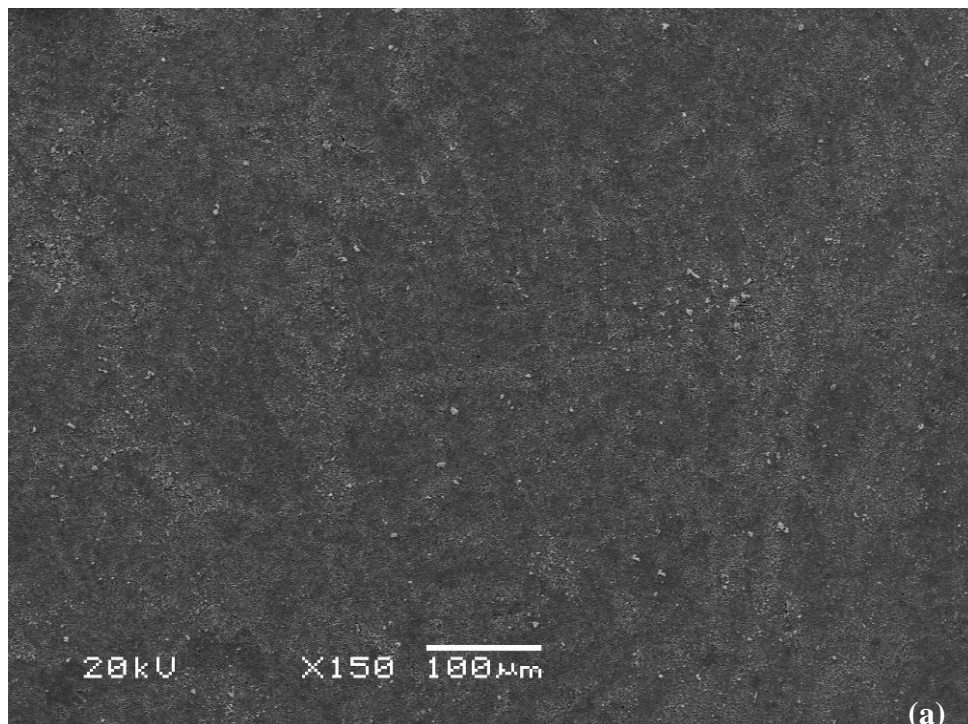


**Figura 32.** Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico.

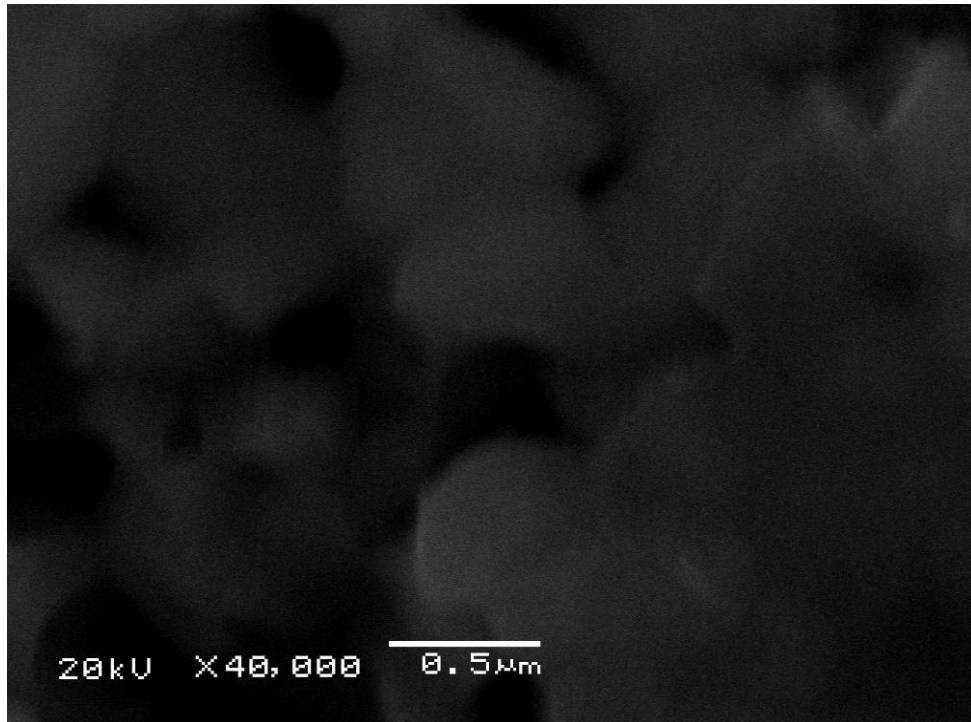
Após o tratamento térmico dos filmes depositados nestas condições (Figura 33) pode ser observado um leve aumento das descontinuidades, mostrando certa influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes.

Observa-se, ainda, que após o tratamento térmico ocorre a sinterização parcial das partículas formadoras do filme, aumentando levemente a quantidade de poros (Figura 34).

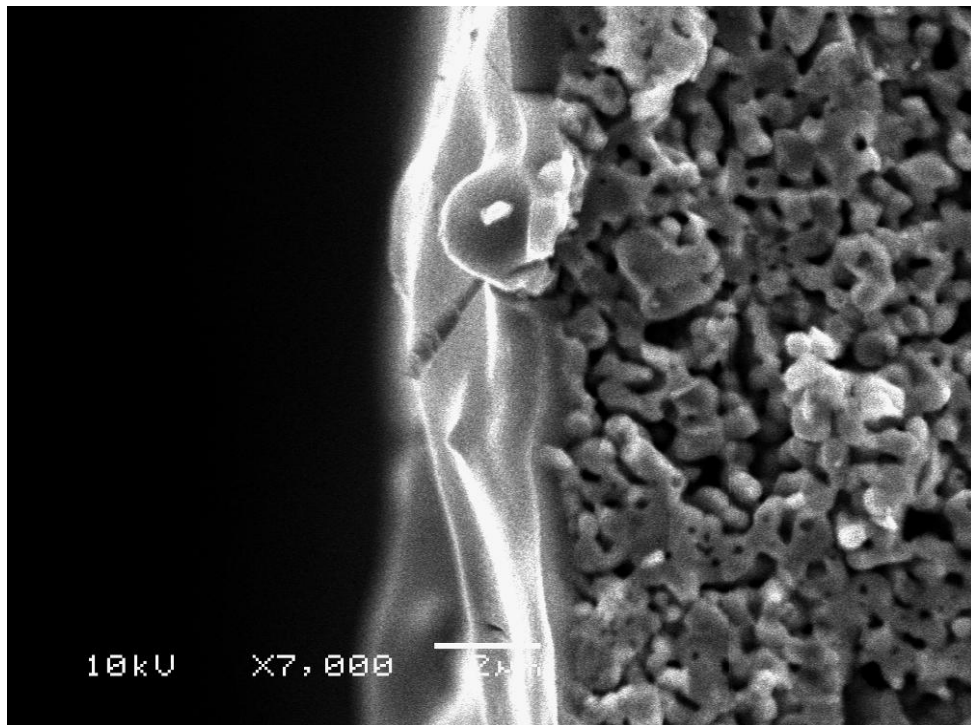
Acredita-se que a densificação do filme não é consideravelmente reduzida após o tratamento térmico, tendo em vista que os poros aparentemente não são passantes já que aparecem na última camada de filme e, portanto, estão amparados por outras duas camadas. Na seção transversal do filme, mostrada na Figura 35, pode ser visto que o filme mantém-se denso ao longo de sua espessura. Observa-se, ainda, que na interface, o filme penetra parcialmente nas porosidades do substrato, contribuindo para a forte adesão entre eles.



**Figura 33.** (a) Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas; (b) ampliação de (a).



**Figura 34.** Imagem em MEV do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, após tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

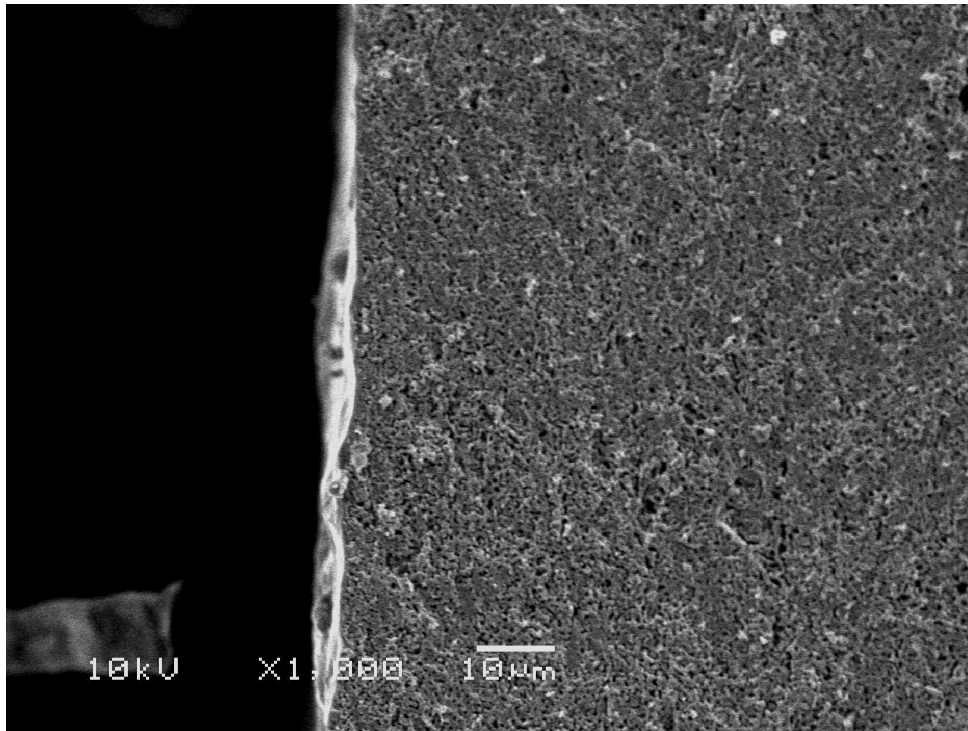


**Figura 35.** Imagem em MEV da seção transversal do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C, sem tratamento térmico.

### *Espessura de camada*

Uma das características mais importantes dos filmes de YSZ para aplicação como eletrólito de células a combustível do tipo SOFC é a espessura de camada, esta espessura deve ser a menor possível, visando a redução da queda ôhmica ao longo da espessura da camada, mesmo em temperaturas intermediárias. Segundo Steele, eletrólitos de YSZ para aplicações em SOFC de temperatura intermediária devem ter espessura inferior a 10  $\mu\text{m}$ , para que não haja perda de condutividade iônica nas temperaturas de operação da célula [110].

Os filmes obtidos através de deposições intermitentes da solução de etanol e dietilenoglicol monobutil éter apresentaram valores bastante interessantes de espessuras, mesmo após três deposições subsequentes os filmes apresentaram espessura média de  $6,10 \mu\text{m} \pm 1,99 \mu\text{m}$ , como pode ser visto na Figura 36.



**Figura 36.** Imagem em MEV da seção transversal do filme obtido após deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C sem tratamento térmico.

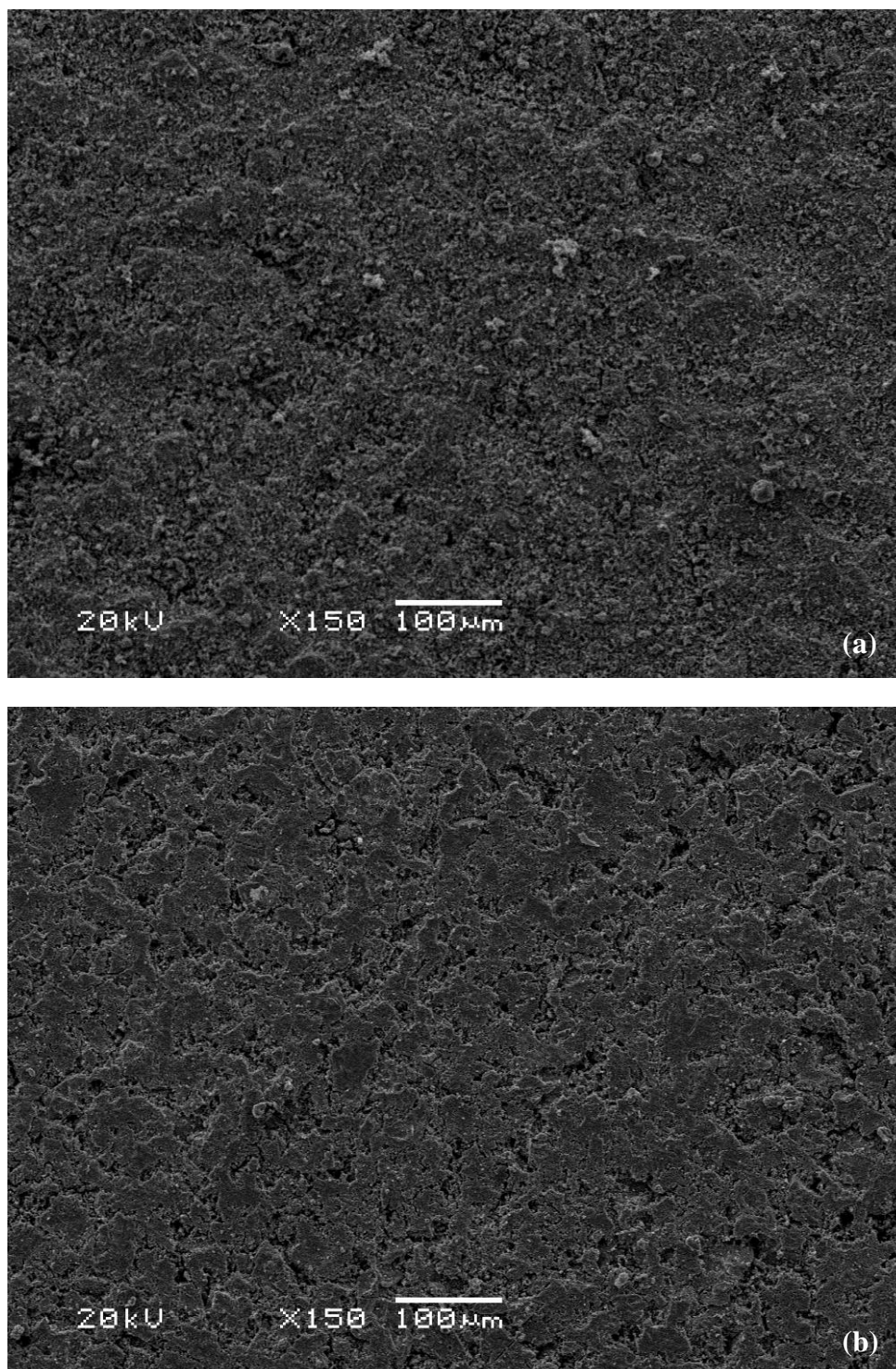
### **5.3.2. Deposição intermitente com tratamento térmico intermediário**

A partir dos resultados alcançados nas deposições intermitentes sem tratamento intermediário, foi definido o sistema com o qual foi obtido um filme com as características mais desejáveis (etanol e dietilenoglicol monobutil éter à 350 °C) e o mesmo foi testado no protocolo de deposições intermitentes com tratamento térmico intermediário.

O protocolo de deposições intermitentes com tratamento térmico intermediário consiste em três deposições intermitentes, entre as quais executasse o tratamento térmico, este protocolo foi desenvolvido visando refinar ainda mais os resultados obtidos anteriormente, visto que acreditava-se, inicialmente, que o tratamento térmico intermediário tornaria os filmes mais estáveis para a deposição das camadas subseqüentes, conseguindo com isso uma redução das descontinuidades e obtendo-se, assim, um filme bastante homogêneo.

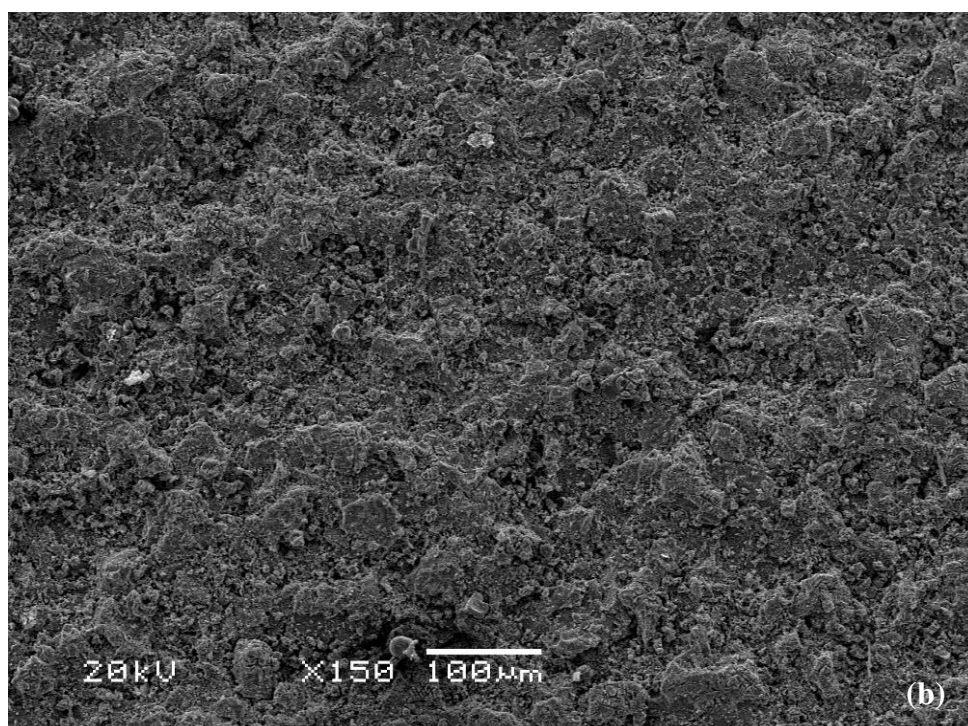
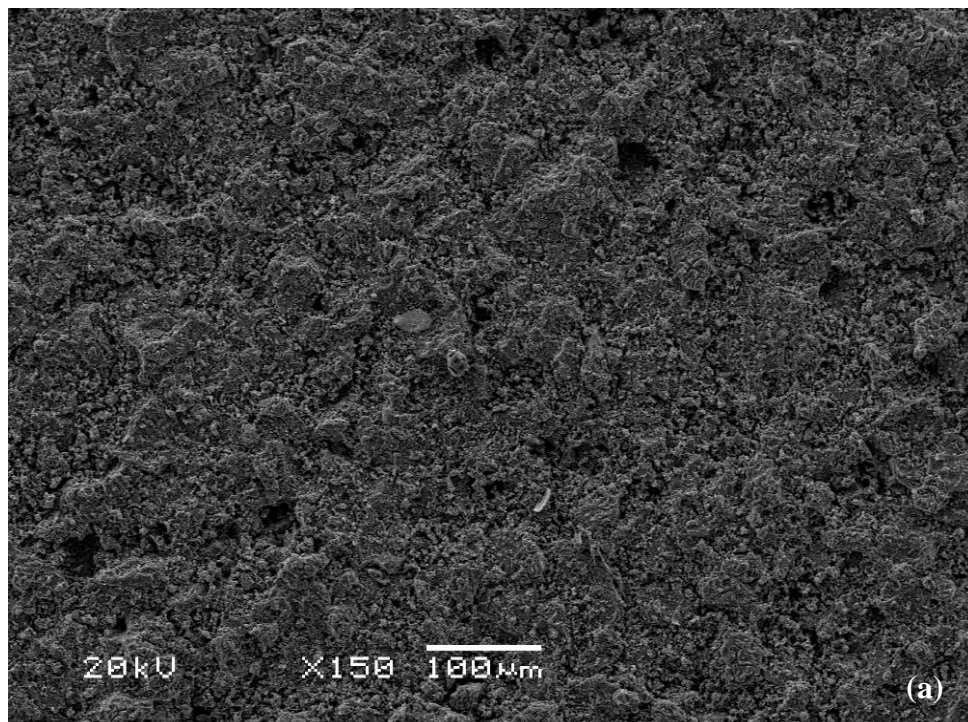
A Figura 37a mostra o filme após a deposição da primeira camada, onde pode-se ver a superfície completamente recoberta. Após o tratamento térmico (Figura 37b), ocorre uma homogeneização da morfologia superficial, no entanto, esta homogeneização vem acompanhada do surgimento de algumas descontinuidades distribuídas ao longo do filme.





**Figura 37.** Imagens em MEV do filme obtido a partir de deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C: (a) após a primeira deposição; (b) após o primeiro tratamento térmico à 700 °C por 2horas.

Após a deposição da segunda camada de filme, boa parte destas irregularidades foram recobertas pelo filme, atingindo o objetivo proposto do protocolo de deposições intermediárias, no entanto, a sobreposição da segunda camada sobre a primeira irregular acarretou a formação de uma camada ainda mais irregular, tanto antes (Figura 38a) quanto após o tratamento térmico (Figura 38b).

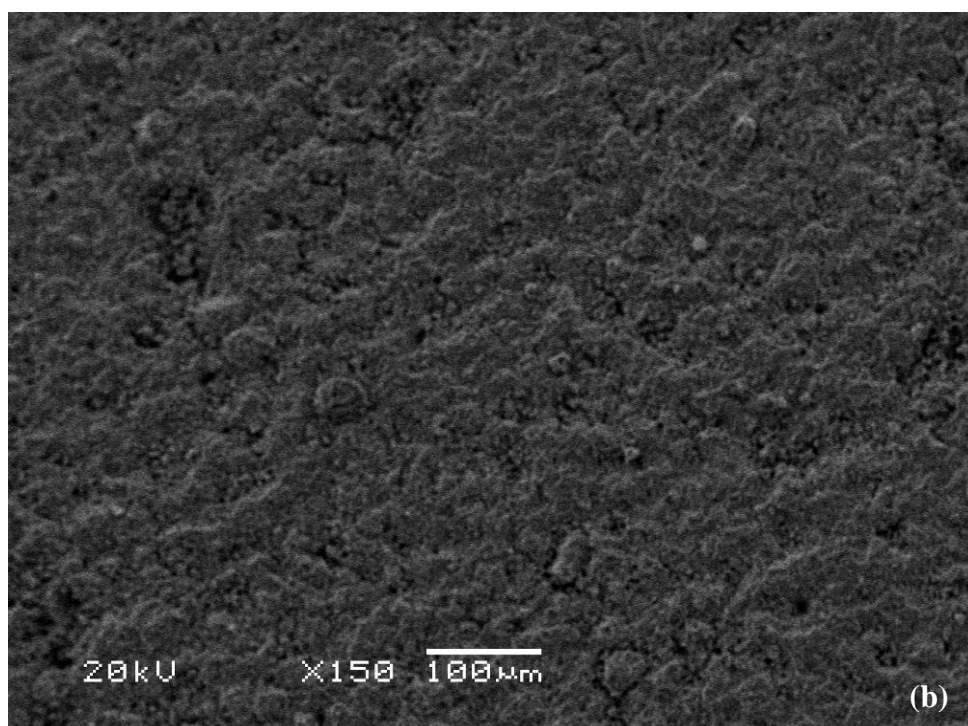
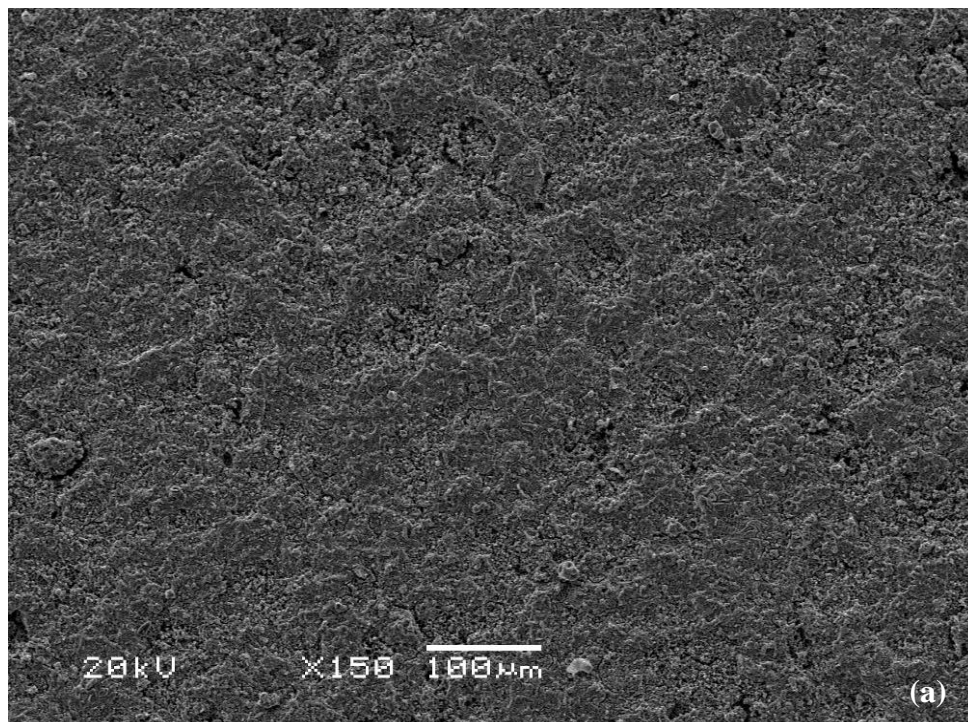


**Figura 38.** Imagens em MEV do filme obtido a partir de deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C: (a) após a segunda deposição; (b) após o segundo tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.



O mesmo comportamento foi observado após a deposição da última camada de filme, aparentemente esta camada teve certo efeito nivelador do filme, reduzindo levemente as irregularidades superficiais (Figura 39a). Não houve mudanças morfológicas significativas após o tratamento térmico final (Figura 39b).

Com o protocolo de deposições intermitentes com tratamento térmico intermediário, obteve-se um filme praticamente livre de fissuras, contudo o aspecto da superfície mostrou-se muito mais irregular que o obtido com o protocolo de deposições intermitentes sem tratamento térmico intermediário. Entende-se, então, que o sistema com o qual se obtém os melhores resultados em relação a densificação e homogeneidade superficial é o de deposições intermitentes sem tratamento térmico intermediário, à temperatura do substrato de 350 °C, utilizando como solvente da solução precursora a mistura de etanol e dietilenoglicol monobutil éter.



**Figura 39.** Imagens em MEV do filme obtido a partir de deposições intermitentes com etanol e dietilenoglicol monobutil éter à temperatura do substrato de 350 °C: (a) após a terceira deposição; (b) após o terceiro tratamento térmico à 700 °C por 2 horas.

### 5.3.3. Conclusões parciais

Nas deposições intermitentes sem tratamento térmico intermediário, não se observa melhora considerável na morfologia dos filmes obtidos a partir de propilenoglicol à 350 °C, tanto antes quanto após o tratamento térmico.

Nas deposições intermitentes sem tratamento térmico intermediário a partir de 2-metoxi 1-propanol à 350 °C, observa-se uma pequena melhora na homogeneidade superficial do filme. Contudo, isso ainda não garante a densificação e morfologia esperada.

Os filmes obtidos a partir da solução de etanol e dietilenoglicol monobutil éter à 350 °C, com deposições intermitentes sem tratamento térmico intermediário, mostrou-se bastante homogêneo, com baixa quantidade de defeitos, apresentando alguns poucos poros na ordem de 0,5 µm.

Após o tratamento térmico do filme observa-se certo aumento dos defeitos superficiais, contudo acredita-se que os defeitos não são passantes ao longo da espessura do filme, não comprometendo a estanqueidade do mesmo.

Deposições intermitentes com tratamento térmico intermediário apresentaram inicialmente uma superfície bastante irregular, que após cada tratamento térmico e deposição subsequente sofreu nivelamento. No entanto, o filme final obtido ainda apresentou, aparentemente, elevada rugosidade.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

Verificou-se ser possível obter filmes de YSZ utilizando a técnica de spray pirólise e a análise dos pós obtidos sob as mesmas condições mostrou que a zircônia forma-se a partir da evaporação do solvente e da decomposição dos precursores, estando estável após tratamento térmico em temperatura superior à 600 °C.

As análises de difração de raio X mostraram que após a deposição a YSZ é amorfa, mas após o tratamento térmico na temperatura de 700 °C por 2 horas é possível cristalizar uma das fases de alta temperatura da zircônia, no entanto através das difrações de raio X não é possível determinar se a fase estabilizada é a cúbica ou a tetragonal. Esta determinação só foi possível através das espectroscopias de infravermelho, que mostraram a cristalização da fase cúbica da zircônia, independente do solvente utilizado.

O mapeamento dos parâmetros operacionais da técnica de spray pirólise mostrou que para deposições normais, em uma camada, a temperatura do substrato exerce forte influência na morfologia dos filmes obtidos, para temperaturas de deposição muito baixas os filmes apresentam-se quebradiços. o aumento da temperatura de deposição possibilita uma homogeneização dos filmes obtidos, reduzindo o número de fissuras. No entanto, temperaturas do substrato muito elevadas geram a formação de um filme pulverulento.

O tipo de solvente utilizado também influencia na morfologia dos filmes obtidos, solventes que possuem ponto de ebulição muito baixos acarretam a evaporação descontrolada do solvente, formando um filme bastante quebradiço. O aumento da temperatura de ebulição do solvente auxilia na evaporação adequada, originando filmes com características morfológicas mais satisfatórias.

Em todos os casos de deposições normais, em uma camada, o tratamento térmico ocasionou aumento das discontinuidades superficiais, demonstrando sua influência nas características morfológicas dos filmes.

O protocolo de deposição em multi camadas sem tratamento térmico intermediário tinha em vista a homogeneização dos filmes obtidos, sendo que multi camadas de filme acabam cobrindo discontinuidades das camadas anteriores. Este comportamento pode ser observado para os filmes obtidos sob este protocolo de

deposição, em especial aqueles obtidos a partir de etanol e dietilenoglicol monobutil éter.

O tratamento térmico executado após as deposições intermitentes propiciou certo aumento das descontinuidades superficiais, contudo, acredita-se que estes defeitos não se prolonguem ao longo de toda a espessura do filme, sendo assim, a estanqueidade do filme não é prejudicada após o tratamento térmico.

Visando aprimorar ainda mais os resultados, foram depositados filmes em multi camadas com tratamento térmico intermediário, no entanto o tratamento térmico acarretou aumento da rugosidade superficial a cada deposição, apresentando uma morfologia bastante rugosa, mesmo sendo homogênea.

A partir dos resultados obtidos, com o mapeamento dos parâmetros operacionais, conclui-se, que o sistema de deposição que propiciou resultados satisfatórios, com relação à morfologia superficial e microestrutural, tendo em vista sua aplicação como eletrólito de SOFC foi a deposição intermitente sem tratamento térmico intermediário, utilizando como solvente etanol e dietilenoglicol monobutil éter, à temperatura do substrato de 350 °C. Os filmes obtidos nestas condições apresentaram espessura de camada de  $6,10 \mu\text{m} \pm 1,99 \mu\text{m}$ .

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar o estudo dos filmes obtidos neste trabalho, sugerem-se os seguintes temas a serem estudados:

- Avaliar demais parâmetros da técnica de spray pirólise.
- Verificar a compatibilidade dos filmes com o material do ânodo, visando a estruturação completa da célula.
- Testar a aderência dos filmes ao substrato de LSM.
- Completar a caracterização microestrutural do filme através de espectroscopia Raman.
- Confirmar a estanqueidade do filme através de ensaios de permeação gasosa a oxigênio.
- Testar outras temperaturas de tratamento térmico, visando verificar sua influência nas características dos filmes.
- Desenvolver metodologias para obtenção dos filmes através de outras técnicas, como síntese por sol-gel e deposição por *dip-coating*, visando comparar os filmes formados.
- Caracterizar eletroquimicamente os filmes através de espectroscopia de impedância eletroquímica em altas temperaturas, visando monitorar a condutividade iônica dos filmes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] A.B. Stambouli, E. Traversa. “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol 6, p. 433, 2002.
- [2] A.B. Stambouli, E. Traversa. “Fuel cells, an alternative to standard sources of energy”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol 6, p. 297, 2002.
- [3] V.H. Mendez, J. Rivier, J.I. de la Fuente, T. Gómez, J. Arceluz, J. Marín, A. Madurga. “Impact of distributed generation on distribution investment deferral”, **International Journal of Electrical Power and Energy Systems**. vol 28, p. 244, 2006.
- [4] M.F. Akorede, H. Hizam, E. Pouresmaeil, “Distributed energy resources and benefits to the environment”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol 14, p. 724, 2010.
- [5] V. Kirubakaran V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian, “A review on gasification of biomass”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol. 13, p. 179, 2009.
- [6] I.B. Fridleifsson. “Geothermal energy for the benefit of the people”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol 5, p. 299, 2001.
- [7] H. Louie, K. Strunz, “Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) for Energy Cache Control in Modular Distributed Hydrogen-Electric Energy Systems”, **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, vol. 17, p. 2361, 2007.
- [8] V.S. Bagotsky. **Electrochemistry Encyclopedia – Fuel Cell**, 2009.
- [9] L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, **Fuel Cell Systems**, 1994.
- [10] G. Wand, **Fuel Cell History Part 1**, 2006.
- [11] F.T. Bacon, “Fuel cells, past, present and future”, **Electrochimica Acta**, vol. 14, p. 569, 1969.
- [12] J.M. Andújar, F. Segura, “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol. 13, p. 2309, 2009.

- 
- [13] M. W. Ellis, M.R. Von Spakovsky, D.J. Nelson, "Fuel cell systems: efficient, flexible energy conversion for the 21st century", **IEEE Proceedings**, vol. 89, p. 1808, 2001.
- [14] M. Farooque, H. C. Maru, "Fuel cells-the clean and efficient power generators", **IEEE Proceedings**, vol. 89, p. 1819, 2001.
- [15] B. L. Garcia, V.A. Sethuraman, J. W. Weidner, R.E. White, R. Dougal, "Mathematical Model of a Direct Methanol Fuel Cell", **Journal of Fuel Cell Science and Technology**. vol. 1, p. 43, 2004.
- [16] J. B. O'Sullivan, "Fuel cells in distributed generation", **Power Engineering Society Summer Meeting**, vol. 1, p. 568, 1999.
- [17] P.K. Srivastava T. Quach, Y.Y. Duan, R. Donelson, S.P. Jiang, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, "Electrode supported solid oxide fuel cells: Electrolyte films prepared by DC magnetron sputtering", **Solid State Ionics**. Vol. 99, p. 311, 1997.
- [18] S.T. Aruna, K.S. Rajam, "A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coating using mixture of acetone and ethanol solvents", **Materials Chemistry and Physics**. Vol. 111, p. 131, 2008.
- [19] N. Q. Minh. "Ceramic Fuel Cells", **Journal of American Ceramic Society**. Vol. 76 p. 563, 1993.
- [20] C.Y. Wang. "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering". **Chemical Reviews**, Vol. 104, p. 4727, 2004.
- [21] L. Cooper, S. Benhaddad, A. Wood, D.G. Ivey, "The effect of surface treatment on the oxidation ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects", **Journal of Power Sources**, vol. 184, p. 220, 2008.
- [22] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", **Nature Materials**. vol. 3, p. 17, 2004.
- [23] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, "Recent Advances in materials for fuel cells", **Annual Review of Materials Research**. vol. 33, p. 183, 2003.



- 
- [24] J. M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt, “Materials for lower temperature solid oxide fuel cells”, **Journal of Material Science**. vol. 36, p. 1161, 2001.
- [25] C. Lu W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte, “A Comparison of Cu-Ceria-SDC and Au-Ceria-SDC Composites for SOFC Anodes”, **Journal of Electrochemical Society**. vol. 150, p. 1357, 2003.
- [26] S. Tao, J.T.S. Irvine, “A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel”, **Nature Materials**. vol. 2, p. 320, 2003.
- [27] M. Gong, D. Bierschenk, J. Haag, K.R. Poeppelmeier, S. A. Barnett, C. Xu, J.W. Zondlo, X. Liu, “Degradation of  $\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{CrO}_{9-\delta}$  solid oxide fuel cell anodes in phosphine-containing fuels”, **Journal of Power Sources**, vol. 195, p. 4013, 2010.
- [28] S. Tao, J.T.S. Irvine, “Optimization of Mixed Conducting Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  and  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  Solid Solutions as Potential SOFC Anode Materials”, **Journal of Solid State Chemistry**. vol. 165, p. 12, 2002.
- [29] A.-L. Sauvet J. Fouletier, “Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature”, **Journal of Power Sources**. vol. 101, p. 259, 2001.
- [30] S. Q. Hui A. Petric, “Electrical Properties of Yttrium-Doped Strontium Titanate under Reducing Conditions”, **Journal of Electrochemical Society**. vol. 149, p. 1, 2001.
- [31] J. Canales-Vázquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, “Electrical properties in  $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$ : a potential anode for high temperature fuel cells”, **Solid State Ionics**. vol. 159, p. 159, 2003.
- [32] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, “Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides”, **Solid State Ionics**. vol. 53, p. 597, 1992.
- [33] A. Hagiwara, N. Hobarra, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito, “Preparation of LSM/ScSZ composite powder materials by spray pyrolysis for the pre-fabrication of SOFC cathodes”, **Solid State Ionics**. vol. 178, p. 1552, 2007.

- 
- [34] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, Y. Tabata, M. Arakawa, "A study of cathode materials for intermediate temperature SOFCs prepared by the sol-gel method", **Solid State Ionics**. vol.175, p. 23, 2004.
- [35] M.S. Toprak, M. Darab, G.E. Syvertsen, M. Muhammed, "Synthesis of nanostructured BSCF by oxalate co-precipitation – As potential cathode material for solid oxide fuels cells", **International Journal of Hydrogen Energy**. article in press, 2010.
- [36] A. Dutta, J. Mukhopadhyay, R.N. Basu, "Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells", **Journal of the European Ceramic Society**. vol. 29, p. 2003, 2009.
- [37] Y. Liu, W. Rauch, S. Zha, M. Liu, "Fabrication of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  cathodes for solid oxide fuel cells using combustion CVD", **Solid State Ionics**. vol. 166, p. 261, 2004.
- [38] S.P. Simner, J. F. Bonnett, N. L. Canfield, K. D. Meinhardt, J. P. Shelton, V. L. Sprengle, J. W. Stevenson, "Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes", **Journal of Power Sources**. vol. 113, p. 1, 2003.
- [39] J.-W. Lee, Z. Liu, L. Yang, H. Abernathy, S. Choi, H. Kim, M. Liu, "Preparation of dense and uniform  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes", **Journal of Power Sources**. vol. 190, p. 307, 2009.
- [40] D. Montinaro, V.M. Sglavo, M. Bertoldi, T. Zandonella, A. Aricò, M. Lo Faro, V. Antonucci, "Tape casting fabrication and co-sintering of solid oxide "half cells" with a cathode–electrolyte porous interface", **Solid State Ionics**. vol. 177, p. 2093, 2006.
- [41] J. Piao, K. Sun, N. Zhang, S. Xu, "A study of process parameters of LSM and LSM–YSZ composite cathode films prepared by screen-printing", **Journal of Power Sources**. vol. 175, p. 288, 2008.
- [42] L. Baqué, A. Serquis, "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**. vol. 254, p. 213, 2007.

- 
- [43] D. Perednis, L. J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis", **Solid State Ionics**. vol. 166, p. 229, 2004.
- [44] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, N. Sakai, M.E. Brito, H. Yokokawa, "Evaluation of Laves-phase forming Fe–Cr alloy for SOFC interconnects in reducing atmosphere", **Journal of Power Sources**. Vol. 176, p. 54, 2008.
- [45] A. H. Heuer et al. "HREM studies of coherent and incoherent interfaces in ZrO<sub>2</sub>-containing ceramics: A preliminary account", **Ultramicroscopy**. Vol. 18, p. 335, 1985.
- [46] G. Garcia, A. Figueras, R. I. Merino, V. M.Orera, J. Llibre, "Structural and optical properties of yttria-stabilized-zirconia films grown by MOCVD", **Thin Solid Films**. Vol. 370, p. 173, 2000.
- [47] G. Štefanić, M. Didović, S. Musić, "The influence of thermal treatment on the phase development of ZrO<sub>2</sub>–NiO precursors", **Journal of Molecular Structure**, Vol. 834, p. 435, 2007.
- [48] E. Djurado, , E. Meunier, "Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis", **Journal of Solid State Chemistry**. Vol. 141, p. 191, 1998.
- [49] J. Holgado, J. P. Espinós, F. Yubero, A. Justo, M. Ocaña, J. Benítez, A. R. González-Elipe, "Ar stabilisation of the cubic/tetragonal phases of ZrO<sub>2</sub> in thin films prepared by ion beam induced chemical vapour deposition" , **Thin Solid Films**. Vol. 389, p. 33, 2001.
- [50] D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, R. Stevens, "A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilised zirconia", **Materials Research Bulletin**. Vol. 41, p. 1437, 2006.
- [51] C. Viazzi, J-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabé, "Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol–gel route", **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 452, p. 377, 2008.
- [52] F. Boulc'h, E. Djurado, "Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution", **Solid State Ionics**. vol. 79, p. 147, 1995.

- 
- [53] J. M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt, "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells", **Journal of Material Science**. vol. 36, p. 1161, 2001.
- [54] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh, " $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on dense YSZ substrates by CVD method under atmospheric pressure for intermediate temperature SOFC applications", **Surface and Coatings Technology**. Vol. 200, p. 4797, 2006.
- [55] R.O. Fuentes, R.T. Baker, "Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes", **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 33, p. 3480, 2008.
- [56] L. Xiong, S. Wang, Z. Wang, T. Wen, "Effect of samarium doped ceria nanoparticles impregnation on the performance of anode supported SOFC with (Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3- $\delta$</sub>  cathode" **Journal of Rare Earths**. Vol. 28, p. 96, 2010.
- [57] H.-T. Lim, A.V. Virkar, "Measurement of oxygen chemical potential in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ceria-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia bi-layer electrolyte, anode-supported solid oxide fuel cells", **Journal of Power Sources**. Vol. 192, p. 267, 2009.
- [58] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, "Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite type oxide", **Solid State Ionics**. vol. 79, p. 147, 1995.
- [59] J.P.P. Huijsmans. "Ceramics in solid oxide fuel cells", **Cur. Opinion in Solid State and Materials Science**. Vol. 5, p. 317, 2001.
- [60] E. Pereyra-Perea, M. R. Estrada-Yáñez, M. Garcia, "Preliminary studies on luminescent terbium-doped ZrO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol - gel process", **Journal of Physics D Appl. Phys.**, vol. 31, p. L7, 1998.
- [61] K. An, K. S. Ravichandran, R. E. Dutton, S. L. Semiatin, "Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Monolithic and Multilayer Coatings of Alumina and Ytria-Stabilized Zirconia", **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 82, p. 673, 1999.
- [62] Guo-Long Tan, Xi-Jum Wu, "Electronic conductivity of a ZrO<sub>2</sub> thin film as an oxygen sensor", **Thin Solid Films**, vol. 330, p. 59, 1998.

- 
- [63] K. W. Chour, J. Chen, R. Xu, "Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications", **Thin Solid Films**, vol 304, p. 106, 1997.
- [64] T. Koch, P. Ziemann, "Effects of ion-beam-assisted deposition on the growth of zirconia films", **Thin Solid Films**, vol. 303, p. 122, 1997.
- [65] E. Ritter, "Optical film materials and their applications", **Applied Optics**, vol 15, p. 2318, 1976.
- [66] S. C. Singhal. "Advances in solid oxide fuel cell technology". **Solid State Ionics**. Vol. 135, p. 305, 2000.
- [67]C.J. Howard, B.A. Hunter,D-J. Kim, "Oxygen Position and Bond Lengths from Lattice Parameters in Tetragonal Zirconias". **Journal of American ceramic society**, vol. 81, p. 241, 1998.
- [68] P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, "X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures", **Physical Review B**, vol. 48, p. 10063, 1993.
- [69] D.Z. Florio, R. Muccilo, "Effect of boron oxide on the cubic-to-monoclinic phase transition in yttria-stabilized zirconia", **Materials Research Bulletin**, vol 39, p. 1539, 2004.
- [70] M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia", **Journal of Materials Science** ,vol 17, p. 3113, 1982.
- [71] C. Kueir-Weei, C. Jong, X. Ren, "Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications", **Thin Solid Films**, vol. 304, p. 106, 1997.
- [72] H. Xiaodong, M. Bin, S. Yue, L. Bochao, L. Mingwei, "Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs", **Applied Surface Science**, vol. 254, p. 7159, 2008.

- 
- [73] W. Haiqian, J. Weijie, Z. Lei, G. Yunhui, X. Bin, J. Yousong, S. Yizhou, "Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode-supported SOFC", **Solid State Ionics**, article in press, 2010.
- [74] W.A. Bryant, "The fundamentals of chemical vapour deposition", **Journal of Materials Science**, vol. 12, p. 1285, 1977.
- [75] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy", **Thin Solid Films**, vol. 216, p. 84, 1992.
- [76] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, "Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films", **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 113, p. 86, 1966.
- [77] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, K.J. Ward, C.S. Ashley, "Sol-Gel Thin Film Formation", **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 121, p. 294, 1990.
- [78] J.M. Mochel, "Electrically Conducting Coating on Glass and other Ceramic Bodies", **US Patent 2,564,707**, 1951.
- [79] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, "Process for Making Conductive Film", **US Patent 3,148,084**, 1964.
- [80] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tijburg, H.X. Willems, "Thin MgO Layers for Effective Hopping Transport of Electrons", **Philips Journal of Research**, vol. 50, p. 365, 1996.
- [81] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, "Growth of Y-Ba-Cu-O Superconducting Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis", **Thin Solid Films**, vol. 193, p. 841, 1990.
- [82] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put, J. Schoonman, "Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique", **Journal of Materials Chemistry**, vol. 6, p. 765, 1996.
- [83] S.E. Pratsinis, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders", **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 24, p. 197, 1998.
- [84] G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 76, p. 2707, 1993.

- 
- [85] E. Djurado, E. Meunier, "Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray Pyrolysis", **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 141, p. 191, 1998.
- [86] F.L. Yuan, C.H. Chen, E.M. Kelder, J. Schoonman, "Preparation of zirconia and yttria-stabilized zirconia (YSZ) fine powders by flame-assisted ultrasonic spray pyrolysis (FAUSP)", **Solid State Ionics**, vol. 109, p. 119, 1998.
- [87] S.C. Zhang, G.L. Messing, "Synthesis of Solid, Spherical Zirconia Particles by Spray Pyrolysis", **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 73, p. 61, 1990.
- [88] D. Perednis, "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solide Oxide Fuel Cells". **Tese (Doutorado) - Suiss Federal Institute of Technology**, Zurich, 2003.
- [89] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. Van Der Put, J. Schoonman, "Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique", **Journal of Materials Chemistry**, vol. 6, p. 765, 1996.
- [90] A.A. Rizkalla, A.H. Lefebvre, "Influence of Liquid Properties on Airblast Atomizer Spray Characteristics", **Journal of Engineering for Power**, vol. 97, p. 173, 1975.
- [91] C.M. Lampkin, "Aerodynamics of Nozzles Used in Spray Pyrolysis", **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, vol. 1, p. 405, 1979.
- [92] R. Rajan, A.B. Pandit, "Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization", **Ultrasonics**, vol. 39, p. 235, 2001.
- [93] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, "Current and Droplet Size in the Electro spraying of Liquids. Scaling Laws", **Journal of Aerosol Science**, vol. 28, p. 249, 1997.
- [94] J.M. Grace, J.C.M. Marijnissen, "A Review of Liquid Atomization by Electrical Means", **Journal of Aerosol Science**, vol. 25, p. 1005, 1994.
- [95] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes", **Journal of Electrostatics**, vol. 25, p. 165, 1990.

- 
- [96] W.M. Sears, M.A. Gee, "Mechanics of Film Formation During the Spray Pyrolysis of Tin Oxide", **Thin Solid Films**, 165(1), p. 265-277, 1988.
- [97] H. F. Yu, W.H. Liao, "Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis", **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 41, p. 993, 1998.
- [98] C.H. Chen, K.N. Varhaug, J. Schonman, "Coatings yttria-stabilized-zirconia (YSZ) thin films on gadolinia-doped ceria (GDC) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique", **Journal of Materials Synthesis and Processing**, vol. 4, p. 189, 1996.
- [99] D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, "Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis", **Thin Solid Films**, vol. 474, p. 84, 2005.
- [100] C.H. Chen, E.M. Kelder, J. Schoonman, "Unique porous LiCoO<sub>2</sub> thin layers prepared by electrostatic spray deposition", **Journal of Materials Science**, vol. 31, p. 5437, 1996.
- [101] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, "Influence of the process parameters on the ESD synthesis of thin film YSZ electrolytes", **Solid State Ionics**, vol. 177, p. 1981, 2006.
- [102] D. Perednis, L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis", **Solid State Ionics**, vol. 166, p. 229, 2004.
- [103] O. Stryckmans, T. Segato, P.H. Duvigneaud, "Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from beta- diketone", **Thin Solid Films**, vol. 283, p. 17, 1996.
- [104] H.M. Ismail, "Characterization of the decomposition products of zirconium acetylacetonate: nitrogen adsorption and spectrothermal investigation", **Power Technology**, vol. 85, p. 253, 1995.
- [105] D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, R. Stevens, "A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilized zirconia", **Materials Research Bulletin**, vol. 41, p. 1437, 2006.



- 
- [106] Y.B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, "Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 71, p. 235, 2001.
- [107] I. M. de Andrade, "Zircônia Estabilizada com a adição de Cério e Neodímio", **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.
- [108] S. Farhikhte, A. Maghsoudipour, B. Raissi, "Synthesis of nanocrystalline YSZ (ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powder by polymerized complex method", **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 491, p. 402, 2010.
- [109] M.J.L. Østergård, "Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition", **Electrochimica Acta**. vol. 40, p. 1971, 1995.
- [110] B. C. H. Steele, "Material science and engineering: The enabling technology for the commercialization of fuel cell systems", **Journal of Materials Science**, vol. 36, p. 1053, 2001.