

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE BÁRIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO  
DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM PaCOS-TI**

**SEBASTIÃO DE CAMPOS MANTOVANI**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
JULHO – 2015

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE BÁRIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO  
DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM PaCOS-TI**

**SEBASTIÃO DE CAMPOS MANTOVANI**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy  
Ribeiro-UENF, como parte das  
exigências para obtenção de título de  
Mestre em Engenharia e Ciência dos  
Materiais.

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior.**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
JULHO – 2015

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE BÁRIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO  
DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM PaCOS-TI**

**SEBASTIÃO DE CAMPOS MANTOVANI**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy  
Ribeiro - UENF, como parte das  
exigências para obtenção de título de  
Mestre em Engenharia e Ciência dos  
Materiais.

Aprovada em 31 de julho de 2015

Comissão examinadora:

---

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PhD. Engenharia Mecânica) – LAMAV/CCT/ UENF

---

Prof. Marcello Filgueira (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) – LAMAV/CCT/ UENF

---

Prof. Valtency Ferreira Guimarães (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) – Faculdade  
Redentor

---

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc. Eng. Metalúrgica e de  
Materiais) – LAMAV/CCT/ UENF (Orientador)

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE BÁRIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO  
DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM PaCOS-TI**

**SEBASTIÃO DE CAMPOS MANTOVANI**

31 DE JULHO DE 2015

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

No presente trabalho foram produzidos filmes de cobaltita férrica de bário dopados com estrôncio (CFBE), na estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , por Spray-Pirólise em substratos de quartzo e ZEI. Foram investigados os efeitos das condições de deposição, como temperatura de substrato (350 a 500 °C), tempo de deposição (5 a 20 min), fluxo da solução precursora (0,5 a 2,0 mL/min) e processamento térmico, nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e composicionais, visando aplicação como catodo em pilhas a combustível do tipo PaCOS-TI. A caracterização por difração de raios X revelou a formação da estrutura perovskita após a etapa de tratamento térmico com crescimento preferencial na direção (200) em  $2\theta = 44,05^\circ$  com tamanho médio de cristalito de 43,0 nm. A caracterização por microscopia confocal revelou que os filmes depositados nas temperaturas de substrato de (400 a 500 °C) apresentaram-se com aspecto uniforme, isentos de trincas e aderentes ao substrato. As curvas da variação  $\ln\sigma T \times 1/T$ , para todos os filmes apresentaram apenas uma energia de ativação para toda faixa de temperatura de medida analisada, com valores médios de 0,94 e 0,98 eV sobre substrato de quartzo e ZEI, respectivamente. O filme de CFBE depositado sobre substrato de ZEI com fluxo de 0,5 mL/min na temperatura de 400 °C durante 20 minutos apresentou condutividade elétrica a 800 °C no valor de  $31,12 \text{ S.cm}^{-1}$ . Este filme é o que melhor atende os requisitos para aplicação como catodo em PaCOS-TI.

Abstract of the Dissertation presented to the CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master Degree in Engineering and Materials Science

**BARIUM FERRIC COBALTITE FILMS DOPED WITH STRONTIUM DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS FOR APPLICATION IN IT-SOFC.**

**SEBASTIÃO DE CAMPOS MANTOVANI**

**JULY 31<sup>st</sup>, 2015**

**Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

In this work, barium cobaltite ferric films doped with barium strontium (BSCF) were produced by spray-pyrolysis with  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  stoichiometry on quartz and YSZ substrates. The effects of deposition conditions as substrate temperature (350 to 500 °C), deposition time (5 to 20 min) precursor solution flow (0.5 to 2.0 mL/min) and thermal processing on structural, morphological, electrical and compositional properties were investigated, aiming their application as cathode in intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC). The characterization by X-ray diffraction revealed the formation of the perovskite structure after heat treatment and preferential direction growth (200) in  $2\theta = 44.05^\circ$  with an average crystallite size of 43.0 nm. The characterization by confocal microscopy showed that films deposited at substrate temperatures ranging from 400 to 500 °C were homogeneous, free of cracks and adherent to the substrate. The curves  $\ln\sigma T \times 1/T$  for all films presented only one activation energy for the electrical conduction process, with average values of 0.94 and 0.98 eV for quartz and YSZ substrates, respectively. The BSCF film deposited on YSZ substrate with flow rate of 0.5 mL/min at 400 °C for 20 minutes showed electrical conductivity at 800 °C of  $31.12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . This film is the most suitable for application as cathode in IT-SOFC.

Dedico este trabalho aos meus pais (em memória), minhas filhas, irmãos, amigos e amigas que foram presença constante em minha vida e ao longo dessa jornada, pois sempre me incentivaram a lutar, vencer barreiras, alcançar vitórias na conquista de novos horizontes.

## Agradecimentos

- A Deus por me conceder toda benção e capacidade de vencer barreiras para realização de um grande sonho, ao concluir mais esta etapa em minha vida;
- Aos meus pais, Primo Rainolfo Mantovani (em memória) e Luzia Paula Mantovani (em memória) a quem devo toda minha formação;
- As minhas filhas Clarissa Ribeiro Mantovani e Letícia Ribeiro Mantovani que sempre estiveram ao meu lado nos momentos difíceis, alegres e vitoriosos, todo meu amor, carinho e admiração;
- Ao meu professor e Orientador Dr. Herval Ramos Paes Junior pela dedicação, carisma, grande zelo pelo trabalho desempenhado, por sua humanidade refletida nas lições de vida que jamais esquecerei;
- A toda minha família, em especial meus irmãos pelo apoio recebido;
- Ao meu amigo e ex-aluno Valtency Ferreira Guimarães pelo grande apoio recebido durante este mestrado;
- A minha grande amiga e colega de mestrado Carla de Souza Manhanini, toda minha gratidão pelo grande apoio recebido como uma coorientadora;
- Aos amigos (as) Alexandre, Nicolle, Juliana, Águida, Isabela, Elisângela, Sandro e Suelen pela ajuda direta ou indireta no desenvolvimento deste trabalho;
- À Escola Estadual “Professor Tomás Aquino Pereira” (berço de minha formação e trabalho), funcionários e todo corpo docente;
- Aos colegas de mestrado, funcionários e professores que contribuíram direta ou indiretamente para realização desta dissertação, toda minha gratidão;

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XVII
ABREVIATURAS: .....	XIX
<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 – AS PILHAS PACOS.....	4
2.2 – O CATODO NA PILHA PACOS .....	7
2.3 MATERIAIS PARA CATODO DE PACOS.....	9
2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES CATÓDICOS .....	11
2.4.1 - Deposição de filmes por Spray-Pirólise. ....	11
2.4.2 - Deposição de filmes por Laser Pulsado (DLP) .....	14
2.4.3 – Deposição de filmes por Pulverização Catódica (Sputtering) .....	16
2.4.4 –Deposição de filmes por Sol-Gel.....	17
2.5 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PÓS DE CFBE.....	19
2.6 – PROPRIEDADES DOS FILMES DE CFBE .....	22
2.6.1 - Propriedades morfológicas .....	22
2.6.2 - Propriedades estruturais.....	29
2.6.3 – Propriedades elétricas .....	34
<b>CAPÍTULO - 3 – METODOLOGIA .....</b>	<b>44</b>
3.1- PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	45
3.2- PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA .....	45
3.3 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CFBE .....	46
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CFBE DEPOSITADOS.....	48
3.4.1 – Caracterização estrutural e morfológica.....	48
3.4.2 – Caracterização elétrica .....	49
3.4.3 – Caracterização da composição .....	50
3.4.4 – Pré-Tratamento Térmico e Tratamento Térmico .....	51
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>

4.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	52
4.1.1 – Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo .....	52
4.1.1.1 – Efeito do fluxo da solução na caracterização estrutural de filmes de CFBE .....	52
4.1.1.2- Efeito da temperatura de substrato na caracterização estrutural dos filmes de CFBE.....	53
4.1.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI.....	54
4.1.2.1 – Efeito da temperatura de substrato na caracterização estrutural dos filmes de CFBE.....	54
4.1.3 – Análise do tamanho de cristalito .....	56
4.1.3.1 – Análise do tamanho de cristalito para filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo .....	56
4.1.3.2 - Análise do tamanho de cristalito para filmes de CFBE depositados sobre substrato de ZEI .....	58
4.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	59
4.2.1 – Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo .....	59
4.2.1.1- Efeito do fluxo, temperatura de substrato e tempo de deposição na morfologia dos filmes de CFBE. ....	59
4.2.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI.....	68
4.2.2.1- Efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes de CFBE. ....	68
4.2.3 - Efeito do fluxo da solução, temperatura e tempo, na espessura dos filmes de CFBE. ....	70
4.2.3.1– Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo.....	70
4.2.3.1.1 - Efeito do fluxo, tempo e temperatura de substrato na espessura dos filmes. ....	70
4.2.3.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI. ....	74
4.2.3.2.1 - Efeito do fluxo e temperatura na espessura dos filmes.....	74
4.3 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE CFBE.....	75
4.3.1 – Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo .....	75
4.3.1.1 – Efeito do fluxo da solução e temperatura de substrato na condutividade elétrica dos filmes de CFBE .....	75

4.3.1.2 – Efeito do tempo de deposição na condutividade elétrica dos filmes de CFBE.....	80
4.3.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI.....	81
4.3.2.1 – Efeito da temperatura de substrato.....	81
4.4 - CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL.....	84
<b>CAPITULO 5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO III.....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>94</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Princípio operacional de uma pilha a combustível de óxido sólido convertendo energia química em energia elétrica .....	6
Figura 2: Estrutura cristalina de um material perovskita tradicional .....	9
Figura 3: Esquema do sistema de deposição pelo método de Spray-Pirólise .....	12
Figura 4: Esquema de representação de um sistema de deposição por DLP genérico.....	15
Figura 5: Esquema de funcionamento do processo de pulverização catódica. ....	17
Figura 6: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”.....	18
Figura 7: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”.....	18
Figura 8: Representação geral do processo Pechini .....	20
Figura 9: Difractogramas de raios X de pós preparados por Spray-Pirólise, sendo: a) amostra preparada a 750 °C / 24 e 240 h. b) Tratados à temperatura de 800, 825, mm 850 °C em 240 h. c) Intensidade do pico (110) fase cúbica e pico (110) fase hexagonal.....	22
Figura 10: Micrografias obtidas por MET para filmes de CFBE depositados por Pulverização Catódica, sendo (a) campo claro e (b) campo escuro.....	23
Figura 11: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CFBE depositados por laser pulsado, sendo (a) 136 e (b) 340 nm de espessura. ....	23
Figura 12: Imagens obtidas por MFA de filmes de CFBE depositados por DLP em substrato de titanato de estrôncio, sendo (a) 100 mTorr, (b) 200 mTorr, (c) 300 mTorr e (d) de 400 mTorr de pressão de oxigênio.....	24
Figura 13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de CFBE/TiE depositados por DLP a 300 mTorr com pressão de oxigênio, como ilustram a e b em diferentes aumentos. ....	25
Figura 14: MEV da morfologia da superfície e da secção transversal de filmes de CFLE depositados por Spray-Pirólise em substrato de CDG em diferentes temperaturas de deposição: (a-c) 250 °C, (d-f) 350 °C e (g-i) 450 °C. ....	26

Figura 15: Imagens obtidas por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE depositado a 400 °C com fluxo de 2 mL.min <sup>-1</sup> e tratados termicamente a 800 °C por 4 h em diferentes aumentos: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X. ....	27
Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção transversal de filmes de La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> depositados sobre ZEI a 400 °C com fluxo de 2 mL.min <sup>-1</sup> , tratados termicamente a 800 °C por 4 h em função do tempo de deposição: (A) 10 min, (B) 20 min, (C) 30 min e (D) 40 min, respectivamente. ....	28
Figura 17: Difratomogramas de raios X para pós de Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> e La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> sinterizados a 1200 °C durante 12 horas. ....	29
Figura 18: Difrátograma de raios X para filmes de CFBE depositados sobre substrato de ZEI por laser pulsado (DLP). ....	30
Figura 19: Difratomogramas de raios X para filmes de CFBE depositados sobre substrato de TiE por laser pulsado (DLP), sendo (a) CFBE (alvo) e (b-e), filmes de CFBE depositados em 100, 200, 300 e 400 mTorr. ....	31
Figura 20: Difratomogramas de raios X mostrando a influência da dopagem com Ba na estrutura e estabilidade de fase dos óxidos de CFBE. ....	32
Figura 21: Difrátograma de raios X de Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> sintetizados a 1200 °C. ....	33
Figura 22: Difratomogramas de raios X do substrato de ZEI comercial e de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 400 °C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min <sup>-1</sup> , tratados termicamente por 4 horas nas temperaturas: 600 700, 800, 900 e 1000 °C. ....	34
Figura 23: Arranjo experimental para o método duas pontas. ....	36
Figura 24: Resistência de filmes de CFBE depositados por DLP em substrato de TiE (a) resistência e condutividade em função da temperatura para diferentes pressões de oxigênio. (b) resistência elétrica versus pressão de oxigênio. ....	37
Figura 25: Representação de um polaron. O elétron (ponto preto) atrai os íons carregados positivamente e repele os carregados negativamente, provocando uma deformação na rede cristalina em sua vizinhança. ....	37

Figura 26: Variação da Condutividade elétrica dos filmes CFBE, depositados por sol-gel em relação a temperatura (a) gráficos correspondentes de Arrhenius (b) $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{1+x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) após o tratamento de lavagem. ....	40
Figura 27: Condutividade elétrica em função da temperatura para filmes de CFBE depositados por DLP em substratos de GNd. ....	41
Figura 28: A condutividade do $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ em varias temperaturas de 373 - 1023 K no ar. ....	42
Figura 29: Variação do produto $\sigma T$ em função da temperatura de medida para filmes de CFLE depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas.....	43
Figura 30: Sequência da metodologia que foi empregada para a produção dos filmes de CFBE depositados por Spray-Pirólise, bem como para realizar as caracterizações destes filmes.....	44
Figura 31: Diagrama esquemático do sistema de deposição por Spray-Pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.....	46
Figura 32: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) por Energia Dispersiva (EDX) disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento.....	50
Figura 33: Difratomogramas de raios X para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo por Spray-Pyrólise com temperatura de substrato de 450°C, tempo de deposição 20 min e fluxo de solução precursora variando em (a) 0,5, (b) 1,0 e (c) 2,0 mL/min.....	53
Figura 34: Difratomogramas de raios X para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo por Spray-Pyrólise com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição 20 min e temperatura de substrato de (a) 400 e (b) 450 °C. ....	54
Figura 35: Difratomogramas de raios X de filmes de CFBE depositados por Spray-Pyrólise em substrato de ZEI, com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição 20 min e temperatura de substrato (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C. ....	55
Figura 36: Curva gaussiana traçada no pico (200) de maior intensidade do difratograma de raios X para filme de CFBE depositado a 450 °C, fluxo de 2,0 mL/min e tempo de deposição 20 minutos em substrato de quartzo.....	57
Figura 37: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CFBE depositados sobre substrato de	

quartzo, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. ....	60
Figura 38: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE, depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. ....	61
Figura 39: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 1,0 mL/min e tempo de deposição 20 min variando a temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. ....	62
Figura 40: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE em substrato de quartzo com fluxo da solução de 1,0 mL/min e tempo de deposição 20 min em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. ....	63
Figura 41: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 2,0 mL/min e tempo de deposição 20 min em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. ....	64
Figura 42: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com tratamento térmico de 800 °C durante 4 horas fluxo da solução de 2,0 mL/min e tempo de deposição 20 min, variando a temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. ....	65
Figura 43: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 0,5 mL/min e temperatura de substrato a 400 °C variando o tempo de deposição (a) 5, (b) 10 e (c) 15 min. ....	66
Figura 44: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 0,5 mL/min e temperatura de substrato 400 °C variando o tempo de deposição (a) 5, (b) 10 e (c) 15 min. ....	67

Figura 45: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, variando a temperatura de deposição (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C. ....	68
Figura 46: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em ZEI, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, variando a temperatura de deposição (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C. ....	69
Figura 47: Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal do filme CFBE, depositado em substrato de quartzo com fluxo 1,0 mL/min, tempo 20 min e temperatura de substrato de 350 °C, utilizada na medida de espessura.....	70
Figura 48: Espessuras dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando o fluxo entre 0,5 a 2,0 mL/min, tempo de deposição 20min e temperatura de substrato variando entre 350 °C a 500 °C. ....	72
Figura 49: Espessuras dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando o tempo de deposição entre 5 a 20 min, com temperatura de substrato igual a 400 °C e fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min. ....	73
Figura 50: Espessuras dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI para o tempo de deposição de 20min e fluxo de 0,5 mL/min, com temperatura de substrato variando entre 350 e 450 °C.....	74
Figura 51: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C. ....	76
Figura 52: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com fluxo da solução precursora de 1,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C. ....	77
Figura 53: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados com fluxo da solução precursora de 2,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.....	79

Figura 54: Gráfico referente a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados em quartzo com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de substrato em 400 °C e tempo de deposição de 5 a 20 min. .... 80

Figura 55: Gráfico referente a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de substrato variando de 350 a 450 °C e tempo de deposição de 20 minutos. .... 82

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: O progresso no desempenho eletroquímico dos catodos baseados em CFBE relatados por Zhou, et. al., (2009) – adaptado. ....	10
Tabela 2: Precursores utilizados na preparação da solução catódica, procedência e pureza( Guimarães, 2013).....	14
Tabela 3: Parâmetros de Deposição por Spray-Pirólise para filmes catódicos de CFBE.....	48
Tabela 4: Variação do tamanho de cristalito de filmes CFBE, depositados em substrato de quartzo em relação ao fluxo da solução precursora. ....	57
Tabela 5: Tabela do tamanho de cristalito de filmes CFBE, depositados em substrato de quartzo variando a temperatura de deposição. ....	58
Tabela 6: Tabela do tamanho de cristalito de filmes CFBE, depositados em substrato de ZEI variando a temperatura de deposição.....	58
Tabela 7: Espessuras de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando temperatura de substrato, com fluxo 0,5 mL/min e tempo de 20 min. ....	71
Tabela 8: Espessuras de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando temperatura de substrato, com fluxo 1,0 mL/min e tempo de 20 min. ....	71
Tabela 9: Espessuras de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando temperatura de substrato, com fluxo 2,0 mL/min e tempo de 20 min. ....	72
Tabela 10: Espessura dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com temperatura de 400 °C, fluxo de 0,5 mL/min em função do tempo de deposição. ...	73
Tabela 11: Espessura dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo de 0,5 mL/min e tempo de 20 min em função da temperatura de substrato. ...	74
Tabela 12: Energias de ativação e coeficientes de regressão linear (R) para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min com temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C. ....	77
Tabela 13: Energias de ativação e Coeficientes de Regressão Linear (R) dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 1,0 mL/min tempo 20 min variando temperatura de substrato.....	78
Tabela 14: Energias de ativação e coeficientes de regressão linear (R) dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 2,0 mL/min tempo 20 min com temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.....	79

Tabela 15: Energias de ativação dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 0,5 mL/min temperatura de 400 °C variando tempo. ....	81
Tabela 16: Energias de ativação e Coeficiente de Regressão Linear (R) dos filmes de CFBE depositados sobre ZEI com fluxo 0,5 mL/min, tempo 20 min e variando a temperatura de deposição. ....	83
Tabela 17: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em quartzo tempo 20 min e fluxo 1,0 mL/min a 350 °C.....	85
Tabela 18: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em quartzo tempo 20 min e fluxo 1,0 mL/min a 400 °C. ....	85
Tabela 19: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em ZEI tempo 20 min e fluxo 0,5 mL/min a 350 °C. ...	85
Tabela 20: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em ZEI, tempo 20 min e fluxo 0,5 mL/min a 400 °C. .	85
Tabela 21: Composição sintetizada de estequiometria, tendo como base as análises quantitativas dos elementos químicos presentes nos filmes de CFBE, oriundos da solução precursora de estequiometria $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .....	86

## **ABREVIATURAS:**

CBI – cerato de bário dopado com ítrio.

CDG – Céria dopada com gadolínio.

CDSm – Céria dopada com samário.

CDS – Céria dopada com enxofre.

CFBE – Cobaltita Férrica de Bário dopada com Estrôncio.

CFLE – Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio.

CET – Coeficiente de expansão térmica.

CIEM – Condutividade iônica e eletrônica mista.

DLP – Deposição Laser Pulsado.

DRX – Difração de raios X

FRX – Fluorescência de raios X

MFA – Microscopia de Força Atômica.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

GNd – Galato de Neodímio.

NPs – Nanopartículas.

PaCOS–TI – Pilha a combustível de óxido sólido para operação em temperatura intermediária.

PaCOS–AT – Pilha a combustível de óxido sólido para operação em alta temperatura.

TiE – Titanato de estrôncio.

## CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Grande atenção tem sido dada ao problema do aquecimento global, ocasionado, principalmente, pela emissão de gases decorrentes da queima desses combustíveis. Este fato tem provocado um grande interesse em pesquisas voltadas as formas alternativas de produção de energia elétrica, com especial atenção para aquelas provenientes de fontes renováveis.

Destas novas tecnologias alternativas, podem ser citadas: micro-hidráulicas, microturbinas, uso de biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas, sistemas geotérmicos e pilhas a combustível. Dentre estas, as pilhas a combustível destacam-se como uma tecnologia bastante promissora (Amado, *et. al.*, 2007).

Nesse sentido, aumentam as pesquisas para otimização de materiais que permitam a operação de pilhas com alta geração de energia a baixas temperaturas, e investigações das técnicas de deposição de filmes como forma de processamento; sendo promissor aperfeiçoar o desempenho do catodo através da seleção de novas composições (Fu, C.-Y. *et. al.*, 2005).

A pilha a combustível de Óxido Sólido, é um dispositivo eletroquímico constituído de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito, em que um combustível e um agente oxidante reagem convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica (Shao *et. al.*, 2012) e (Amado, *et. al.*, 2007). É considerada uma tecnologia promissora para a geração de energia elétrica, devido flexibilidade no uso de combustíveis e à elevada eficiência de operação (Venâncio, *et. al.*, 2008). A PaCOS é uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (De Florio, D. Z. *et. al.*, 2004).

A principal característica de uma PaCOS é a capacidade que tem para converter a energia química diretamente em energia elétrica não necessitando da combustão, garantindo maior eficiência na conversão que a maioria dos métodos convencionais termomecânicos (por exemplo, turbina a vapor). Sendo assim, as pilhas a combustível apresentam um número muito baixo de emissões de dióxido de carbono do que tecnologias baseadas em combustíveis fósseis para a mesma potência (Tu e Stimming, 2004).

A alta temperatura de operação da (PaCOS), em torno de 1000 °C, dificulta a seleção de materiais componentes que satisfaçam os requisitos necessários para o funcionamento em longo prazo. Com isso, o desenvolvimento da pilha a combustível de óxido sólido para operação em temperatura intermediária (PaCOS-TI) em torno 500 a 800 °C, tornou-se uma alternativa tecnológica que visa o aumento do tempo de vida e a redução dos custos desses dispositivos. No entanto, tal redução de temperatura provoca perda no desempenho da pilha e a utilização dos componentes da PaCOS-TI na forma de filmes mostra-se como uma maneira eficaz que propicia a redução nas perdas ôhmicas (Shao, *et. al.*, 2012),(Sun, *et. al.*, 2010),(Zhou, *et. al.*, 2009).

A pesquisa realizada em filmes de Cobaltita Férrica de Bário dopada com Estrôncio (CFBE), despertou grande interesse, devido a possibilidade de aplicação em catodo de uma PaCOS-TI, pois o mundo tem-se voltado nos últimos anos para a discussão dos problemas econômicos e ambientais decorrentes da crescente dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária para geração de energia.

Este trabalho teve como objetivo investigar os efeitos das condições de deposição, dopagem e processamento térmico de filmes de cobaltita férrica de bário dopados com estrôncio ( $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ) depositados por Spray-Pirólise sobre suas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e composicionais. Foram ainda adequadas as condições de preparação visando sua aplicação como catodo PaCOS-TI com eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (ZEI).

Os efeitos do processo de tratamento térmico dos filmes de CFBE foram investigados e discutidos nesta dissertação. E a partir do objetivo proposto foram investigadas as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e composicionais dos filmes através da variação dos parâmetros de deposição, com a finalidade de obter filmes aderentes ao substrato sem presença de trincas.

O desenvolvimento desta dissertação se baseia nas seguintes justificativas:

- Demonstrar e expor o uso do sistema de deposição por Spray-Pirólise por se tratar de um método eficiente, versátil e que oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição, e por se tratar de uma técnica recente na produção de filmes de CFBE.
- Analisar a preparação de catodos de (CFBE) por Spray-Pirólise, visando sua aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI; uma vez que a produção desse tipo de

material trata-se de um estudo recente, e pouco explorado na literatura e os resultados relatados ainda não apresentaram características ideais a serem aplicados em pilhas do tipo PaCOS. Além disso, a produção desses filmes com utilização da técnica de Spray-Pirólise é ainda pouco difundida, não existindo condições otimizadas para sua preparação.

- Uma outra justificativa para esta dissertação é explorar o sistema de deposição por Spray-Pirólise, uma vez que na literatura é inédito a deposição de filmes de CFBE por este método.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – As pilhas PaCOS

A pilha a Combustível é um dispositivo eletroquímico capaz de converter energia química em energia elétrica e térmica através da combinação de um combustível (como hidrogênio, metanol e etanol) e um oxidante. Qualquer gás que sofra redução e oxidação pode ser utilizado como combustível e oxidante. Como oxidante, o oxigênio é considerado o mais comum, por estar disponível no ar. Como combustível, o hidrogênio é o mais comum, pois possui elevada reatividade eletroquímica podendo também ser derivado de outros combustíveis, como por exemplo de hidrocarbonetos álcoois (Minh, N.Q., 2004).

Numa faixa de temperatura entre 500 a 1000 °C, ocorre o funcionamento das pilhas PaCOS, possibilitando altas taxas de reações, tanto química como eletroquímica, sem a necessidade da utilização de catalisadores nobres (Silva, M. A. *et. al.*, 2007). Significativos esforços são ainda necessários para construir dispositivos comercialmente viáveis, aumentando sua estabilidade a longo prazo e reduzir custos. Estes problemas podem ser resolvidos parcialmente através da diminuição da temperatura de operação para 500 – 800 °C (PaCOS-TI); o que pode facilitar a utilização de materiais mais baratos em sua confecção, resolver o problema da degradação causada pela altas temperaturas de operação e pela ciclagem térmica, melhorar a eficiência e facilitar a miniaturização (Tsipis e Kharton, 2008).

Dentre os materiais cerâmicos pesquisados para a aplicação como componente catódico em PaCOS-TI encontram-se as cobaltitas, tendo o cobalto como base que reduz a resistência de polarização do catodo. Geralmente, a condutividade iônica e eletrônica apresentadas por estes materiais destacam-se entre as demais perovskitas ( $ABO_3$ ). A cobaltita de um lantanídeo dopada com estrôncio ( $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ ), onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ba e Gd, é um material catódico promissor com potencial utilização em PaCOS-TI devido, principalmente, a elevada condutividade que possui (Sun, *et. al.*, 2010) e (Chang, *et. al.*, 2011).

Além de serem ecologicamente corretas, as PaCOS-TI são mais eficientes do que os motores de combustão interna. Sua viabilidade comercial depende da redução de custos de fabricação garantindo sua estabilidade a longo prazo (Lee *et. al.*, 2013).

Nas pilhas combustíveis as reações eletroquímicas de oxidação do combustível e de redução do oxidante ocorrem na interface gás (combustível ou oxidante) condutor eletrônico / condutor iônico, chamada de contorno de fase tripla ou tripla fase reacional (De Florio. *et.al.*, 2007).

Os componentes primários de uma pilha a combustível são: o eletrólito condutor de íons, um anodo e um catodo. Juntos estes três são referidos como uma pilha a combustível (Patil, B.B. e Pawar, S.H. 2007).

A pilha PaCOS oferece uma tecnologia para geração eletroquímica de eletricidade de baixa poluição e eficiência elevada (Amado, *et. al.*, 2007 e Fan, *et. al.*, 2010). As PaCOS-TI, tem usado a mesma configuração da pilha a combustível de óxido sólido de alta temperatura (PaCOS-AT) suportada pelo eletrólito, geralmente o anodo, servindo de base estrutural nas camadas dos demais componentes. Esta configuração tem como fim, a redução da contribuição ôhmica do eletrólito através da redução de sua espessura.

A temperatura de operação da pilha influencia muito na condutividade iônica do eletrólito, assim, a construção de uma pilha com camada fina de eletrólito, tendo como suporte o anodo, tem a vantagem de poder operar em temperaturas intermediárias (500-800 °C) não tendo perdas significativas de desempenho.

Grandes buscas através de pesquisas nesta área estão direcionadas ao desenvolvimento da (PaCOS-TI). Estas temperaturas apresentam como vantagem sobre os componentes da PaCOS uma menor exigência, possibilitando um campo maior de opções na seleção de materiais. Esta característica, portanto, vai implicar muito na comercialização dessa tecnologia (Tabuti, *et. al.*, 2013).

Resultados significativos vêm ocorrendo no desenvolvimento da PaCOS, mas ainda com dificuldades para alcançar um destaque comercial devido aos problemas de degradação a longo prazo associados às altas temperaturas de operação. Devido a fabricação dos materiais componentes e altas temperaturas de operação, degradações associadas como, por exemplo, incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica, envelhecimento térmico e sinterização, são

apontadas como críticas para o desenvolvimento desta tecnologia (De Florio, *et. al.*, 2007).

Segundo Porras-Vazquez e Slater (2012), estudos sobre novos materiais de catodo para serem usados em PaCOS têm apresentado grande domínio pelos materiais com estrutura perovskita por sua alta condutividade eletrônica e catalítica. A Figura 1 mostra o esquema operacional da pilha PaCOS.

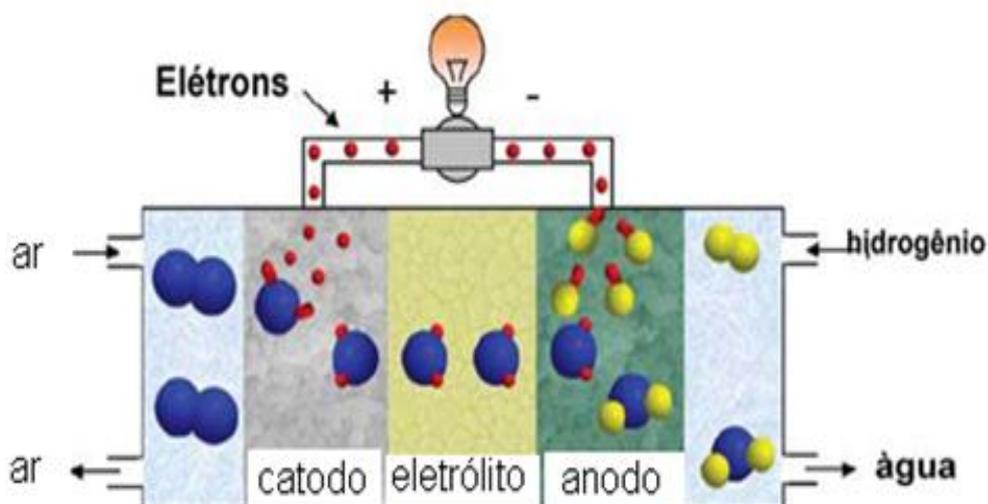


Figura 1: Princípio operacional de uma pilha a combustível de óxido sólido convertendo energia química em energia elétrica (Bieberle- Hutter e colaboradores 2008-adaptado).

Referindo ao catodo, o oxigênio é reduzido a íons de oxigênio que podem passar através do eletrólito condutor iônico, que deve ser denso, devido a uma diferença de pressão parcial no oxigênio entre o catodo (alta  $p(O_2)$ ) e o anodo (baixa  $p(O_2)$ ). No anodo poroso, os íons de oxigênio reagem com o gás combustível (hidrogênio ou gás natural) para formar água, elétrons e/ou dióxido de carbono (Amado, *et. al.*, 2007; Beckel, *et. al.*, 2007).

Na pilha do tipo PaCOS o oxigênio na forma de íon ( $O^-$ ) se difunde no sentido catodo-eletrólito-anodo. Quando este une-se ao hidrogênio na interface eletrólito/anodo, sofrem uma reação formando água e ao mesmo tempo liberam dois elétrons em cada molécula de água formada. Os elétrons liberados são coletados por um condutor elétrico onde é transformada parte da energia de reação em eletricidade.

O eletrólito deve ser um condutor iônico e um isolante eletrônico. Assim ele desempenha três funções críticas:

a) separar os reagentes,

b) bloquear toda corrente eletrônica para que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo.

c) promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo.

O anodo deve prover sítios para reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito, e permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito e a remoção dos produtos secundários (De Florio, *et. al.*, 2007).

Toprak, *et.al.*, (2010) em suas pesquisas afirmam que as vantagens da pilha a combustível incluem alta eficiência, estabilidade a longo prazo, flexibilidade de combustível, baixas emissões e custos. A grande desvantagem é a alta temperatura de operação que resulta em mais tempo de inicialização e problemas de compatibilidade mecânico/químico. Como consequência, um esforço significativo tem sido dedicado ao desenvolvimento de temperatura intermediária (500 a 800 °C). Um dos principais obstáculos para a redução da temperatura de operação da PaCOS é a baixa atividade de materiais de catodo tradicionais para redução eletroquímica de oxigênio neste regime de temperatura.

Atualmente, a redução da temperatura de operação da PaCOS para cerca de 500 a 800 °C é um dos principais objetivos da pesquisa em pilhas. Os benefícios associados incluem reduzir as dificuldades associadas com a degradação térmica e de vedação, permitindo a utilização de interconectores metálicos de baixo custo e de suprimir as reações entre os componentes da pilha (Zhou, *et. al.*, 2009). Materiais do catodo com alta atividade eletrocatalítica devem ser desenvolvidos para a redução de oxigênio porque a perda de polarização no catodo limita os desempenhos na PaCOS-TI (Jun, *et.al.*, 2013).

## **2.2 – O catodo na pilha PaCOS**

O eletrodo catódico de uma pilha a combustível é a interface entre o ar ou oxigênio e o eletrólito. Este tem como principal função catalisar as reações de

redução do oxigênio, formando íons  $O^{\ominus}$  e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Marinha, *et.al.*, 2009).

Em um dispositivo PaCOS o catodo deve possuir estabilidade de fase, estabilidade química, compatibilidade com os outros componentes da pilha durante sua fabricação e operação, alta condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica, e microestrutura estável mais porosa, durante toda a operação da pilha (Li, Y. *et. al.*, 2010).

Os materiais que são utilizados como catodo de PaCOS devem satisfazer às condições citadas a altas temperaturas (500 a 1000 °C), porém mais tipicamente em torno de 800 °C (Fuel Cell Handbook, 2004).

Segundo Houa, *et. al.*, (2010), na superfície e no volume do catodo acontece uma série de processos de reação de redução do oxigênio, bem como na(s) interface(s) catodo/eletrólito e na região de tripla fase. Tais processos, que podem ser limitantes nas reações catódicas, são a difusão gasosa; a adsorção ou dissociação do oxigênio na superfície do eletrodo ou eletrólito; a difusão do oxigênio adsorvido sobre o eletrodo e eletrólito até a região de tripla fase, ou na interface eletrodo/eletrólito; e a transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito.

Os materiais cerâmicos com estrutura cristalina perovskita do tipo  $ABO_3$ , com substituições dos íons dos sítios “A” por Sr e Fe nos sítios “B”, têm sido atualmente muito estudados e têm suas características e comportamento funcional, como eletrodos deste tipo de pilha, cada vez mais difundidos (Houa, *et. al.*, 2010).

O catodo em um sistema PaCOS deve possuir estabilidade microestrutural e de fase durante a operação da pilha, compatibilidade com os outros componentes da pilha durante sua fabricação e operação, estabilidade química, microestrutura mais porosa e estável, alta condutividade mista iônica e eletrônica, ao longo de toda operação da pilha (Beckel, *et. al.*, 2007, Vargas, *et. al.*; 2007, De Florio, *et. al.*, 2007).

Zhou, *et. al.*; (2009), relatam em suas pesquisas que uma questão fundamental relacionada ao desempenho catódico é a microestrutura do eletrodo. O tamanho dos poros, morfologia e porosidade do eletrodo catódico regulam o transporte de espécies gasosas através dos eletrodos, afetando o seu desempenho.

### 2.3 Materiais para catodo de PaCOS

Segundo Shao, *et. al.*, (2012) e Duan, *et.al.*, (2006), o óxido do tipo perovskita  $Ba_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$  preparados na forma de pó tem apresentado bom desempenho eletroquímico como catodo para pilha a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI), principalmente devido à alta condutividade iônica e eletrônica, bem como uma excelente atividade catalítica.

O  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (CFBE) e  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (CFLE) são comumente propostos como materiais de catodo para pilhas em temperaturas intermediárias por causa de sua alta condutividade eletrônica para o receptor de corrente elétrica e uma alta atividade catalítica para a reação de troca de oxigênio. Estes materiais têm se destacado para melhorar a condutividade elétrica e estabilidade pelo efeito combinado da substituição do Sr e Fe em sítios A e B (Jun, *et. al.*, 2013).

A investigação e o desenvolvimento de catodos de pilhas PaCOS vem se tornando mais proeminente nos últimos anos, em parte devido à possibilidade de fabricação de filmes cada vez menos espessos, o que resulta numa redução da resistência (Simrick *et. al.*, 2012).

A cobaltita férrica de bário dopada com estrôncio (CFBE) possui estrutura cristalina ortorrômbica de uma estrutura perovskita, como pode ser visto na Figura 2, em que as esferas vermelhas são átomos de oxigênio, as esferas azul-escuro são os cátions com raio iônico maior, como o estrôncio (Sr), e a preta o cátion menor como o cobalto (Co) e o Ferro (Fe).

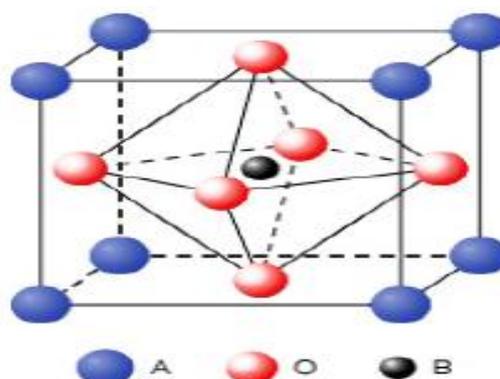


Figura 2: Estrutura cristalina de um material perovskita tradicional (Vargas, *et. al.*, 2007).

Segundo Amado, R.S., (2007) a dopagem nesses materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica para minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade de expansão térmica.

Segundo De Florio, *et. al.*, (2004) no trabalho realizado com manganita de lantânio, analisaram a condutividade elétrica, a estabilidade e o coeficiente de expansão térmica (CET) de alguns catodos de pilhas do tipo PaCOS, em função de substituições dos íons dos sítios “A” e “B” dos materiais perovskitas do tipo  $ABO_3$ . Chegaram à conclusão que ao substituir os sítios “A” por Sr resulta no aumento da condutividade eletrônica decorrente de uma mudança na razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ; mas, contudo, o aumento da quantidade de dopante nos sítios “A” causa um aumento no coeficiente de expansão térmica, sendo incompatível seu uso com os eletrólitos utilizados nas pilhas PaCOS. Também verificou-se que a dopagem, ou mesmo a substituição por Fe nos sítios “B”, resulta no aumento da condutividade elétrica; sendo que esse aumento na condutividade elétrica acarreta também o aumento do valor do coeficiente de expansão térmica.

A seguir na Tabela 1 são mostrados em resumo o progresso da otimização do catodo de CFBE.

Tabela 1: O progresso no desempenho eletroquímico dos catodos baseados em CFBE relatados por Zhou, *et. al.*, (2009) – adaptado.

<b>Catodo</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Tratamento Termico (°C)</b>	<b>Temperatura de Operação (°C)</b>	<b>Resistência específica por área <math>\Omega \text{ cm}^2</math></b>
CFBE	CDS	1000	600	0,070
CFBE + CDS	CDS	1000	600	0,064
CFBE + CDS/CFBE + CDS + Ag	CDS	1000/800	600	0,070
$B_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{0,97}O_{3-\delta}$	CDS	1000	600	0,069
CFBE + Ag(reduzida pelo $N_2H_4$ )	CDS	1000/850	600	0,038
CFBE	CBI	900	750	0,040

Segundo Patra, *et. al.*, (2011), a tendência atual em pesquisa concentra-se no desenvolvimento de pilhas para temperatura de operação intermediária, tipicamente abaixo de 800 °C. No entanto, a baixa temperatura de funcionamento provoca uma queda significativa na atividade eletrocatalítica de redução de oxigênio no catodo, levando a um aumento da polarização catódica.

Desenvolvimento de materiais catódicos com melhores características catalíticas e eletroquímicas é, portanto, de grande importância no desenvolvimento da pilha.

Vários óxidos de perovskita com condutividade iônica e eletrônica mista (CIEM) têm sido estudados nos últimos anos na aplicação do catodo da PaCOS-TI. A extensão do local de redução de oxigênio aumenta drasticamente a atividade eletrocatalítica, entre as diversas CIEMs desenvolvidas,  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (CFBE) tem atraído muita atenção, especialmente devido à sua alta atividade catalítica para a redução de oxigênio (Patra, *et. al.*, 2011).

## **2.4 Técnicas de deposição de filmes catódicos**

É de grande importância analisar e fazer avaliação de várias técnicas de deposição para filmes catódicos de CFBE, com finalidade de obter resultados comparativos com a técnica de Spray-Pirólise utilizada neste trabalho e, assim, investigar as vantagens e desvantagens do referido método.

Não tendo encontrado na literatura nenhuma deposição de filmes por Spray-Pirólise de CFBE, também são apresentados dados para filmes de CFLE por ser um material da mesma família (perovskita) da cobaltita férrica de bário dopada com estrôncio (CFBE).

### **2.4.1 - Deposição de filmes por Spray-Pirólise.**

Segundo Mota, *et. al.*, (2010), este método de deposição consiste em incidir um spray de uma solução dos sais de interesse sobre um substrato previamente aquecido. Os parâmetros de deposição mais importantes que se destacam nesta técnica são:

- Temperatura de substrato-( $T_s$ );
- Fluxo da solução-( $\Phi_s$ );

- Pressão do gás de arraste-( $P_A$ );
- Composição e concentração da solução-( $C_s$ );
- Distância entre bico atomizador e substrato-( $d$ );
- Tempo de deposição-( $t$ ).

Spray- pirólise é uma técnica de processamento que está sendo considerada em pesquisas na preparação de filmes, revestimentos cerâmicos e pós. Ao contrário de muitas outras técnicas de deposição de filmes, representa um método de processamento efetivo muito simples e de baixo custo, especialmente tratando-se de equipamentos. Esta técnica tem se mostrado extremamente fácil de preparar filmes de qualquer composição (Shao *et. al.*, 2012).

A Figura 3 demonstra um esquema simplificado da técnica de deposição como descrita.



Figura 3: Esquema do sistema de deposição pelo método de Spray-Pirólise (Fonseca, 2006).

É de fundamental importância ressaltar que a deposição de Spray-Pirólise por gás pressurizado (DSP) consiste em um processo integrado, que depende de três passos consecutivos: atomização do líquido em forma de gotas, transposição das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil, B.B. e Pawar, S.H., 2007; Beckel, D. *et. al.*, 2007). É importante destacar também a grande vantagem desse método em relação a outros, por uma facilidade de manuseio do equipamento, a não necessidade de utilização de vácuo durante a deposição e por apresentar baixo custo (Regragui, M. *et. al.*, 2000).

Segundo Perednis, *et. al.*,(2005), para deposição de filmes com menor espessura o jato da solução precursora em forma de cone é preferido por produzir

monogotículas na faixa de vários micrômetros. Mesmo sabendo que a técnica por Spray-Pirólise é considerada bem mais simples que qualquer outra existente na atualidade, o seu método de deposição apresenta como desvantagem, a grande dependência do operador.

Marrero-López, *et. al.*, (2014) produziram catodos com composição  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  depositadas por meio de um aparelho de spray pirólise com temperaturas de deposição entre 250 e 450 °C. As soluções precursoras foram obtidas por dissolução de quantidades estequiométricas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,99%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99,9%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98%) em água destilada, todos eles fornecidos pela Sigma-Aldrich. A concentração da solução foi de 0,025 mol/L de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  em água. Neste trabalho, o uso de soluções de base orgânica foi evitada para prevenir a formação de resíduos orgânicos, que não se decompõem mesmo em temperaturas elevadas.

A solução precursora foi pulverizada sobre os substratos, que são colocados sobre um bloco de metal quente à temperatura de deposição desejada, com a utilização de fios de resistência. Um termopar tipo K inserido num orifício perfurado através do metal perto do substrato foi utilizado para monitorar a temperatura do bloco. O substrato foi colocado embaixo do bico de pulverização, fixado em uma posição, para trás e para diante a uma frequência constante, para se obter uma deposição mais uniforme dos filmes.

A taxa de fluxo da solução precursora foi de 20 ml/h utilizando uma bomba de seringa. Um fluxo de gás de ar comprimido através do bico, livre de óleo, foi utilizada para a atomização da solução em gotículas muito finas. A pressão do ar foi de 2,5 bar, o que resulta num fluxo de ar através do bocal de cerca de 20 L/min e a distância entre o bico e substrato de 20cm. O tempo de deposição foi fixado em 1 hora. Neste trabalho, a temperatura foi o único parâmetro modificado para as diferentes deposições, variando entre 250 e 450 °C. Após a deposição, as amostras foram tratadas termicamente entre 650 e 850 °C durante 5 horas em ar para investigar a influência do tratamento térmico sobre a formação de fase e na evolução da microestrutura.

Segundo Marrero-López, *et. al.*, (2014) os filmes apresentaram diferentes morfologias de eletrodos: altamente porosa a 250 °C, com trincas e porosa a 350 °C e macroporosa a 450 °C. O tamanho dos grãos variou entre 30 e 80 nm, com a

temperatura de recozimento 650 a 850 °C. Temperaturas de tratamento mais elevadas resultaram em uma diminuição da área de superfície do eletrodo poroso e, conseqüentemente, o aumento da resistência. No entanto, os eletrodos CFLE depositados a 250 °C, com elevada porosidade, exibiram alterações microestruturais inferiores com o tratamento térmico e valores de resistência entre 0,05 e 0,1  $\Omega\text{cm}^2$  foram obtidos após tratamento térmico a 650 e 850 °C, respectivamente.

Guimarães, (2013), em seus estudos utilizou sais para a preparação da solução precursora do catodo de CFLE com estequiometria  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  com grau de pureza analítico, sendo utilizados água deionizada e etanol na razão de 1:3 para diluição destes precursores, resultando numa solução com concentração de 0,03 mol/L. A Tabela 2 relaciona as substâncias usadas como reagentes para preparação da solução utilizada na deposição dos filmes de CFLE, bem como a origem e o teor de pureza.

Tabela 2: Precursores utilizados na preparação da solução catódica, procedência e pureza( Guimarães, 2013).

Substâncias	Procedência	Pureza (%)
nitrate de lantânio hexahidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,0
cloreto de estrôncio hexahidratado $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9
nitrate de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9
nitrate férrico nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9

#### 2.4.2 - Deposição de filmes por Laser Pulsado (DLP)

A técnica de deposição de filmes por laser pulsado (DLP) encontra-se bem detalhada em Beckel *et. al.*, (2007) e consiste basicamente em um método de deposição de filmes em que um raio laser pulsado, normalmente no comprimento de

onda do UV, é empregado sobre um alvo sólido na estequiometria desejada para o filme, que é depositado sobre um substrato aquecido.

O referido método consiste de uma câmara de vácuo contendo o alvo e o substrato, equipada com uma janela transparente à radiação UV através da qual o laser entra na câmara. Exterior à câmara, as lentes transparentes ao UV focalizam o raio laser sobre a superfície do alvo. O uso de elementos óticos adicionais como fendas e espelhos depende da complexidade do sistema, porque cada elemento reduz a intensidade do raio. A fonte de laser e sua potência, é independente do sistema de vácuo tornando a técnica muito flexível.

A Figura 4 demonstra o esquema de deposição de filmes empregado no método DLP.

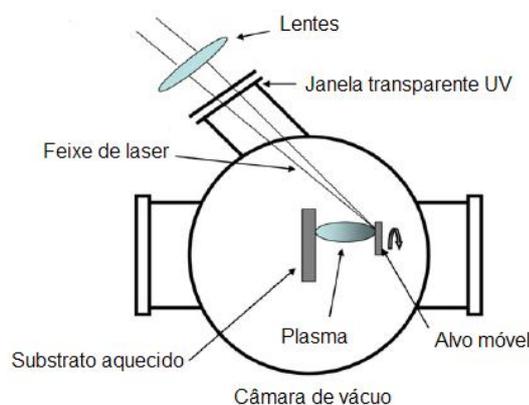


Figura 4: Esquema de representação de um sistema de deposição por DLP genérico. (Beckel, D. *et.al.*, 2007).

A potencialidade de transferir para o filme a estequiometria do alvo é considerada uma das vantagens desta técnica. Isto ocorre precisamente em muitos óxidos. No entanto, nos óxidos constituídos por elementos voláteis à temperatura do substrato, os alvos devem ser enriquecidos com esses elementos para compensar a volatilização que ocorre durante a deposição. Outra vantagem é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos num suporte rotativo no interior da câmara de deposição, podendo ser utilizado para alvos diferentes.

A interação laser-alvo é um fenômeno físico complexo, que está em função das características do laser e das propriedades óticas, topológicas e termodinâmicas

do alvo. Uma vez absorvidas por uma superfície sólida, a energia eletromagnética do laser é convertida para uma excitação eletrônica e em seguida para uma térmica, química e mecânica, realizando a evaporação. Em relação à formação do filme, o fato importante é que o processo acontece em um intervalo de tempo curto o suficiente para suprimir a dissipação de energia. Sendo assim, a destruição do alvo remanescente pode ser minimizada e evitando a segregação dos diferentes componentes.

A deposição por laser pulsado além de suas qualidades, apresenta também alguns problemas:

- Ainda não se consegue o recobrimento uniforme de grandes áreas;
- O recobrimento de degraus presentes em alguns dispositivos é um grande problema;
- Filmes obtidos apresentam particulados (macropartículas) provenientes dos alvos.

Burriel, et. al., (2010) utilizaram a técnica laser pulsado (DLP) para depositar filmes de CFBE em substratos de cristal GNd. Estes foram escolhidos de forma a promover um crescimento epitaxial das camadas, devido à baixa incompatibilidade com o plano da base da estrutura de perovskita. O laser utilizado no processo foi excímero KrF (pulsos de luz UV-  $\lambda = 248$  nm), com uma taxa de repetição de 10 Hz,  $3 \text{ J/cm}^2$  de densidade de energia por impulso, no local de destino e um número diferente de pulsos a partir de 4.000 a 10.000. A temperatura do substrato foi fixada a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma pressão de oxigênio de 0,4 mbar e os filmes apresentaram boas características para utilização como catodos.

### **2.4.3 – Deposição de filmes por Pulverização Catódica (Sputtering)**

A Pulverização Catódica ou Sputtering é um método de deposição física em fase vapor que baseia-se na deposição de um filme através da transferência controlada de átomos de uma fonte (alvo) para o substrato onde o filme é formado. O alvo e o substrato são colocados em duas placas metálicas justapostas em uma câmara com gás (geralmente argônio) em baixa pressão. Os íons produzidos em uma descarga luminescente bombardeiam o alvo, deslocando grupos de átomos que

então passam para a fase vapor e são depositados sobre o substrato.

O parâmetro mais importante desta técnica é o “sputteryield”, que pode ser definido através do número de átomos ou moléculas ejetadas a partir da superfície do alvo por íon incidente. Outros parâmetros relevantes nesta técnica são (Ohring, M., 1991):

- Estado de polarização entre alvo e substrato;
- Pressão e gás que será ionizado;
- Temperatura de substrato; e
- Distância entre alvo e substrato.

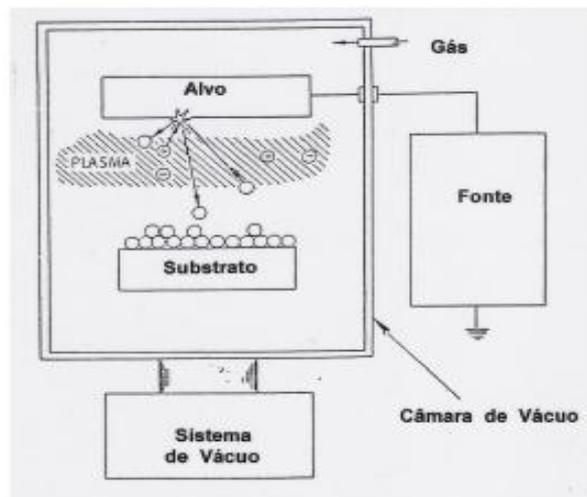


Figura 5: Esquema de funcionamento do processo de pulverização catódica. (Bunshah, 1982).

O trabalho realizado por Kerman, *et. al.*, (2011) com Filmes de CFBE que foram depositados por pulverização catódica utilizando fonte de radio-frequência em uma potência de 90 W a partir do bombardeio de um alvo estequiométrico, com pressão de argônio de 5 mTorr e temperatura de substrato de 550 °C. As condições de deposição foram adotadas de forma que fosse assegurada a integridade mecânica do alvo.

#### 2.4.4 –Deposição de filmes por Sol-Gel

Este método de deposição (Sol-Gel) se divide em dois tipos de deposição de filmes no substrato: o processo dip-coating e o processo spin-coating. O processo

dip-coating consiste na imersão e remoção do substrato na solução coloidal e após é aquecido causando a evaporação do solvente para a formação do filme.

No processo spin-coating depois de preparada a solução coloidal, a mesma é depositada sobre o substrato em forma de gotas com uma rotação de 2500 a 3000 rpm em tempos de 30 a 60 segundos. Os filmes em seguida são secos em forno causando evaporação do solvente e retirada de resíduos orgânicos. As Figuras 6 e 7 apresentam os sistemas de deposição por “dip-coating” e “spin-coating”.

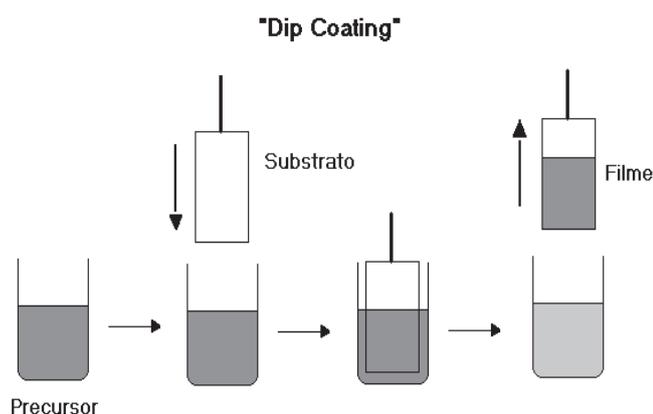


Figura 6: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating” (Nassar, *et. al.*, 2003).

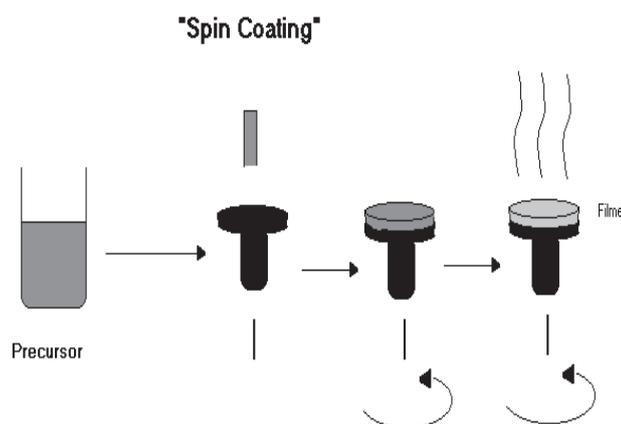


Figura 7: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating” (Nassar, *et. al.*, 2003).

Em seu trabalho Zhou, *et. al.*, (2008) utilizou o método sol-gel para deposição de filmes de CFBE  $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , sendo  $0,0 \leq x \leq 0,2$ . Com essa variação estequiométrica, os autores concluíram através de análises de elétricas e estruturais que  $x = 1,03$  é a composição mais apropriada para aplicação na forma de catodos.

## 2.5 – Métodos de preparação de pós de CFBE.

Dentre os métodos dos pós, existe um que foi idealizado por Pechini na década de 60 e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. O objetivo deste método é a formação de materiais dielétricos altamente puros, de composição precisamente controlada e na forma de filmes finos.

O método consiste numa reação de esterificação entre ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico) que podem formar quelatos com metais (forma de nitratos, cloretos, oxalatos e acetatos) e um poli-hidroxi álcool (como etilenoglicol); e numa polimerização a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária (Chaves, 2009). As etapas descritas encontram-se ilustradas na Figura 8.

Segundo Farou (2011), a utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos. Porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados.

Em sua patente, (Pechini, 1967) demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Em muitos casos, toma-se a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam distribuídos homogeneamente.

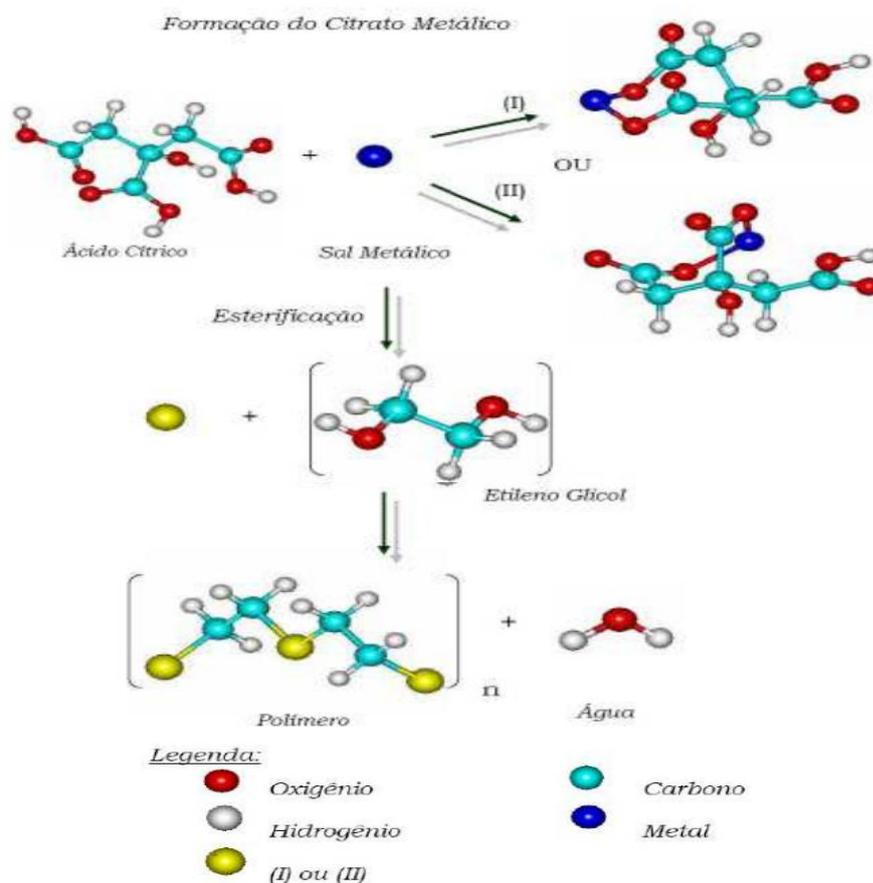


Figura 8: Representação geral do processo Pechini (1967- adaptado)

A metodologia básica consiste na dissolução de um metal (que pode, por exemplo, estar na forma de nitrato) em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60 a 70 °C., Em seguida, adiciona-se o ácido (cítrico, por exemplo), para que se forme um citrato metálico, e o poliálcool (como o etileno-glicol), atentando para as proporções molares corretas. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85 e 110 °C. A solução resultante deve ser seca em estufa e depois calcinada, para total remoção da água e de materiais orgânicos.

Na produção de nanopartículas (NPs), a espuma resultante da calcinação, conhecida como “puff”, formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO<sub>2</sub> é moída e novamente calcinada a temperaturas mais elevadas. As amostras resultantes podem ser submetidas às mais diversas análises para confirmação da

estrutura cristalina e da superfície nanométrica, tais como Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de varredura.

O método desenvolvido por Pechini é hoje uma das mais viáveis e bem sucedidas técnicas utilizadas na preparação de materiais em escala nanométrica (Farou, 2011).

Jun, *et. al.*, (2013) prepararam pós de  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,3}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  e  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}F_{0,8}O_{3-\delta}$  que foram sintetizados pelo método Pechini. Quantidades estequiométricas de Sr  $(NO_3)_2$  (Aldrich,99+%),  $Ba(NO_3)_2$  (Aldrich,99+%),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich,99+%),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich,98+%),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Aldrich,99+%) e ácido cítrico foram dissolvidos em água destilada para formar uma solução mista aquosa. Uma quantidade adequada de etilenoglicol foi adicionada à proveta após a mistura ser dissolvida.

Depois de uma resina viscosa que foi formada, a mistura foi aquecida a cerca de 523 K. O pó resultante foi calcinado a 873 K durante 4h e triturado em um moinho de bolas em acetona durante 24 h, sendo prensado em pastilhas e sinterizado em atmosfera ambiente a 1473 K, durante 12 horas.

Svarcová, *et. al.*, (2008) utilizaram o método de Spray-Pirólise para preparação de pós de  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  com ( $x= 0; 0,2; 0,5$ ), usando solução de nitrato contendo quantidades estequiométricas dos cátions. As amostras foram tratadas termicamente em atmosfera ambiente durante 10 dias na temperatura de 750 °C, e pelo mesmo tempo sob fluxo de oxigênio a 800, 825 e 850 °C. Uma parte dos pós também foram calcinados a 750 °C durante 24 horas e triturados em um moinho de bolas em etanol.

Este pó foi usado para produzir por prensagem cerâmicas densas, com densidade relativa de 98%, com sinterização a 1000 °C em atmosfera ambiente durante 12 h. A análise termogravimétrica dos pós cerâmicos foi realizada utilizando um equipamento Netzsch STA 449C TG-DSC termogravimetria-calorimetria diferencial de varredura. A estequiometria de oxigênio dos materiais foi medida por termogravimetria sob 5% $H_2/N_2$  para formar SrO, BaO e Fe e Co metálico. Na figura 9 (c) no intervalo de temperatura de 800 a 850 °C, indica através dos pontos a existência de um período de duas regiões de fase, separando as formas cúbicas das hexagonais, sendo que a fase hexagonal é claramente dependente da temperatura. Outros resultados estão apresentados nas Figuras 9 (a e b).

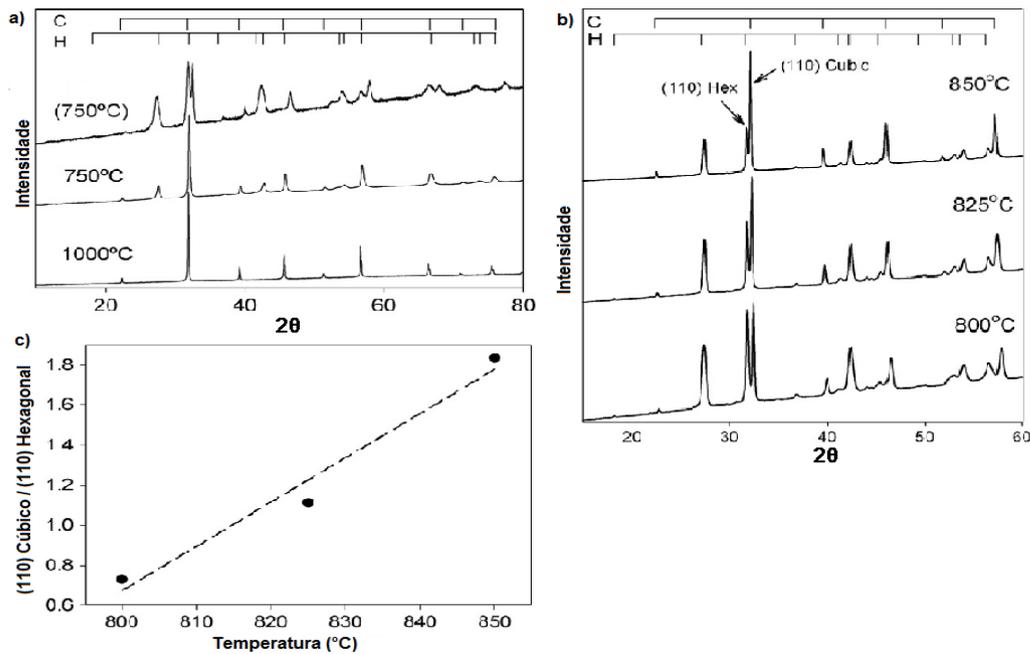


Figura 9: Difratomogramas de raios X de pós preparados por Spray-Pirólise, sendo: a) amostra preparada a 750 °C / 24 e 240 h. b) Tratados à temperatura de 800, 825, mm 850 °C em 240 h. c) Intensidade do pico (110) fase cúbica e pico (110) fase hexagonal (Svarcová, *et. al.*, 2008).

## 2.6 – Propriedades dos filmes de CFBE

As propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e térmicas dos filmes de CFBE relatadas na literatura serão descritas a seguir.

### 2.6.1 - Propriedades morfológicas

Kerman, *et. al.*, (2011) analisaram a morfologia dos filmes de CFBE depositados por Pulverização Catódica por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme mostra a Figura 10, sendo observada uma estrutura policristalina densa sem regiões intergranulares amorfas.

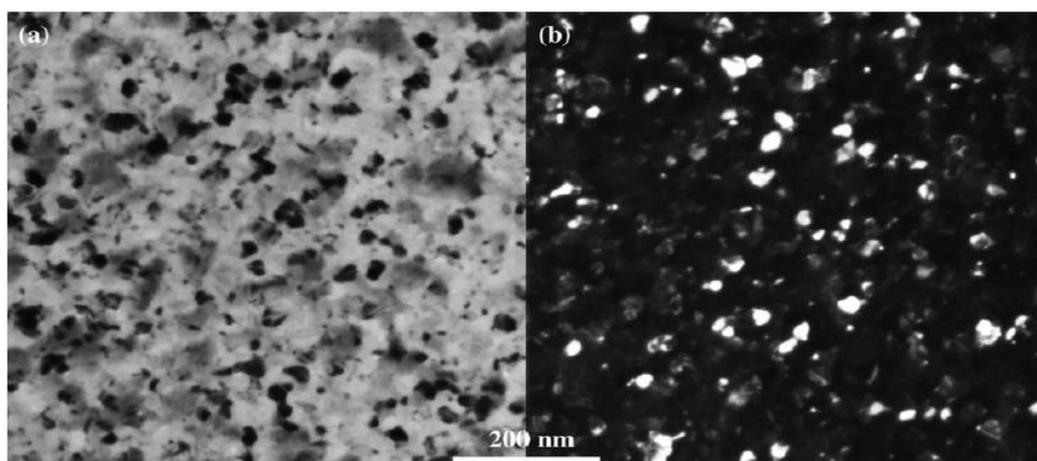


Figura 10: Micrografias obtidas por MET para filmes de CFBE depositados por Pulverização Catódica, sendo (a) campo claro e (b) campo escuro (Kerman, *et. al.*, 2011).

Na análise dos filmes de CFBE depositados por Laser Pulsado com diferentes espessuras, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas por Burriel, *et. al.*, (2010), os mesmos se mostraram homogêneos e totalmente densos, livres de trincas, com superfícies muito planas conforme ilustra a Figura 11.

As amostras obtidas forneceram, portanto, a oportunidade de medir o transporte e propriedades de troca superficial sem influência de contornos de grãos ou poros. No entanto, deve-se ressaltar que filmes densos não podem ser utilizados como catodos de pilhas PaCOS.

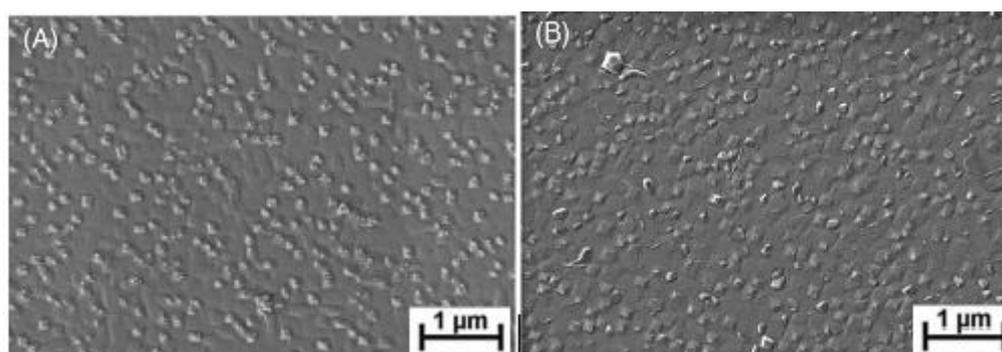


Figura 11: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CFBE depositados por laser pulsado, sendo (a) 136 e (b) 340 nm de espessura (Burriel, *et. al.*, 2010).

A Figura 12 mostra a morfologia dos filmes CFBE obtidos por DLP, estudados por Daneshmandi, *et. al.*, (2013) a partir de microscopia de força atômica (MFA). De acordo com os autores, as superfícies dos filmes são granulares que consiste de um

grande número de ilhas individuais. Quando a pressão de oxigênio é de 100 mTorr, os tamanhos dos grãos são pequenos e a superfície é relativamente suave. Com o aumento da pressão de oxigênio ocorre o aumento dos grãos. Estes autores afirmam que, em geral, os filmes que são obtidos por DLP apresentam empilhamento aleatório de partículas produzidas por colisões na fase gasosa entre as espécies retiradas do alvo e o gás de trabalho que é o oxigênio. Portanto, o aumento da rugosidade da superfície e do tamanho de ilha com a pressão de oxigênio pode ser devido a alterações na cinética de nucleação do crescimento das partículas.

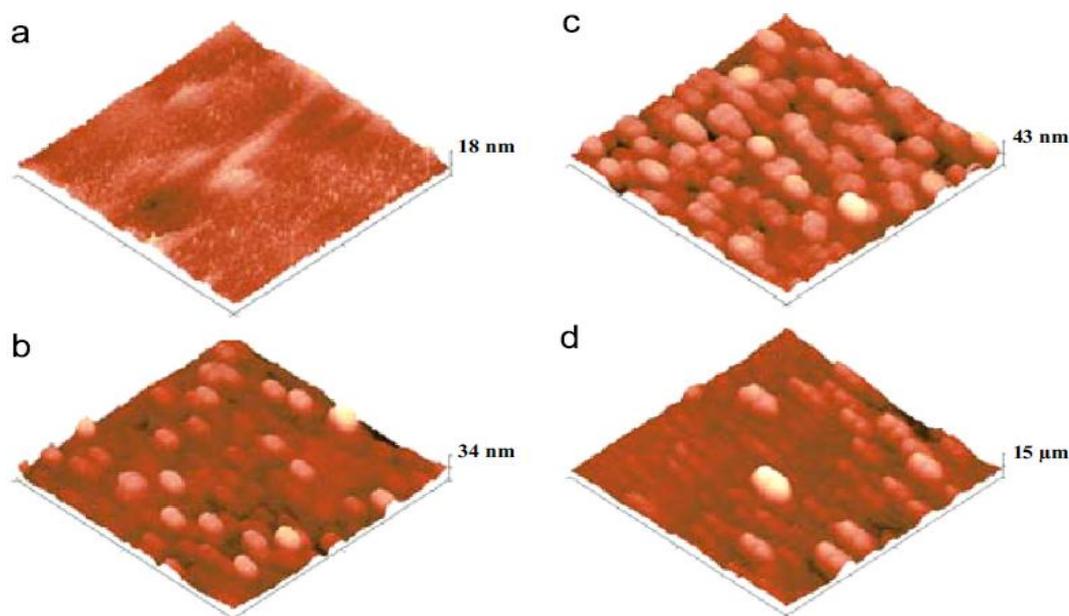


Figura 12: Imagens obtidas por MFA de filmes de CFBE depositados por DLP em substrato de titanato de estrôncio, sendo (a) 100 mTorr, (b) 200 mTorr, (c) 300 mTorr e (d) de 400 mTorr de pressão de oxigênio (Daneshmandi, *et.al.*, 2013 - adaptado).

Daneshmandi, *et. al.*; (2013) também obtiveram micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes CFBE/TiE depositados por DLP a 300mTorr de pressão de oxigênio conforme ilustra a Figura 13 (a e b). O contato interfacial entre o filme e substrato se mostrou adequado. Os filmes com espessura de 194 nm apresentaram uma estrutura porosa. Os grãos destacaram relativamente homogêneos e bem unidos uns com outros. Além disso, a presença de uma distribuição uniforme de poros resulta no aumento da quantidade de contornos de

tripla fase no catodo. No entanto, deve-se ressaltar que a espessura de 194 nm é bem inferior à prevista para aplicação dos filmes como catodos de PaCOS – TI.

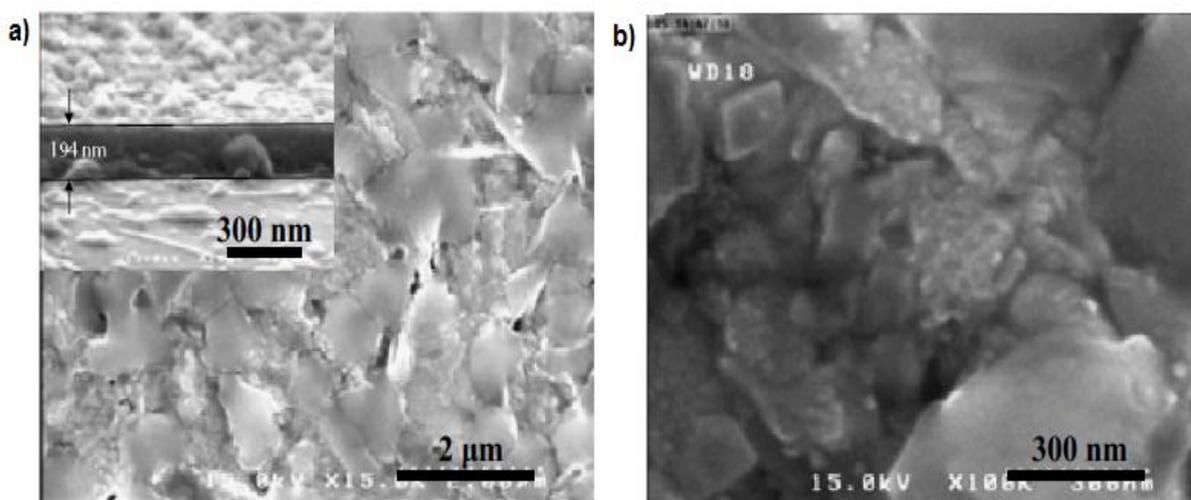


Figura 13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de CFBE/TiE depositados por DLP a 300 mTorr com pressão de oxigênio, como ilustram a e b em diferentes aumentos (Daneshmandi, *et. al.*, 2013 - adaptado).

A morfologia dos filmes de CFLE depositados por Spray-Pirólise foi analisada por Marrero-López, *et. al.*, (2014), como pode ser observado na Figura 15, para filmes CFLE tratados termicamente a 650 °C durante 5 h.

Os filmes apresentaram boa aderência aos substratos independentemente da temperatura de deposição e sem delaminação em qualquer uma das interfaces CFLE/CDG.

A morfologia superficial dos filmes muda significativamente com a temperatura de deposição de porosa e grosseira a 250 °C (Figura 14a) a densa e contínua a 450 °C (Figura 14g). As temperaturas intermediárias de (300 - 350 °C) apresentaram filmes porosos e com trincas (Figura 15d).

Estas alterações morfológicas foram atribuídas apenas as diferentes temperaturas de deposição, porque os demais parâmetros experimentais, como

concentração da solução, taxa de fluxo, distância bico-substrato e tempo de deposição foram fixados para todas as deposições.

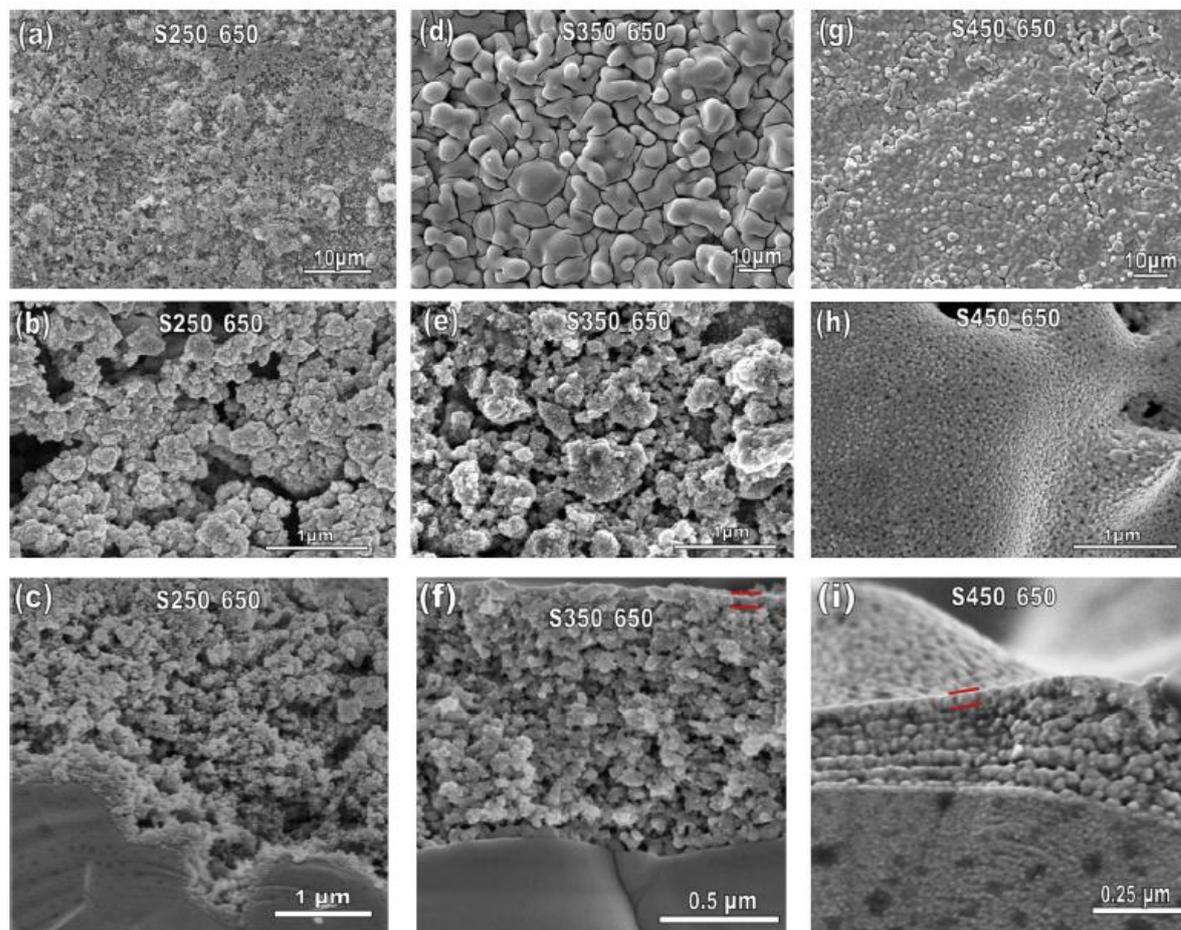


Figura 14: MEV da morfologia da superfície e da secção transversal de filmes de CFLE depositados por Spray-Pirólise em substrato de CDG em diferentes temperaturas de deposição: (a-c) 250 °C, (d-f) 350 °C e (g-i) 450 °C (Marrero-López, *et. al.*, 2014 - adaptado).

Guimarães (2013) analisou por microscopia confocal a morfologia da superfície de filmes de CFLE com estequiometria  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3,5}$  depositados por Spray-Pirólise sobre substrato comercial do eletrólito de ZEI. Os filmes foram depositados durante 20 minutos com temperatura de substrato igual a 400 °C, fluxo da solução precursora de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e tratados termicamente a 800 °C por 4 h.

A morfologia do filme apresentou um número reduzido de trincas, quando

comparada às análises de filmes também depositados por *Marrero-López, et. al., (2014)* sobre substrato CDG.

A Figura 15 mostra as micrografias das superfícies do filme catódico com a estequiometria  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  obtidas por microscopia confocal em diferentes aumentos. As micrografias revelaram que não houve recobrimento adequado da superfície do substrato devido a problemas decorrentes do processamento, bem como ausência significativa de porosidade (Guimarães, 2013).

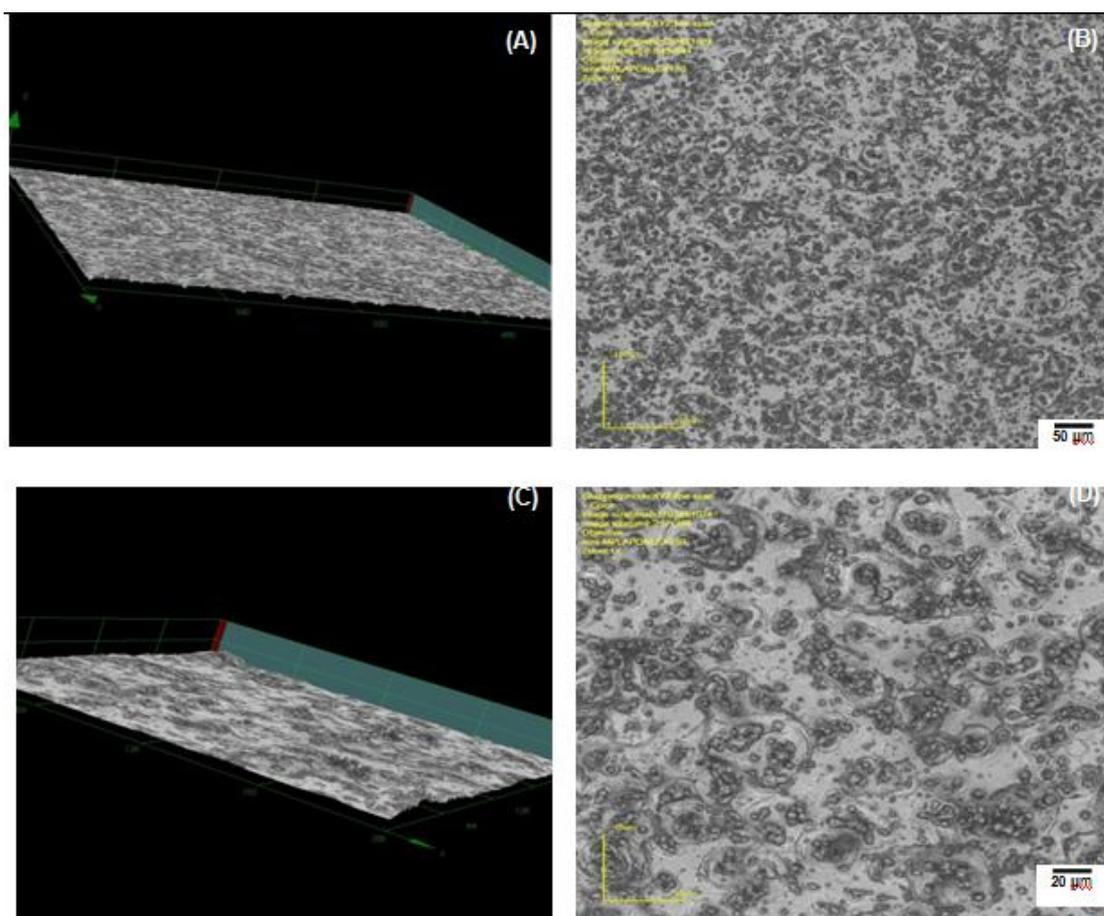


Figura 15: Imagens obtidas por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE depositado a 400 °C com fluxo de 2 mL.min<sup>-1</sup> e tratados termicamente a 800 °C por 4 h em diferentes aumentos: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X (Guimarães, 2013).

A Figura 16 apresenta as micrografias da secção transversal para filmes de CFLE tratados termicamente a 800 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min,

durante 4 horas em atmosfera ambiente, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicam que os filmes termicamente tratados mostraram-se bastante aderentes ao substrato comercial de ZEI, o que constitui uma característica importante no transporte do gás oxigênio até os sítios de redução.

Devido a certa dificuldade para a obtenção da micrografia da secção transversal, entende-se que o filme pode ter sido removido do substrato, como pode ser evidenciado na Figura 16 -D. Ressalta-se que o estudo pode ter sido prejudicado pela difícil visualização de contraste entre substrato e filme durante a análise, como visto nas Figuras 17-A e 17-C (Guimarães, 2013).

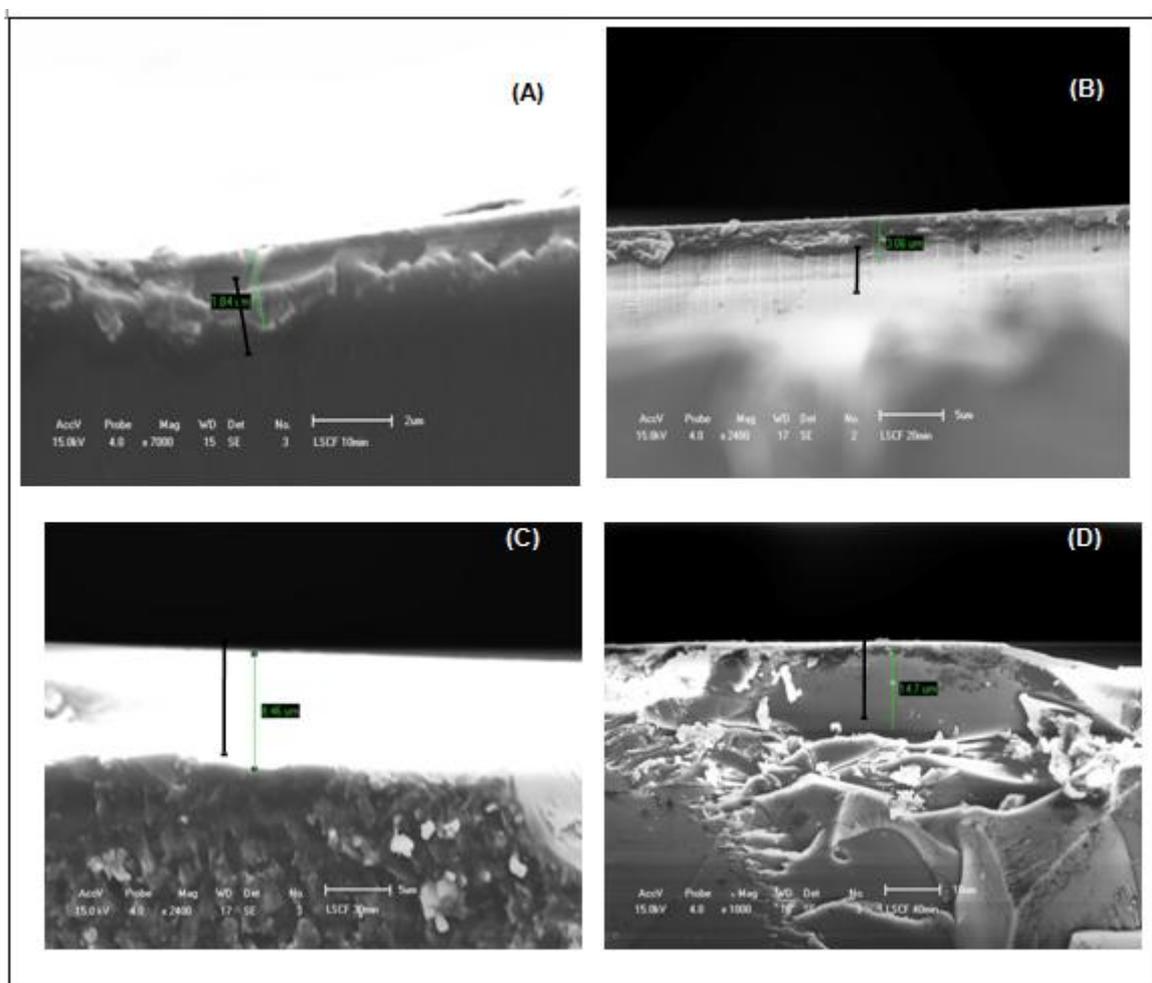


Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção transversal de filmes de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  depositados sobre ZEI a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  com fluxo de  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , tratados termicamente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 h em função

do tempo de deposição: (A) 10 min, (B) 20 min, (C) 30 min e (D) 40 min, respectivamente (Guimarães, 2013).

### 2.6.2 - Propriedades estruturais.

Jun, *et.al.*, (2013), por análise de DRX, realizaram uma comparação dos pós para catodos CFBE e CFLE sinterizados ao ar a 1200 °C durante 12 horas. Os pós foram sintetizados pelo método Pechini em forma de volume. Os difratogramas de raios X das amostras de CFBE e CFLE após sinterizados foram medidos para determinar as fases presentes. A Figura 17 mostra a presença de picos intensos indicando uma estrutura de perovskita bem definida, obtida após calcinação. Todos os picos indexados mostraram uma estrutura de perovskita cúbica com picos nítidos indicando uma cristalização bem desenvolvida sem quaisquer fases secundárias detectáveis.

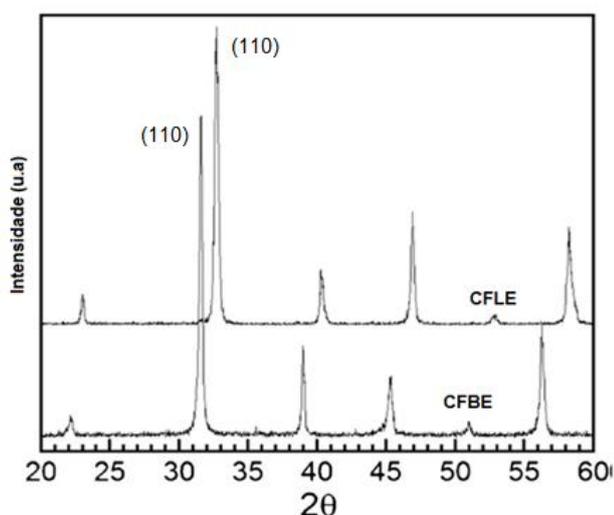


Figura 17: Difratogramas de raios X para pós de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{F}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  sinterizados a 1200 °C durante 12 horas (Jun, *et. al.*, 2013-adaptado).

Baumann, *et. al.*, (2006) analisaram a estrutura dos filmes de CFBE, depositados sobre substrato de ZEI por Laser pulsado (DLP). A deposição foi realizada por irradiação do alvo rotativo com impulsos de luz UV ( $\lambda = 248$  nm), com uma duração de 30 ns de um laser de excímero KrF (LPX200, Lambda Physik,

Alemanha) a uma frequência de repetição de 5 Hz. A densidade de energia por impulso foi de  $1,6 \text{ J/cm}^2$  no local alvo, dando origem a uma taxa de deposição de 8 nm/min. A deposição foi realizada em uma câmara de vácuo, em atmosfera de oxigênio de 40 Pa, enquanto o substrato foi mantido a uma temperatura de 770 °C. Após a deposição, os filmes com uma espessura de 100 ( $\pm 10$ ) nm foram calcinados a 650 °C por 30 min em  $10^5$  Pa de oxigênio.

O difratograma de raios X é apresentado na Figura 18. Segundo os autores, o filme apresenta a estrutura da perovskita. Os picos mais intensos em  $2\theta = 34,9^\circ$  e  $73,6^\circ$  são os picos (100) oriundos do substrato de ZEI.

Devido à sua intensidade muito alta, as correspondentes linhas  $K_\beta$  em  $31,4^\circ$  e  $65,5^\circ$  são visíveis. Os picos muito estreitos a  $33,3^\circ$ ,  $33,6^\circ$ ,  $70,0^\circ$  e  $70,6^\circ$  são resultantes do monocromador de grafite usado. Outros picos identificados foram para  $2\theta$  iguais a  $31,9^\circ$ ,  $39,3^\circ$ ,  $66,7^\circ$  e  $84,4^\circ$  são identificados com o material de filme de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , e indexados como (110), (111), (220) e (222), respectivamente. Assim, os filmes CFBE apresentaram apenas duas orientações cristalográficas diferentes, enquanto nenhuma evidência para a presença de outras fases foi relatada.

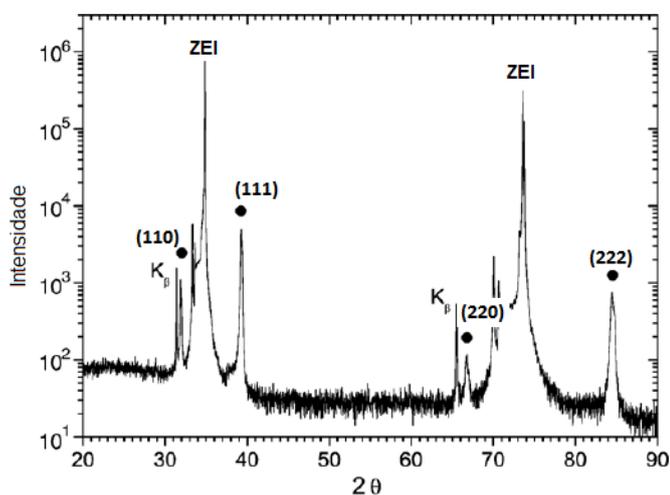


Figura 18: Difratoograma de raios X para filmes de CFBE depositados sobre substrato de ZEI por laser pulsado (DLP) (Baumann, *et. al.*, 2006 - adaptado).

Daneshmandi, *et. al.*, (2013) analisaram por DRX a estrutura do filmes de CFBE depositados por laser pulsado sobre substrato de Titanato de Estrôncio

(TiE (200)) a 600 °C sob diferentes pressões de oxigênio de 100, 200, 300 e 400 mTorr.

A Figura 19(a-d) mostra os padrões de difração de CFBE / TiE(200) das amostras depositadas em diferentes pressões de oxigênio. O parâmetro de rede obtido após refinamento de Rietveld é 3,990 Å de acordo com aqueles relatados para o substrato de TiE. Também foi mostrado o crescimento de filmes de CFBE, sendo (200) a orientação preferencial. O pico em (200) para as pressões de 100 e 200 mTorr, apresentou-se largo. No entanto, quando do aumento da pressão de oxigênio até 300 mTorr, este pico aumentou de intensidade e ficou mais estreito.

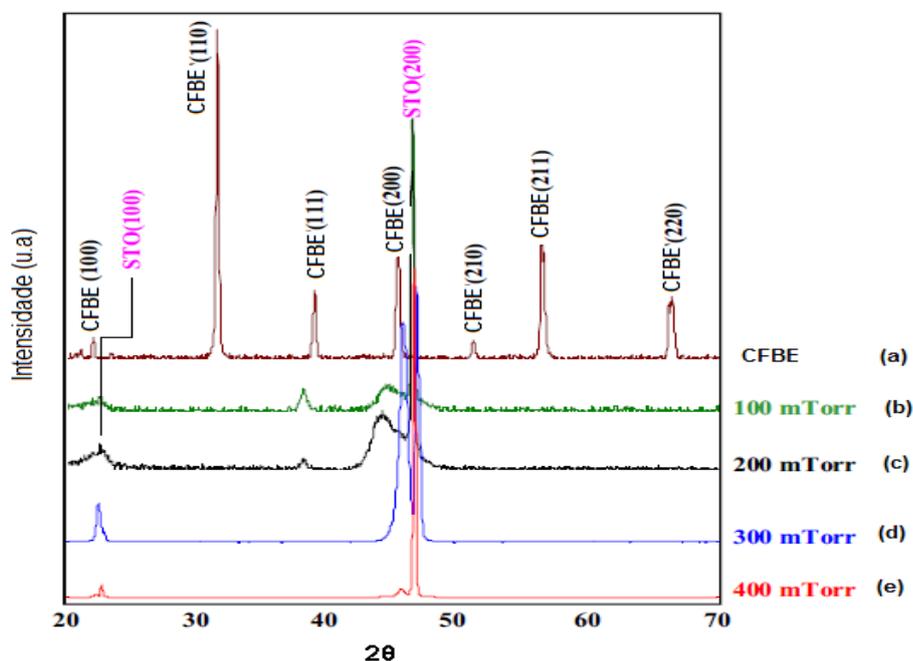


Figura 19: Difratomogramas de raios X para filmes de CFBE depositados sobre substrato de TiE por laser pulsado (DLP), sendo (a) CFBE (alvo) e (b-e), filmes de CFBE depositados em 100, 200, 300 e 400 mTorr (Daneshmandi, *et.al.*, 2013 - adaptado).

Shao *et. Al.*, (2001) analisaram os difratogramas de raios X de óxidos compostos de  $Ba_xSr_{x-1}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  para  $x = 0$  a 1,0. Os pós de CFBE foram tratados inicialmente em fluxo de gás hélio com alta pureza a 900 °C durante 12 h. O efeito da dopagem com Ba sobre as propriedades dos condutores mistos foi investigado através da técnica de difração de raios X, conforme ilustra a Figura 20. A fase pura da perovskita com estrutura cúbica foi formada para  $x \leq 0,5$ . O Co e Fe adicionados

nos óxidos de CFBE apresentaram baixo estado de oxidação, e o seus resultados cresceram com o aumento do teor de dopagem do Ba.

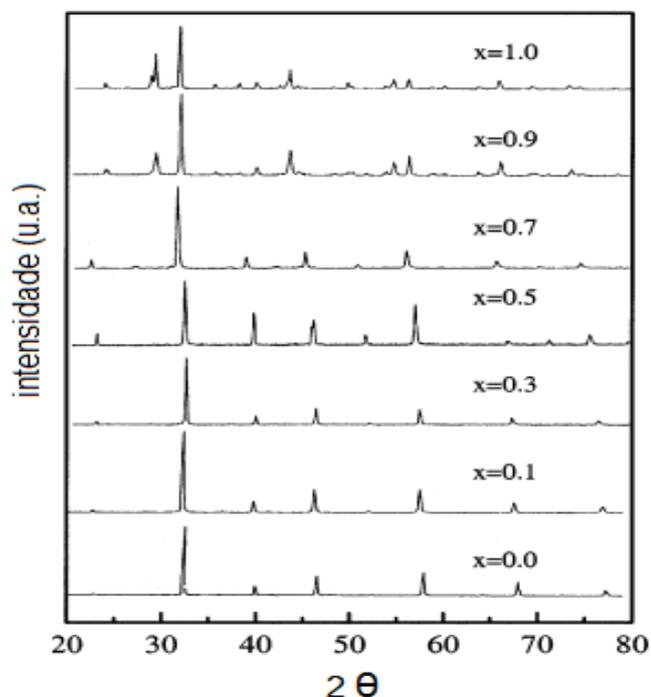


Figura 20: Difractogramas de raios X mostrando a influência da dopagem com Ba na estrutura e estabilidade de fase dos óxidos de CFBE ( Shao *et. al*, 2001- adaptado).

Talaei *et. Al.*, (2010) também analisaram os difratogramas de raios X dos pós da composição  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  que foram sintetizados em estado sólido utilizando os pós de alta pureza de  $BaCO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Co_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  e em seguida calcinados a 1000 °C durante 6 h e a 1200 °C durante 10 h. como mostra a Figura 21. A estrutura cristalina das amostras foram caracterizadas utilizando os parâmetros  $Cu K_{\alpha}$ , 0,1544 nm na faixa de  $2\theta$  igual a 10-80°, com passo de 0,02°, identificando uma estrutura da perovskita.

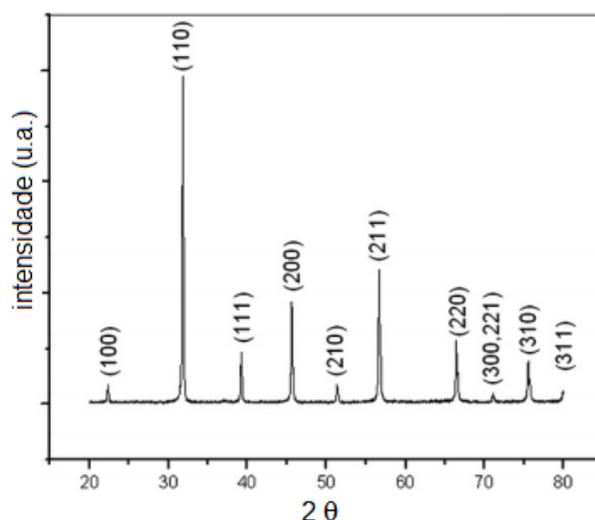


Figura 21: Difratoograma de raios X de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sintetizados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (Talaie *et. al*, 2010).

Guimarães, (2013) realizou a caracterização estrutural dos filmes de CFLE depositados por Spray-Pirólise. A análise dos filmes tratados termicamente entre  $600$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  revelaram que todos os filmes apresentaram a formação de fase com uma estrutura da perovskita, não sendo detectada nenhuma outra fase. Isto indica não haver formação de fases referentes a reações entre filme e substrato.

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X de filmes de CFLE depositados por 20 min sobre substrato comercial de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), com temperatura de substrato de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , fluxo da solução precursora de  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , tratados termicamente por 4 h em diferentes temperaturas sob atmosfera ambiente. Em destaque nesta Figura os picos de maior intensidade para os filmes de CFLE. É apresentado também nesta Figura para critério de comparação o difratograma do substrato do eletrólito comercial de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) 8 % mol.

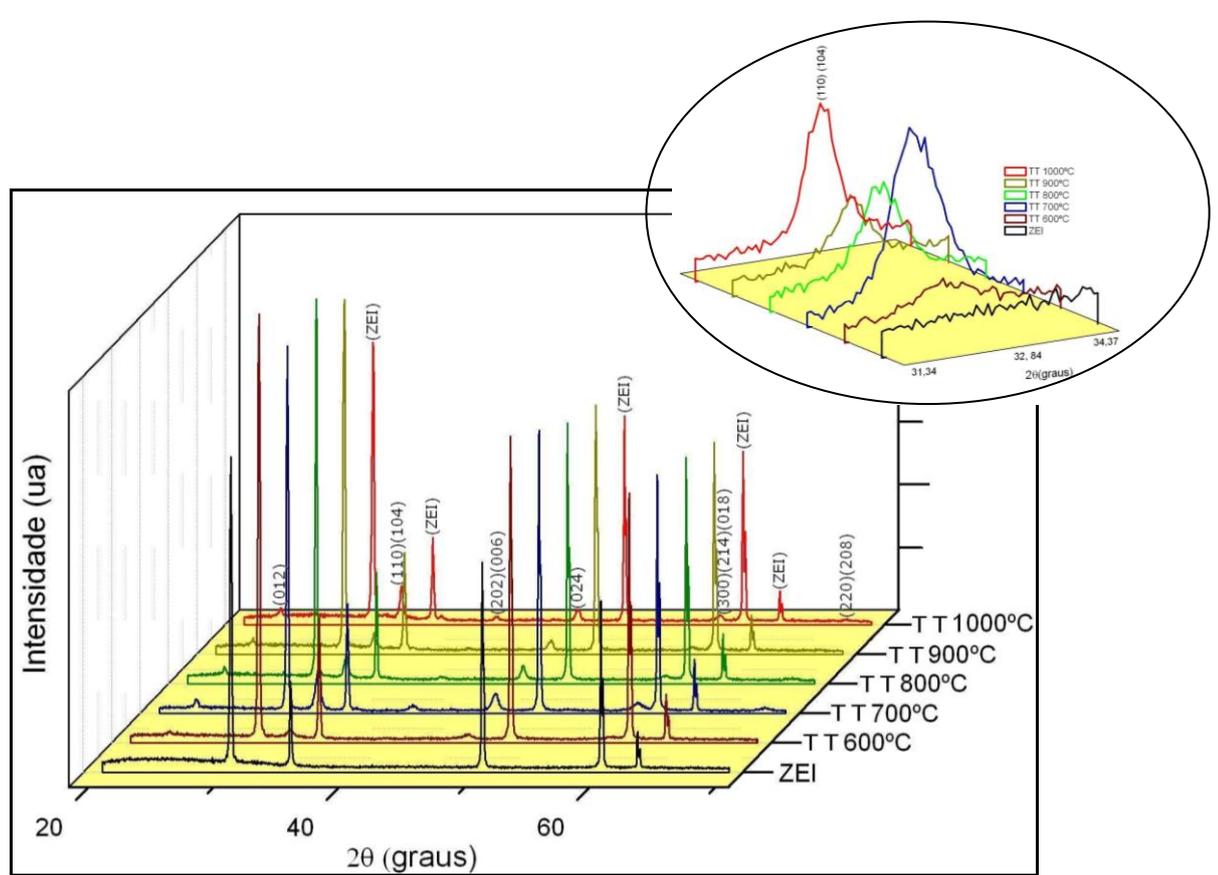


Figura 22: Difratoigramas de raios X do substrato de ZEI comercial e de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 400 °C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min<sup>-1</sup>, tratados termicamente por 4 horas nas temperaturas: 600 700, 800, 900 e 1000 °C (Guimarães, 2013).

### 2.6.3 – Propriedades elétricas

Segundo Giroto e Santos, (2003), a resistividade elétrica em relação a uma dificuldade de fluxo dos portadores de carga por uma rede de átomos de um material é uma grandeza intrínseca. Destaca como uma propriedade do material não dependendo das dimensões do corpo estudado, onde:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Sendo  $R$  a resistência do material,  $A$  corresponde à área da secção perpendicular à direção da corrente e  $L$  a distância entre os dois pontos da medida. Como a condutividade elétrica  $\sigma$  é o inverso da resistividade assim pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \quad \text{(Eq. 2.2)}$$

A condução elétrica nos sólidos é geralmente determinada por dois parâmetros: Concentração de portadores,  $n$  (número de portadores de carga,  $q$ , por unidade de volume) e mobilidade dos portadores,  $\mu$ . Em termos de  $n$  e  $\mu$ , a condutividade elétrica,  $\sigma$ , pode ser expressa como:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (\text{Eq.2.3})$$

A condutividade elétrica dos sólidos com mais de um tipo de portadores de carga, resulta na soma de todos os portadores de carga: elétrons, cátions, ânions buracos, e das condutividades parciais,  $\sigma_i$ , podendo ser expressa como:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum n_i \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (\text{Eq.2.4})$$

Na referida equação, mobilidade e concentração dos portadores, contribuem para uma dependência da condutividade em função da temperatura. Os referidos processos podem ser termicamente ativados, nos materiais com banda proibida, onde, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser expressa por uma equação do tipo Arrhenius::

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$\text{Ln}\sigma = \text{Ln}\sigma_0 - Q/KT \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Onde  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial e  $Q$  é a energia de ativação da condução elétrica.

O método de duas pontas (ou de dois terminais), é um dos métodos experimentais mais utilizados para realizar medidas de resistividade elétrica, pois consiste em um método de fácil utilização quando conhecendo com precisão as dimensões do material, ocorrendo possibilidade de fazer uma medida direta da resistividade elétrica medindo-se a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico DC aplicado e a diferença de potencial (Giroto e Santos, 2003). A Figura 23 ilustra o arranjo experimental para este tipo de medida;

em que um multímetro é usado para monitorar a corrente  $i$ , outro para monitorar a tensão  $V$  e uma fonte DC para gerar o fluxo de corrente (através da tensão aplicada);

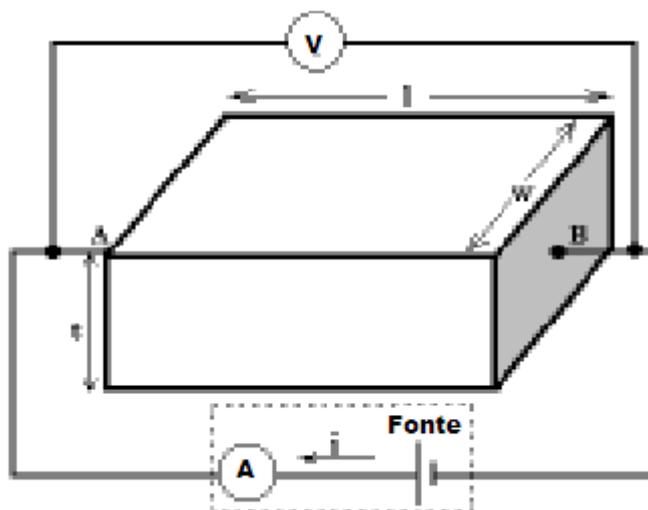


Figura 23: Arranjo experimental para o método duas pontas (Giroto e Santos, 2003).

Daneshmandi, *et. al.*, (2013) estudaram a resistência elétrica da amostra em função da temperatura para filmes de CFBE, depositados por laser pulsado em TiE (200) a 600°C sob diferentes pressões de oxigênio de 100, 200, 300 e 400 mTorr, em substrato de TiE, não sendo informado pelos autores a geometria, dimensões e a espessura da amostra. A curva da variação da resistência em função da temperatura de medida é mostrada na Figura 24(a).

Segundo os autores, Daneshmandi, *et. al.*, (2013), a resistência elétrica diminui exponencialmente com a temperatura, devido ao efeito de salto dos pequenos polarons. A queda da resistência de acordo com a elevação de temperatura mostra que os filmes de CFBE comportam-se como semicondutores.

A saturação de resistência acima de 400 °C é devido à diminuição da condutividade elétrica causada pelo pequeno polaron, associado com o estado tetravalente dos cátions de Fe e Co. As vacâncias de oxigênio são os portadores de íons de oxigênio. O aumento da condutividade iônica com a temperatura é esperado acima de aproximadamente a 400 °C.

Os valores da resistência elétrica dos filmes de CFBE sobre substrato TiE são mostrados na Figura 24(b) destacando um valor mínimo de resistência em relação à pressão depositada de 300 mTorr PO<sub>2</sub> de medida (Daneshmandi, *et.al.*, 2013).

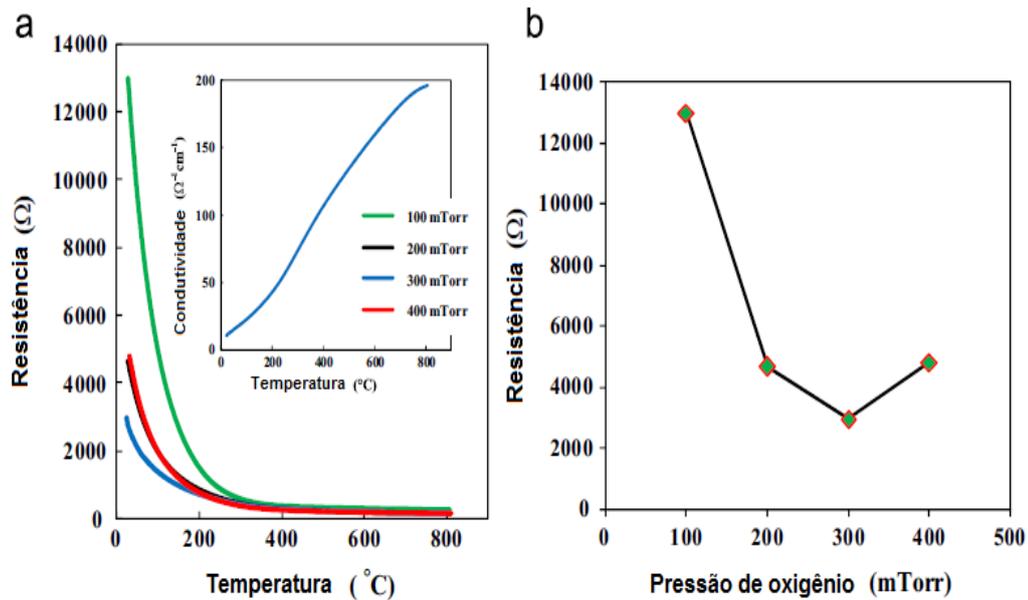


Figura 24: Resistência de filmes de CFBE depositados por DLP em substrato de TiE (a) resistência e condutividade em função da temperatura para diferentes pressões de oxigênio. (b) resistência elétrica versus pressão de oxigênio (Daneshmandi, *et.al.*, 2013 - adaptado).

Um polaron é composto por um elétron e um campo de deformações associado. Quando um elétron move-se lentamente pelo interior de um cristal pode causar uma deformação na rede cristalina que o rodeia quando interage com os átomos próximos. Esta deformação conecta-se ao elétron e juntos se movimentam através da rede, dando lugar a um polaron (Figura 25).

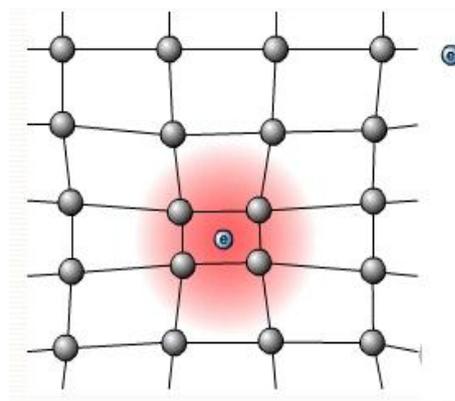


Figura 25: Representação de um polaron. O elétron (ponto preto) atrai os íons carregados positivamente e repele os carregados negativamente, provocando uma

deformação na rede cristalina em sua vizinhança. (<http://people.na.infn.it/perroni/researchnew/research.ht>).

Os polarons se formam principalmente em cristais iônicos, onde a interação entre os elétrons e os íons da rede é grande (interação coulombiana). Nestes casos, a deformação da rede produz uma polarização local da mesma, surgindo daí o seu nome.

A presença de polarons em cristais covalentes é muito menor, dado que a interação entre elétrons e átomos neutros é muito mais fraca, e, portanto, mais difíceis de formar. Os polarons podem ser entendidos como um elétron interagindo com uma nuvem de fônons que ele arrasta em seu movimento. Como consequência, a massa efetiva do elétron parece aumentar, reduzindo assim sua mobilidade.

Normalmente, se fala em dois tipos de polarons. Nos grandes polarons a interação entre o elétron e a rede não é muito elevada, de forma que o aumento da massa efetiva dos elétrons não é muito grande e ele pode mover-se facilmente pela rede. Nos pequenos polarons a interação é muito forte e o elétron passa a maior parte do tempo ligado a um íon da rede, uma vez que falta energia necessária para atravessar a barreira de potencial que separa os íons contíguos. Neste caso, o deslocamento de uma posição da rede para outra é dificultada, quer seja por agitação térmica, quando a temperatura é elevada, ou por efeito túnel, quando a temperatura é baixa (Rabelo, *et. al.*, 2009).

Zhou, *et. al.*, (2008) analisaram a condutividade elétrica de filmes de CFBE (1+x) para ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) que foram depositados pelo método sol-gel onde nitratos de metal foram primeiro preparados com a respectiva solução aquosa com a concentração exata determinada por este método. A solução foi preparada por mistura de quantidades necessárias de nitratos de metal, seguida pela adição de EDTA e ácido cítrico, com um valor de (PH  $\approx$  6) com presença de NH<sub>4</sub>OH.

Os produtos finais foram obtidos depois de vários passos: (1) evaporação de água a 90 °C para obter um gel transparente; (2) pré-acionar o gel em 250 °C; (3) calcinar o gel a 1000 °C durante 5 horas em ar. A fim de avaliar o efeito das impurezas sobre o desempenho do catodo de CFBE (1+x), o pó (0,005 mol) CFBE (1+x), foi fervido em água deionizada (200ml) e filtrado várias vezes.

Segundo os autores, pode-se perceber na Figura 26(a) a dependência da

condutividade em relação à temperatura, onde no gráfico todas as amostras aumentam sua condutividade linearmente com a temperatura de transição ( $T_s$ ) em torno de 450 - 550 °C, que em seguida permanece constante. A criação de vacâncias de oxigênio, acompanhada por uma redução de  $Fe^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Co^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ , nas temperaturas elevadas, provocam uma diminuição na concentração de portador de carga e uma interação covalente por causa de uma perturbação do O-(Fe, Co)-O potencial periódico, que podem ser responsáveis por essa transição (Zhou, *et. al.*, 2008)

Nas temperaturas inferiores a  $T_s$ , o mecanismo de condução de elétrons pode ser atribuído ao salto de pequenos polarons, que são associados com o comportamento de estados triplos e tetravalentes dos cátions de cobalto e ferro.

Na Figura 26(b) é mostrado o gráfico da condutividade em relação ao inverso da temperatura de pó de CFBE e energia de ativação.

Os valores da energia de ativação são muito próximos para todas as amostras (cerca de 30 kJ mol<sup>-1</sup>), o que indica que o mecanismo de condução é o mesmo a temperaturas inferiores a  $T_s$ . No entanto, a condutividade elétrica diminui progressivamente de acordo com o aumento dos valores atribuídos a  $x$ . A condutividade máxima é de 43,0 Scm<sup>-1</sup> para CFBE 1,00, enquanto que é apenas de 32,9 e 25,0 Scm<sup>-1</sup> para CFBE 1,03 e CFBE 1,09 respectivamente. Isto indica que a concentração de vacância de oxigênio aumenta para maiores valores de  $x$ .

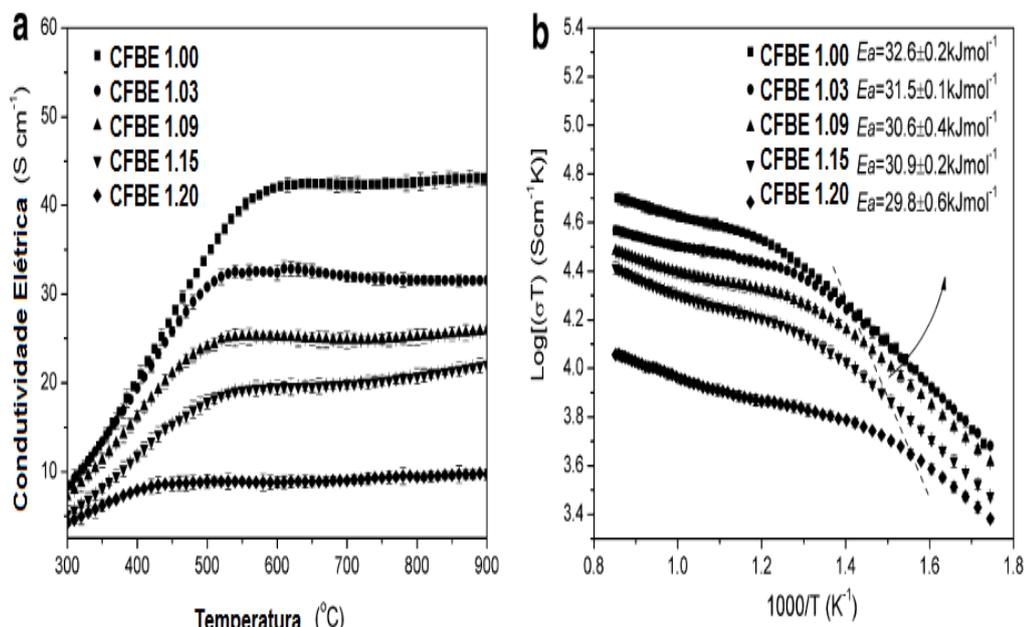


Figura 26: Variação da Condutividade elétrica dos filmes CFBE, depositados por sol-gel em relação a temperatura (a) gráficos correspondentes de Arrhenius (b)  $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{1+x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) após o tratamento de lavagem (Zhou, *et. al.*, 2008 - adaptado).

As propriedades elétricas de filmes de CFBE foram analisadas por Burriel, *et. al.*, (2010). Os filmes foram depositados por laser pulsado (DLP) em substratos de GNd. Na Figura 27 condutividade das amostras de filmes de CFBE, ao ar foi traçada em relação à temperatura. Para efeitos de comparação, os valores obtidos a partir de medições de condutividade da amostra na forma de pó, tanto do trabalho feito por Burriel, *et. al.*, (2010) (amostras de referência) e de dados da literatura (Zhou, *et. al.* (pó)) e (Chen, *et. al.* (pó)) foram adicionados pelos autores no gráfico.

Em ambos os casos (filmes e da amostra mássica) a condutividade da CFBE aumenta com a temperatura, que representa um comportamento de semicondutor. A condutividade global do filme epitaxial foi entre duas e cinco vezes mais elevada em toda faixa de medida da temperatura. Além disso, no caso das amostras na forma mássica, a condutividade aumenta com a temperatura até aproximadamente 400 °C, até atingir uma saturação.

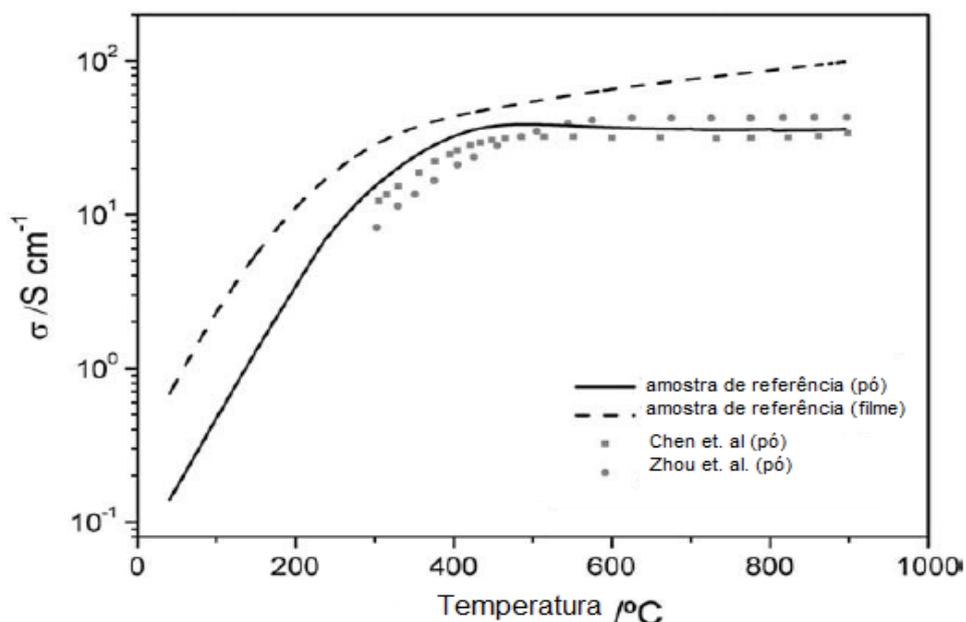


Figura 27: Condutividade elétrica em função da temperatura para filmes de CFBE depositados por DLP em substratos de GNd (Burriel, *et. al.*, 2010 - adaptado).

Jun, *et. al.*, (2013) mediram a condutividade elétrica de pós de CFBE e CFLE sintetizados pelo método Pechini em temperatura variando de 373-1023 K, como ilustra a Figura 28. A condutividade elétrica de CFBE aumentou gradualmente e chegou a  $14,87 / \text{Scm}^{-1}$  a 773 K, diminuiu ligeiramente a 823 K e permaneceu praticamente constante até 1023 K. A condutividade do CFLE atinge um máximo de  $215,58 / \text{Scm}^{-1}$  em torno de 823 K e em seguida, diminuiu continuamente.

Este aumento da condutividade elétrica, na faixa de temperatura mais baixa típico para os semicondutores, ao passo que tanto as amostras CFLE como de CFBE mostram um comportamento de um metal na faixa de temperatura mais elevada.

Guimarães, (2013), em seus estudos realizou análises de filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio com a estequiometria  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  depositados à temperatura de 400 °C por 20 minutos sobre substratos comerciais do eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), através do sistema modificado de deposição por Spray-Pirólise. Os filmes foram tratados termicamente em diferentes temperaturas sob atmosfera ambiente por 4 horas.

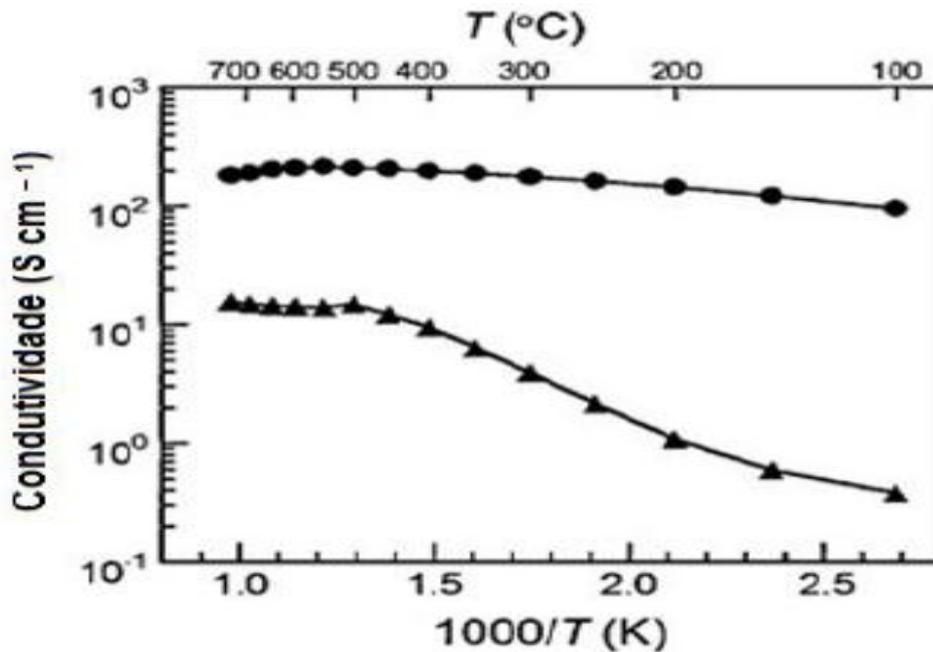


Figura 28: A condutividade do  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (▲) e  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (●) em varias temperaturas de 373 - 1023 K no ar (Jun, et.al., 2013 - adaptado).

A Figura 29 apresenta as curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes estudados. Como esperado, é possível observar que existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semicondutor. Destaca-se que, para a faixa de temperatura de tratamento térmico (600 a 1000 °C), as condutividades elétricas dos filmes apresentaram valores decrescentes com a elevação da temperatura de tratamento térmico. Esse comportamento pode estar relacionado a um fenômeno denominado por Beckel *et. al.*, (2008) de “molhamento no estado sólido”, e que, em contraste com o comportamento de materiais granulares submetidos a tratamento térmico que está normalmente associado com a densificação da microestrutura, promove a formação de porosidade durante o tratamento de filmes de CFLE.

Beckel *et. al.*, (2008) relaciona essa porosidade principalmente ao filme, mas também ao material do substrato utilizado, ao processo de preparação e à geometria do filme. Guimarães (2013) ressalta, porém, que o filme tratado à temperatura de 800 °C não manifestou esse comportamento apresentando condutividade elétrica mais elevada.

É possível observar que o filme tratado à temperatura de 1000 °C apresentou comportamento irregular de condutividade elétrica, com valores de resistência comprometidos, o que pode estar relacionado à etapa de tratamento térmico, pois, como relatado por Beckel *et. al.*, (2008), fases secundárias podem ser observadas nessa temperatura de tratamento.

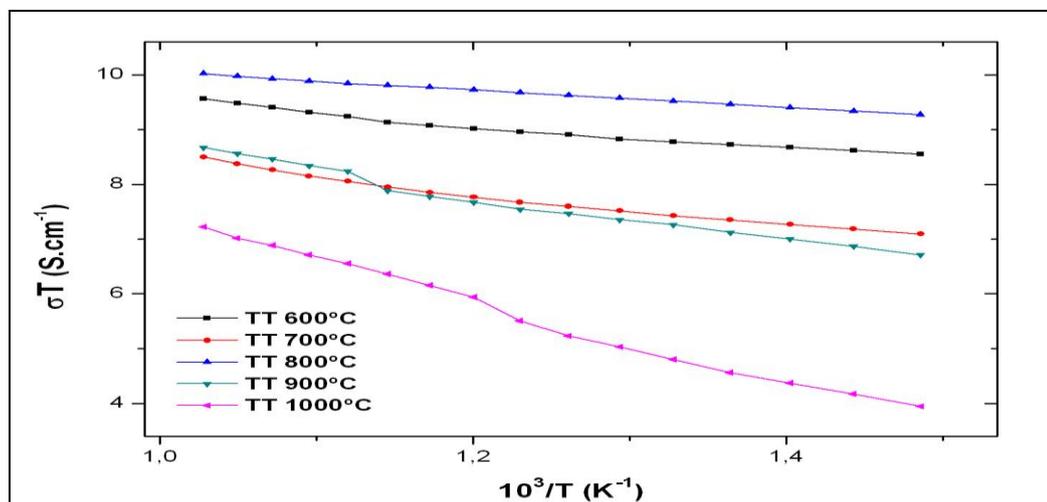


Figura 29: Variação do produto  $\sigma T$  em função da temperatura de medida para filmes de CFLE depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas (Guimarães, 2013).

Esta revisão bibliográfica demonstrou a importância que vem sendo dada à pesquisa na área de filmes de cobaltita férrica de bário dopados com estrôncio. Além disto, merece destaque a aplicação do método de deposição de filmes por Spray-Pirólise para a obtenção de filmes de CFBE como forma alternativa para a sua produção, já que não foi encontrado relato na literatura que o mesmo tenha sido produzido por este método, reforçando a importância do tema desta dissertação.

## CAPÍTULO - 3 – METODOLOGIA

Os filmes de Cobaltita Férrica de Bário dopados com Estrôncio (CFBE) foram depositados pelo método de Spray-Pirólise em substratos de quartzo e Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI). Os parâmetros de deposição foram definidos em função das características exigidas pelos filmes catódicos. Os ajustes dos parâmetros de deposição foram realizados, sobretudo, para obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na microestrutura e espessura, além de porosidade adequada requerida para o bom desempenho do eletrodo.

A sequência da metodologia que foi empregada para a produção dos filmes de CFBE depositados por Spray-Pirólise, bem como para realizar as caracterizações destes filmes, é apresentada através do fluxograma da Figura 30.

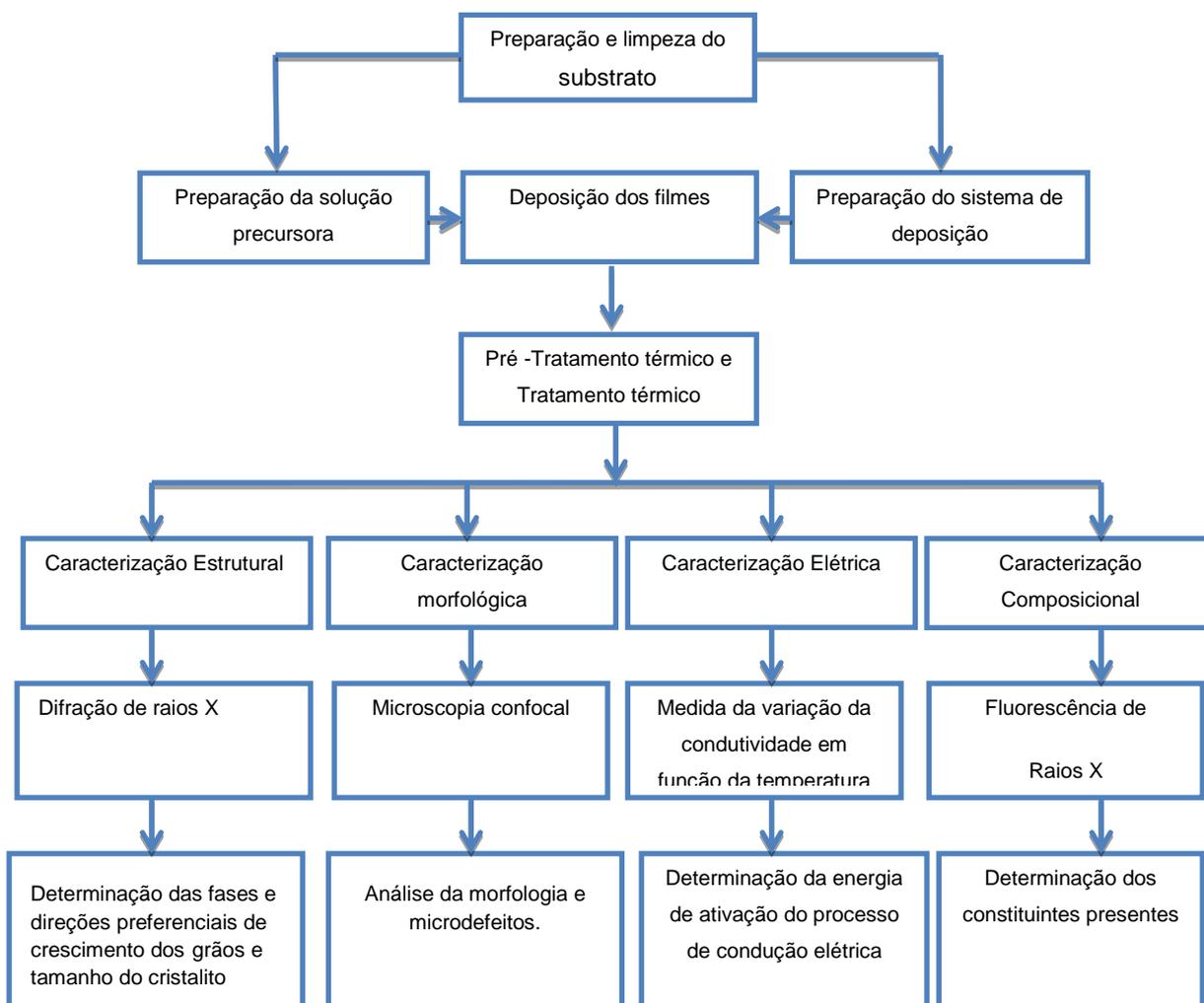


Figura 30: Sequência da metodologia que foi empregada para a produção dos filmes de CFBE depositados por Spray-Pirólise, bem como para realizar as caracterizações destes filmes.

### 3.1- Preparação e limpeza dos substratos

Foram utilizados substratos laminares de quartzo e pastilhas de ZEI cortados em formato retangular. As lâminas foram cortadas utilizando-se um diamante de corte, para definir a dimensão adequada dos substratos. Após o corte os substratos passaram por uma limpeza antes da deposição a fim de eliminar impurezas do material.

Os substratos comerciais de ZEI passaram por uma limpeza antes da deposição com a finalidade de eliminar impurezas do material, conforme os passos a seguir:

- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Secagem com sopro de ar comprimido filtrado.

As lâminas de quartzo foram preparadas de acordo com a sequência de procedimentos a seguir:

- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Em um recipiente apropriado, as lâminas foram submetidas a fervura em água deionizada durante 15 min.;
- Após o término do tempo de fervura, as lâminas de quartzo foram resfriadas e colocadas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de limpeza por ultra-som durante 15 min.;
- A secagem das lâminas foi feita por sopro de ar comprimido filtrado ou nitrogênio gasoso comercial.

### 3.2- Preparação da solução precursora

A solução precursora que foi utilizada para a deposição dos filmes de cobaltita férrica de bário dopados com estrôncio (CFBE) foi preparada inicialmente a partir de uma mistura de solução de nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) com 99% de pureza, cloreto de estrôncio ( $\text{SrCl}_2$ ) com 99,9% de pureza, nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com 99,9% de pureza, e nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) com pureza de 99,9%. Os sais foram adicionados em 300 ml de água deionizada e preparados conforme a seguinte ordem:

- nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) com 0,9800 g
- nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com 1,7462 g
- nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) com 0,6060 g
- cloreto de estrôncio ( $\text{SrCl}_2$ ) com 0,9998 g

Baseando-se nos resultados obtidos na análise de amostras na forma mássica ou filmes de CFBE depositados por Jun, et. al., (2013) e Baumann, et. al., (2006) foi utilizada a composição ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ), já que com esta estequiometria os autores relataram uma alta atividade catalítica e elevada condutividade eletrônica adequada à aplicação proposta.

### 3.3 – Deposição dos filmes de CFBE

Nesta dissertação o sistema de deposição por Spray-Pirólise, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF, foi empregado para a produção de filmes de cobaltita férrica de bário dopados com estrôncio (CFBE). O diagrama esquemático deste sistema é apresentado na Figura (31), onde estão representados: A – Capela de exaustão; B – Recipiente de solução; C – Suporte do sistema; D – Obturador; E – Base aquecedora; F – Controle de temperatura; G – Fonte de alimentação elétrica; H – Bico atomizador; I – Gás de arraste; K – Controle do fluxo.

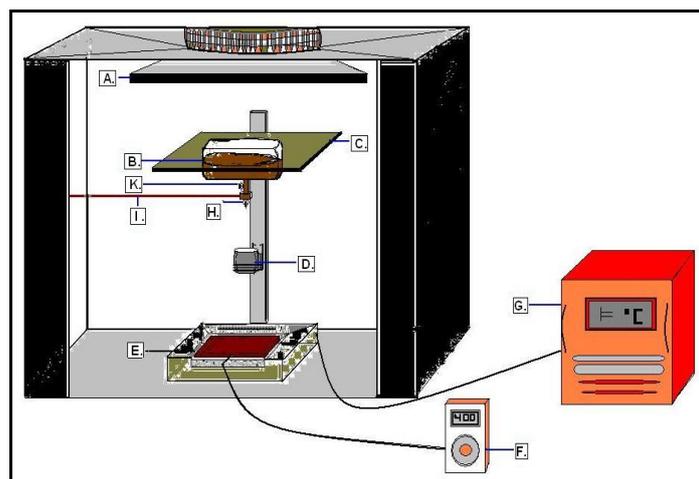


Figura 31: Diagrama esquemático do sistema de deposição por Spray-Pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF (Guimarães, 2009).

Nele se pode perceber o recipiente (B), onde é colocada a solução precursora contendo os cátions de interesse. A válvula (K), usada para controlar o fluxo de solução, que é admitida no bico atomizador (H). O bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (I).

Ao passar pelo bico atomizador a solução recebe o impacto do fluxo de gás em alta velocidade, passando por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor), formando então um spray cônico, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que descem verticalmente atingindo um substrato colocado sobre uma base aquecedora (E).

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada, movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (C). A interrupção e liberação da passagem do spray para o substrato são feitas pelo posicionamento adequado de um obturador (D).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor formado de uma base de aço inoxidável, aquecida por um resistor. O isolamento térmico é feito por tijolos refratários, sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

O controle da temperatura é realizado através de ajustes na fonte AC regulável (G). A monitoração da temperatura é feita através de um termopar do tipo K (Cromel-Alumel), ligado a um milivoltímetro digital (F). Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (A).

Foram realizados ensaios de deposição para a obtenção dos valores dos parâmetros de deposição do sistema. Baseando-se inicialmente nos resultados obtidos por Guimarães (2013), são apresentados na Tabela 3 os parâmetros que foram utilizados para o catodo CFBE depositado sobre lâminas de quartzo e pastilhas de ZEI como substrato.

Tabela 3: Parâmetros de Deposição por Spray-Pirólise para filmes catódicos de CFBE.

Parâmetros	Valores
Distância entre bico atomizador e substrato (cm)	30
Fluxo da solução (mL/min)	0,5 – 2
Concentração da solução (mol/L)	0,025
Pressão do gás de arraste (Kgf/cm <sup>2</sup> )	1,5
Tempo de deposição (min)	5 – 20
Temperatura do substrato (°C)	(350 – 500)

### 3.4 Caracterização dos filmes de CFBE depositados

#### 3.4.1 – Caracterização estrutural e morfológica

A análise topográfica dos filmes catódicos é uma caracterização morfológica, que avalia a uniformidade da superfície, aderência, morfologia, porosidades, presença de defeitos e impurezas, e possíveis heterogeneidades dos filmes ocorridos durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico.

A caracterização morfológica baseou-se na análise topográfica e das secções transversais dos filmes de CFBE depositados sobre os substratos de quartzo e ZEI. Esta análise foi realizada em um Microscópio Confocal (MC), modelo OLS400 da Olympus, disponível no LAMAV/CCT/UENF para determinar possíveis trincas e heterogeneidades dos filmes causados durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. A espessura dos filmes foi determinada através da análise de suas secções transversais.

As micrografias obtidas no microscópio confocal representam uma importante ferramenta para análise, uma vez que uma preparação prévia dos filmes não é necessária, possibilitando visualização da secção transversal dos filmes e imagens de topo, não causando quaisquer alterações nas características das amostras, assim como obter imagens tridimensionais dos filmes em diferentes pontos.

Foi empregada para a caracterização estrutural a técnica de difração de raios X, com radiação incidente monocromática e ângulo de incidência variável. Foi usado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que também se

encontra disponível no LAMAV/CCT/UENF. Utilizando os seguintes parâmetros de medida: radiação Cu-K $\alpha$ , comprimento de onda (1,54 Å), passo em  $\theta$  (0,05), velocidade de varredura (0,25 $^{\circ}$ .min $^{-1}$ ), tempo de contagem (12,0 s),  $2\theta$  inicial (20 $^{\circ}$ ) e  $2\theta$  final (80 $^{\circ}$ ).

O tamanho dos cristalitos  $D_{hkl}$  dos filmes foi calculado a partir da fórmula de Sherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde k é uma constante com valor de 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å),  $B_{hkl}$  é a largura de pico a meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade.

### 3.4.2 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica refere-se à medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação dos filmes de CFBE.

O cálculo da resistividade elétrica ( $\rho$ ) dos filmes é feita de maneira indireta, com determinação da resistência elétrica (R) e espessura do material, conforme expressão :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{d \cdot b} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde R é a resistência elétrica,  $\rho$  é a resistividade elétrica, L é o comprimento, d é a espessura e b a largura.

A medição da condutividade elétrica foi feita com a utilização de um ohmímetro, fios de cobre, um multímetro em escala de temperatura, um termopar tipo K, cola de prata, uma chapa aquecedora e um programa gráfico de computador para apresentação gráfica e tratamento de dados.

A amostra (filme), com os contatos coplanares estabelecidos por fios de cobre através de uma solução de prata condutora, é conectada ao ohmímetro. Sobre a

chapa aquecedora é colocada à amostra, cuja temperatura é controlada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura.

As medidas de resistência foram obtidas para uma faixa de temperatura entre 570 e 170 °C, em intervalos decrescentes de 25 °C. Os dados obtidos são transferidos para uma planilha do software Origin 8.0, onde foram construídas curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura ( $\ln \sigma \times 1/T$ ), buscando sempre o melhor ajuste das curvas, e a partir dele obtendo a energia de ativação ( $E_a$ ) - coeficiente angular e o coeficiente linear da reta.

### 3.4.3 – Caracterização da composição

Os elementos presentes nos filmes dos catodos de CFBE foram determinados qualitativa e quantitativamente pela utilização da técnica de fluorescência de raios X (FRX), com o auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão em energia modelo EDX 900 do fabricante Shimadzu, disponível no LECIV/CCT/UENF, possibilitando a aplicação de raios X na superfície das amostras e a posterior análise dos raios X emitidos.

É importante ressaltar que a referida técnica é não-destrutiva para os filmes catódicos depositados, portanto, essa técnica terá a utilidade para a otimização dos parâmetros de performance e deposição dos filmes obtidos.

A Figura 32 apresenta a imagem e esquema de funcionamento do espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX).

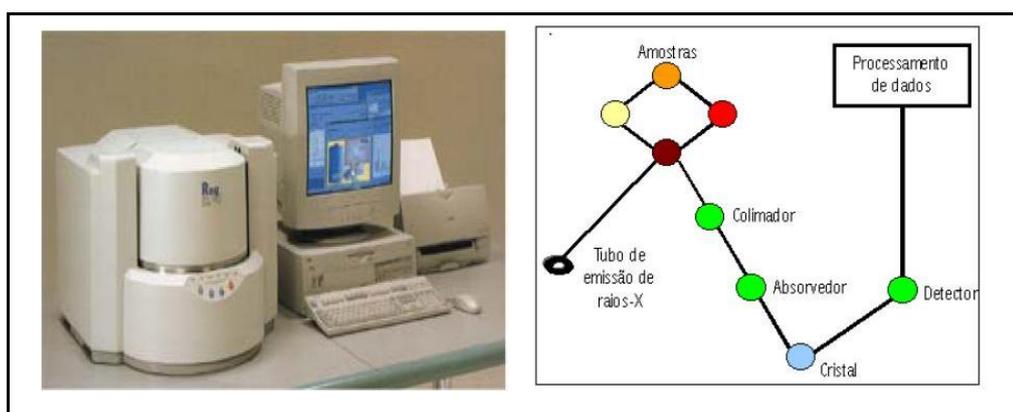


Figura 32: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) por Energia Dispersiva (EDX) disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento (Guimarães, 2013).

A análise por FRX possibilita a verificação da composição e da porcentagem mássica dos elementos constituintes das amostras, o que proporciona a determinação da estequiometria dos filmes pelo cálculo dos percentuais atômicos dos cátions presentes, e efetiva comparação com a estequiometria teórica escolhida neste trabalho. A transformação da composição em massa dos elementos encontrados na análise para o percentual atômico foi feita utilizando as equações 3.3 e 3.4 , como relacionado em Callister (2002).

$$C'_1 = \frac{C_1 \cdot A_2}{C_1 \cdot A_2 + C_2 \cdot A_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$C'_2 = \frac{C_2 \cdot A_1}{C_1 \cdot A_2 + C_2 \cdot A_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

#### **3.4.4 – Pré-Tratamento Térmico e Tratamento Térmico**

As propriedades dos filmes de CFBE podem ter dependência com as temperaturas de deposição e de tratamento térmico. Para a secagem e remoção dos solventes residuais, os filmes passaram por uma etapa de pré-tratamento térmico com estimativa de (500 °C durante 30 minutos), tendo por finalidade melhor aderência do filme ao substrato após deposição por Spray-Pirólise.

O tratamento térmico foi realizado com a finalidade de conferir as propriedades necessárias do filme através da sua estrutura, visando sua aplicação como catodo em PaCOS para operação em temperaturas intermediárias.

A temperatura de tratamento térmico foi de 800 °C com o tempo de 4 horas, sob atmosfera ambiente. As amostras foram tratadas imediatamente após a sua deposição para evitar efeito de envelhecimento dos filmes, o que pode resultar em modificação de suas propriedades elétricas. As taxas de aquecimento e resfriamento das amostras foram de 3 °C/min, por experiência do grupo de pesquisa (Guimarães, 2013).

Os efeitos do processo de tratamento térmico nos filmes de CFBE depositados por Spray-Pirólise foram investigados e discutidos, enfatizando as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e composicional dos mesmos.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno modelo EDG F- 3000 tipo mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

## **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos ordenadamente, em função dos parâmetros utilizados e modificados como temperatura de substrato, fluxo da solução precursora, tempo de deposição e substrato, para a deposição dos filmes de cobaltita férrica de bário dopados com estrôncio (CFBE) e da caracterização estrutural, morfológica, elétrica e composicional desses filmes.

### **4.1 - Caracterização estrutural por difração de raios X**

#### **4.1.1 – Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo**

##### **4.1.1.1 – Efeito do fluxo da solução na caracterização estrutural de filmes de CFBE**

Os difratogramas de raios X para os filmes de CFBE com estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  depositados por Spray-Pyrólise com temperatura de substrato de 450 °C, tempo de deposição 20 min e fluxo variando de 0,5 a 2,0 mL/min sobre substrato de quartzo, tratado termicamente a 800 °C por 4 h em atmosfera ambiente, estão apresentados nas Figuras 33 (a, b e c) e foram identificados através dos arquivos JCPDS # 01-075-0227 e JCDPS #01-080-1534 referente a cobaltita de bário, ver anexo I e II. Pode-se observar por meio das Figuras 33 que há aumento na textura cristalográfica dos filmes devido o aumento do fluxo da solução precursora. Verifica-se para estas amostras, que os difratogramas apresentam como pico principal (200) em  $2\theta = 44,05^\circ$  e os demais picos em ordem decrescente de intensidade são (220), em  $2\theta = 64,43^\circ$ , (311) em  $2\theta = 77,71^\circ$  e  $36,68^\circ$  e (110) em  $2\theta = 31,03^\circ$  respectivamente.

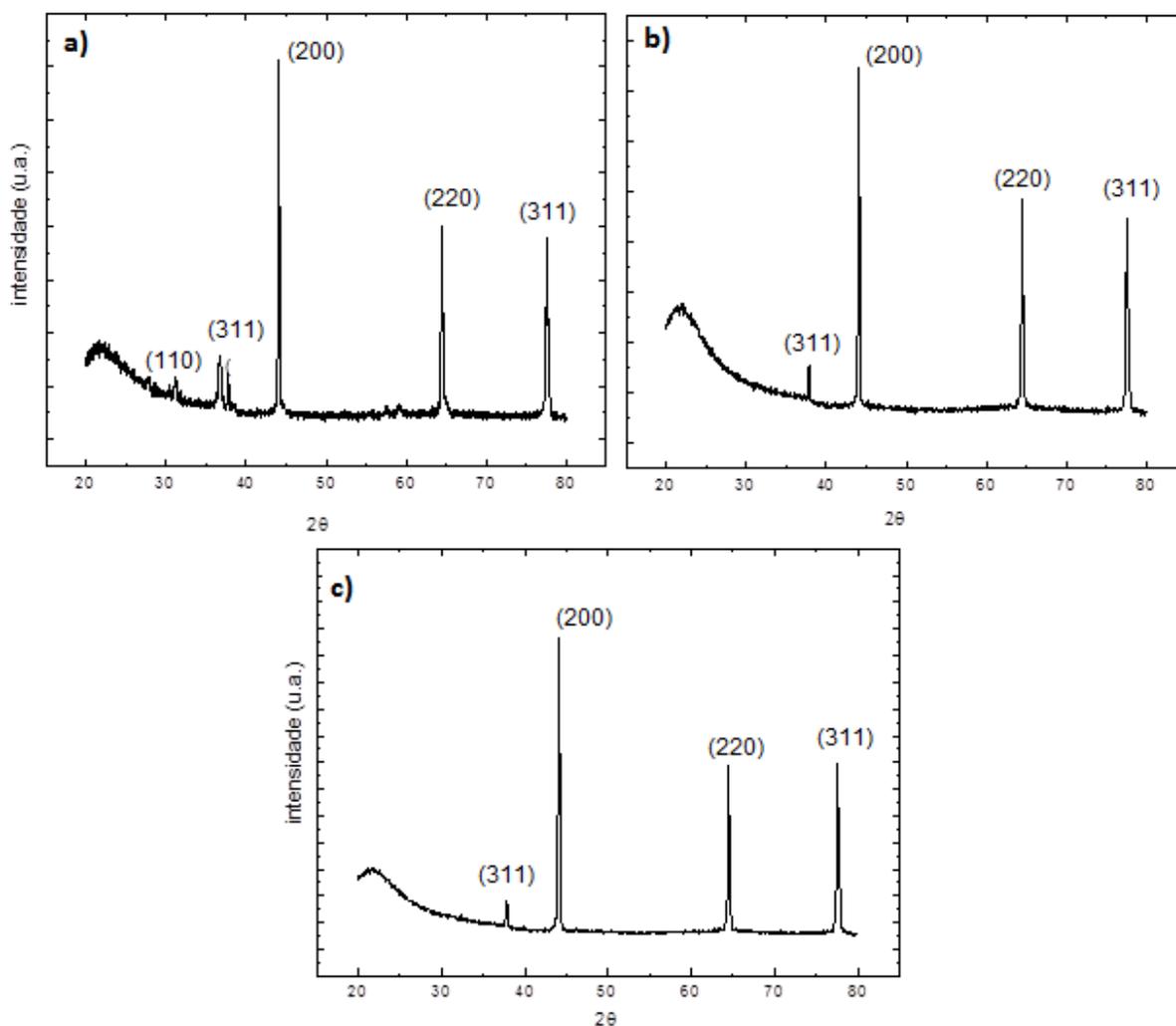


Figura 33: Difratoigramas de raios X para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo por Spray-Pyrólise com temperatura de substrato de 450°C, tempo de deposição 20 min e fluxo de solução precursora variando em (a) 0,5, (b) 1,0 e (c) 2,0 mL/min.

#### 4.1.1.2- Efeito da temperatura de substrato na caracterização estrutural dos filmes de CFBE.

Os difratogramas de raios X dos filmes de CFBE com estequiometria  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  depositados por Spray-Pyrólise com temperatura de substrato de 400 e 450°C, tempo de deposição 20 min e fluxo de 0,5 mL/min sobre substrato de quartzo, tratado termicamente a 800 °C por 4 h em atmosfera ambiente,

estão apresentados na Figura 34 (a e b). Novamente, pode-se observar pela indexação com os arquivos JCPDS # 01- 075-0227 e JCDPS #01-080-1534 que o pico mais intenso também apresenta orientação (200) e seguido pelos picos (220), (311) e (110), respectivamente.

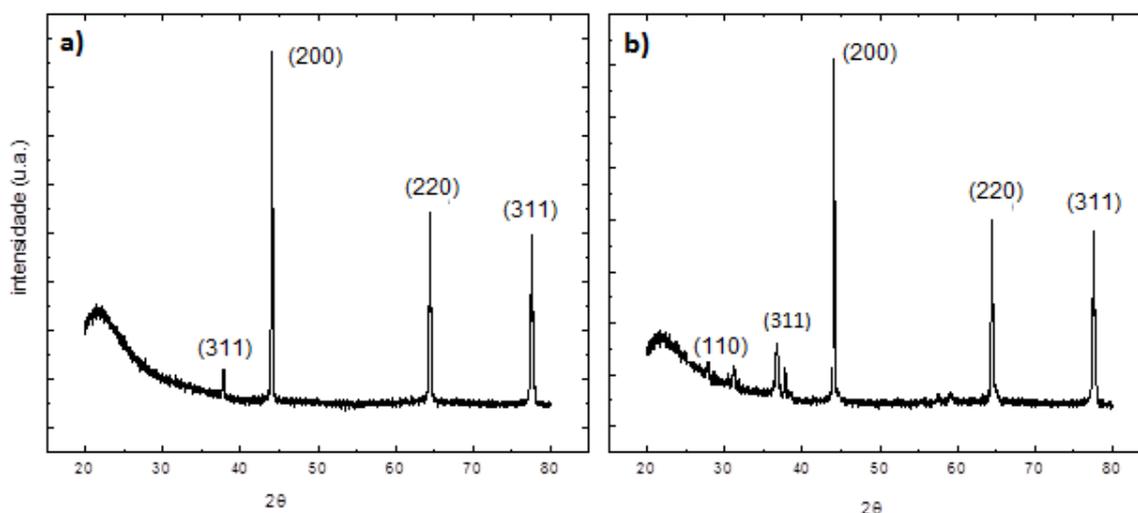


Figura 34: Difratoogramas de raios X para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo por Spray-Pyrólise com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição 20 min e temperatura de substrato de (a) 400 e (b) 450 °C.

A intensidade dos picos apresentados pelos difratogramas das figuras 34 (a e b) diminui com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Isso provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos mesmos, devido ao fato de que na amostra depositada em uma temperatura menor a quantidade de solução que incide sobre o substrato é maior.

Pode-se observar nos difratogramas das Figuras 33 (a, b e c) e 34 (a e b) que somente o filme de CFBE depositado em substrato de quartzo a 450 °C com o fluxo 0,5 mL/min apresentou o pico (110), também relacionado com a cobaltita de bário.

#### 4.1.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI

##### 4.1.2.1 – Efeito da temperatura de substrato na caracterização estrutural dos filmes de CFBE

A Figura 35 (a, b e c) mostra os difratogramas de raios X dos filmes de CFBE com estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  depositados por Spray-Pyrólise com temperatura de substrato variando de 350 a 450°C, tempo de deposição 20 min e fluxo de 0,5 mL/min sobre substrato de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI), tratado termicamente a 800 °C por 4 h em atmosfera ambiente. Todas as orientações foram identificadas através dos arquivos JCPDS # 01- 075-0227 e JCPDS #48-0224, ver anexos I e III referentes a cobaltita de bário e a ZEI, respectivamente.

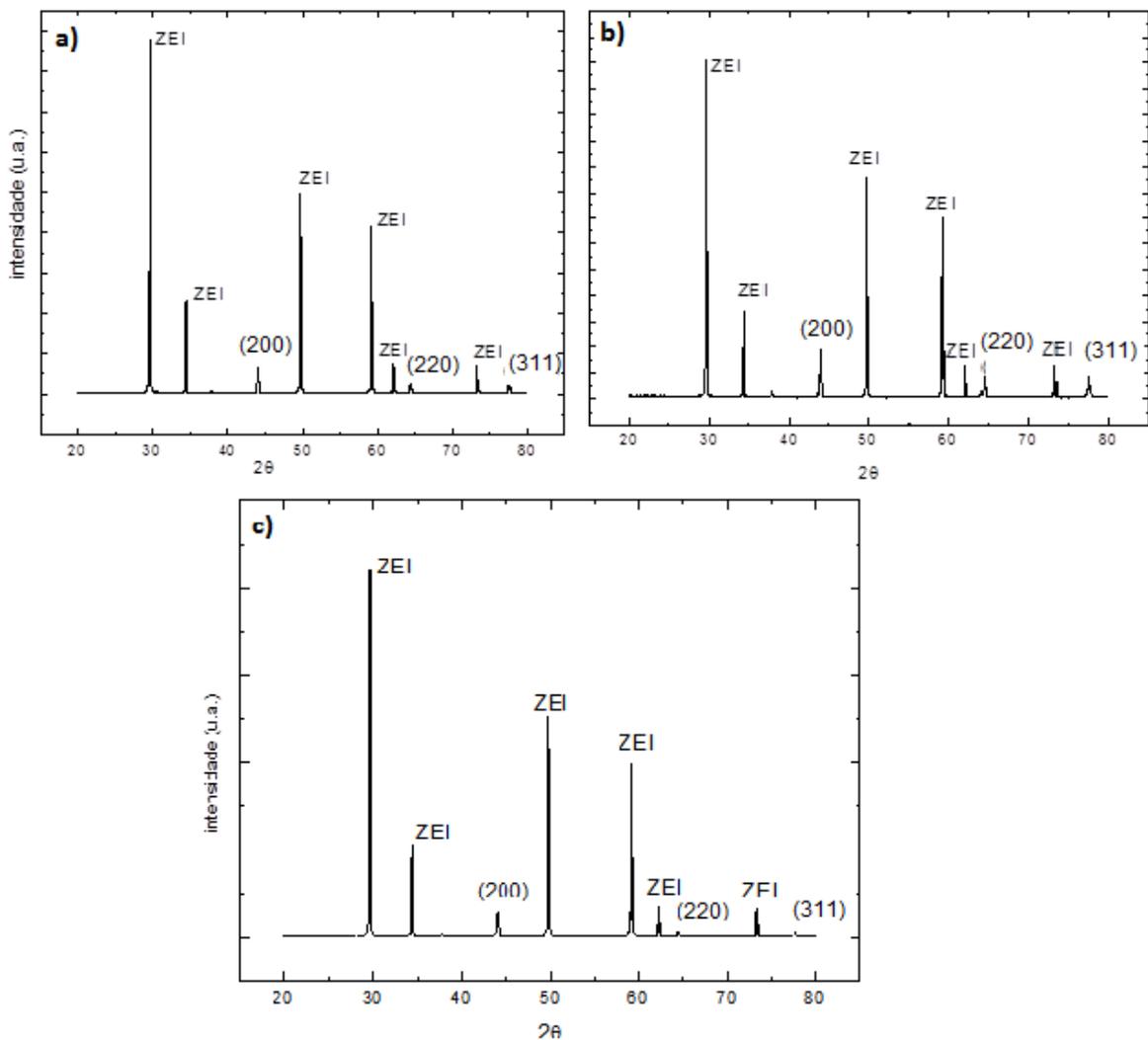


Figura 35: Difratogramas de raios X de filmes de CFBE depositados por Spray-Pyrólise em substrato de ZEI, com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição 20 min e temperatura de substrato (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C.

Pode-se observar nos difratogramas da Figura 35 que os picos que mais sobressaíram foram do próprio substrato de ZEI, mas os picos dos filmes de CFBE apresentaram a mesma orientação (200), (220) e (311). Em resumo, dentro das faixas investigadas a variação dos parâmetros temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tipo de substrato não afetou a ordem de intensidade dos picos dos difratogramas dos filmes de CFBE. Os picos (200), (220) e (311) apresentam-se nesta ordem de intensidade decrescente. Conforme demonstrado na revisão bibliográfica, na deposição de filmes de CFBE existe uma forte dependência das propriedades estruturais com a técnica de deposição empregada.

Pesquisadores como (Daneshmandi, *et. al.*, 2013), através do método de deposição por DLP, também relatam o pico (200) sendo o de maior intensidade em  $2\theta = 44,05^\circ$ , conforme encontrado neste trabalho nos resultados de deposição por Spray-Pirólise de CFBE com base na estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ . Por outro lado Baumam e colaboradores (2006) ao utilizarem a técnica de deposição por DLP relataram o pico (111) como de maior intensidade, seguido pelo pico (110). Burriel e colaboradores (2010), também utilizando a técnica DLP indicaram o pico (110) como mais intenso. Todas as referências acima citadas também desenvolveram seus estudos com base na estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .

#### **4.1.3 – Análise do tamanho de cristalito**

##### **4.1.3.1 – Análise do tamanho de cristalito para filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo**

Pode-se observar nos difratogramas das Figuras 33 e 34, dos filmes depositados sobre substrato de quartzo que o pico com maior intensidade (200) encontra-se aproximadamente em  $2\theta = 44,05^\circ$ . Através do software Origin 8.0, foram encontrados o  $B_{hkl}$  ou (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg ( $\theta$ ) por meio do traçado de uma gaussiana, que pode ser observada na Figura 36.

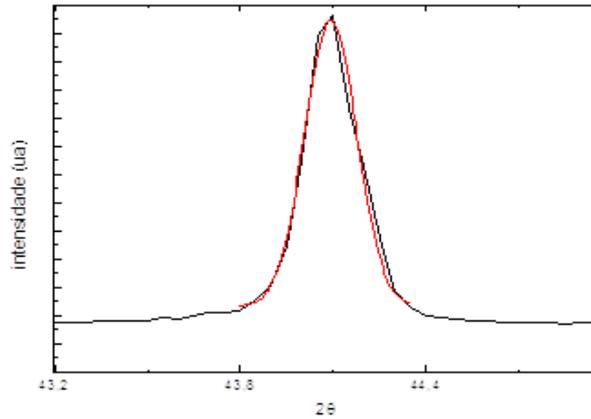


Figura 36: Curva gaussiana traçada no pico (200) de maior intensidade do difratograma de raios X para filme de CFBE depositado a 450 °C, fluxo de 2,0 mL/min e tempo de deposição 20 minutos em substrato de quartzo.

Na Tabela 4 estão relatados todos os valores dos tamanhos de cristalito para os filmes depositados em substrato de quartzo em função do fluxo de deposição. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes praticamente não variou, independente do fluxo da solução, apresentando um valor médio de 43,2 nm.

Tabela 4: Variação do tamanho de cristalito de filmes CFBE, depositados em substrato de quartzo em relação ao fluxo da solução precursora.

Temperatura substrato (°C)	Tempo de deposição (min)	Fluxo (mL/min)	Tamanho de cristalito (nm)
450	20	0,5	43,2
		1,0	43,5
		2,0	43,0

Na Tabela 5 estão relacionados os valores correspondentes ao tamanho de cristalito nos filmes depositados em diferentes temperaturas de substrato. Observa-se que o tamanho do cristalito nos filmes praticamente não variou, apresentando um valor médio de 43,1 nm.

Tabela 5: Tabela do tamanho de cristalito de filmes CFBE, depositados em substrato de quartzo variando a temperatura de deposição.

Temperatura substrato (°C)	Tempo de deposição (min)	Fluxo (mL/min)	Tamanho de cristalito (nm)
400	20	0,5	42,9
450			43,2

#### 4.1.3.2 - Análise do tamanho de cristalito para filmes de CFBE depositados sobre substrato de ZEI

Na Tabela 6, estão apontados os valores referentes ao tamanho do cristalito de cada filme de CFBE depositado em temperaturas de substrato variando entre 350 e 450 °C. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes praticamente não variou, apresentando um valor médio de 42,9 nm.

Tabela 6: Tabela do tamanho de cristalito de filmes CFBE, depositados em substrato de ZEI variando a temperatura de deposição.

Temperatura substrato (°C)	Tempo de deposição (min)	Fluxo (mL/min)	Tamanho de cristalito (nm)
350	20	0,5	42,7
400			43,9
450			42,3

Pode-se observar nas Tabelas 4, 5 e 6 que independente do tipo de substrato e dos parâmetros de deposição utilizados que o tamanho do cristalito apresentou valores em torno de 43,0 nm, valor que está dentro da faixa de 27 a 43 nm relatada por Zhou, *et. al.*, (2008), em estudo de filmes de CFBE obtidos pelo método sol-gel. Observando também a tabela 6 do tamanho de cristalito dos filmes de CFBE variando entre 42,3 – 43,9 nm obtidos no presente trabalho, observa-se que são

maiores que os dos filmes de CFLE, com cristalito variando entre 19,32 - 32,06 nm, também depositados por Spray-Pirólise sobre substrato de ZEI nos mesmos parâmetros de deposição por Guimarães (2013).

Destaca-se também que o valor médio 43,0 do tamanho do cristalito não sofreu alteração, independente do fluxo da solução precursora, temperatura de deposição e tipo de substrato.

## **4.2 - Caracterização morfológica**

Na caracterização morfológica dos filmes CFBE foi empregada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal), sendo investigada sua dependência com a temperatura de deposição, fluxo da solução precursora, tempo de deposição e tipo de substrato.

### **4.2.1 – Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo**

#### **4.2.1.1- Efeito do fluxo, temperatura de substrato e tempo de deposição na morfologia dos filmes de CFBE.**

A caracterização morfológica foi realizada para verificar os aspectos gerais das superfícies dos filmes de CFBE. Para todos os filmes analisados por microscopia confocal em 3D foi empregado aumento de 216X e para as imagens de topo um aumento de 1075X.

As Figuras 37 e 38 mostram as micrografias 3D e de topo dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo pela técnica de Spray-Pirólise, onde variou-se a temperatura de substrato entre 350 a 500°C, mantendo o fluxo da solução de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min e estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .

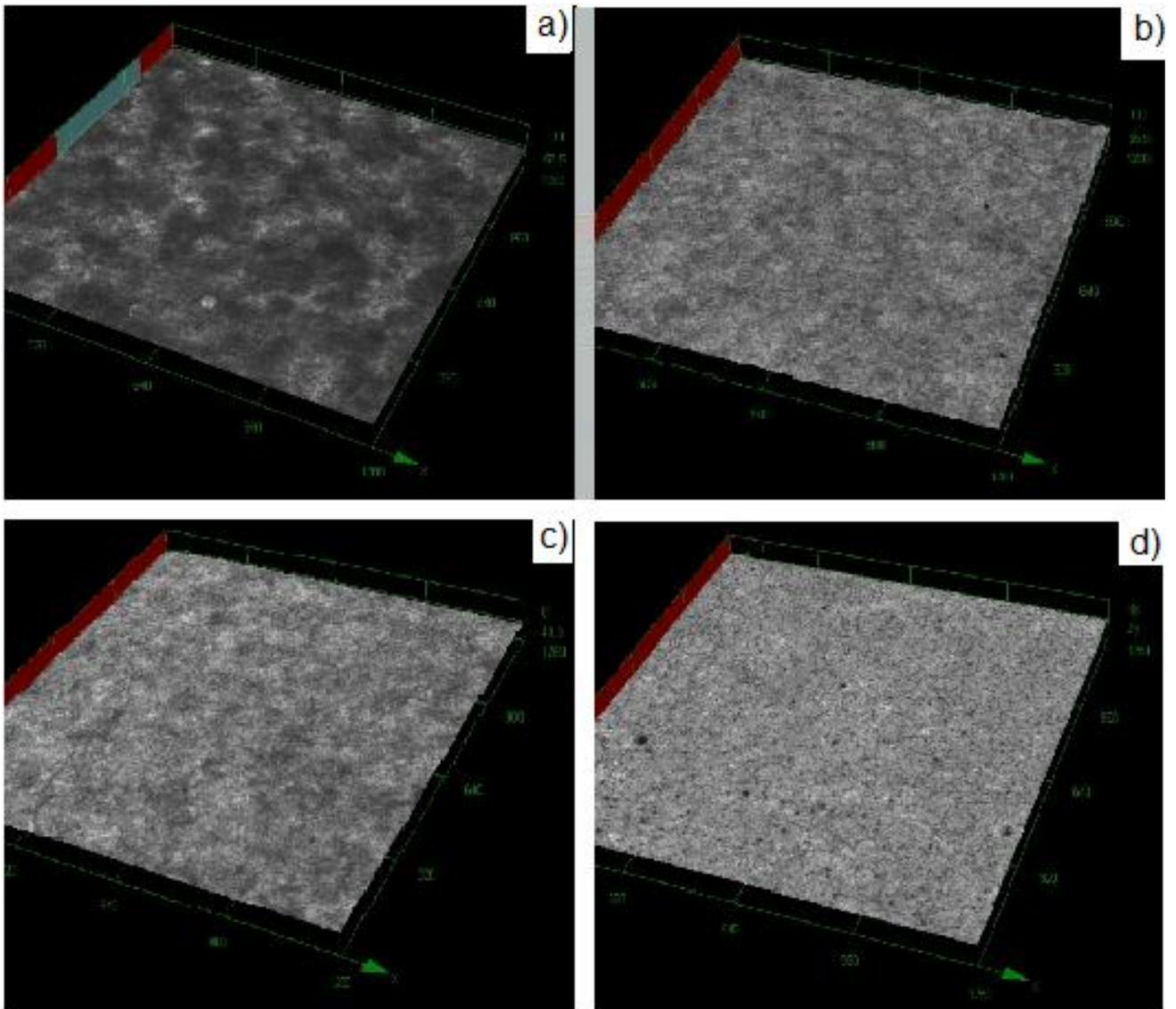


Figura 37: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C.

As micrografias das Figuras 37 e 38 indicam que os filmes de CFBE apresentam-se com superfície plana, aspecto homogêneo e com trincas. No entanto, não é possível confirmar a existência de poros. Estes filmes apresentam morfologia com qualidade compatível à dos filmes de CFBE obtidos por DLP por Burriel e colaboradores (2010).

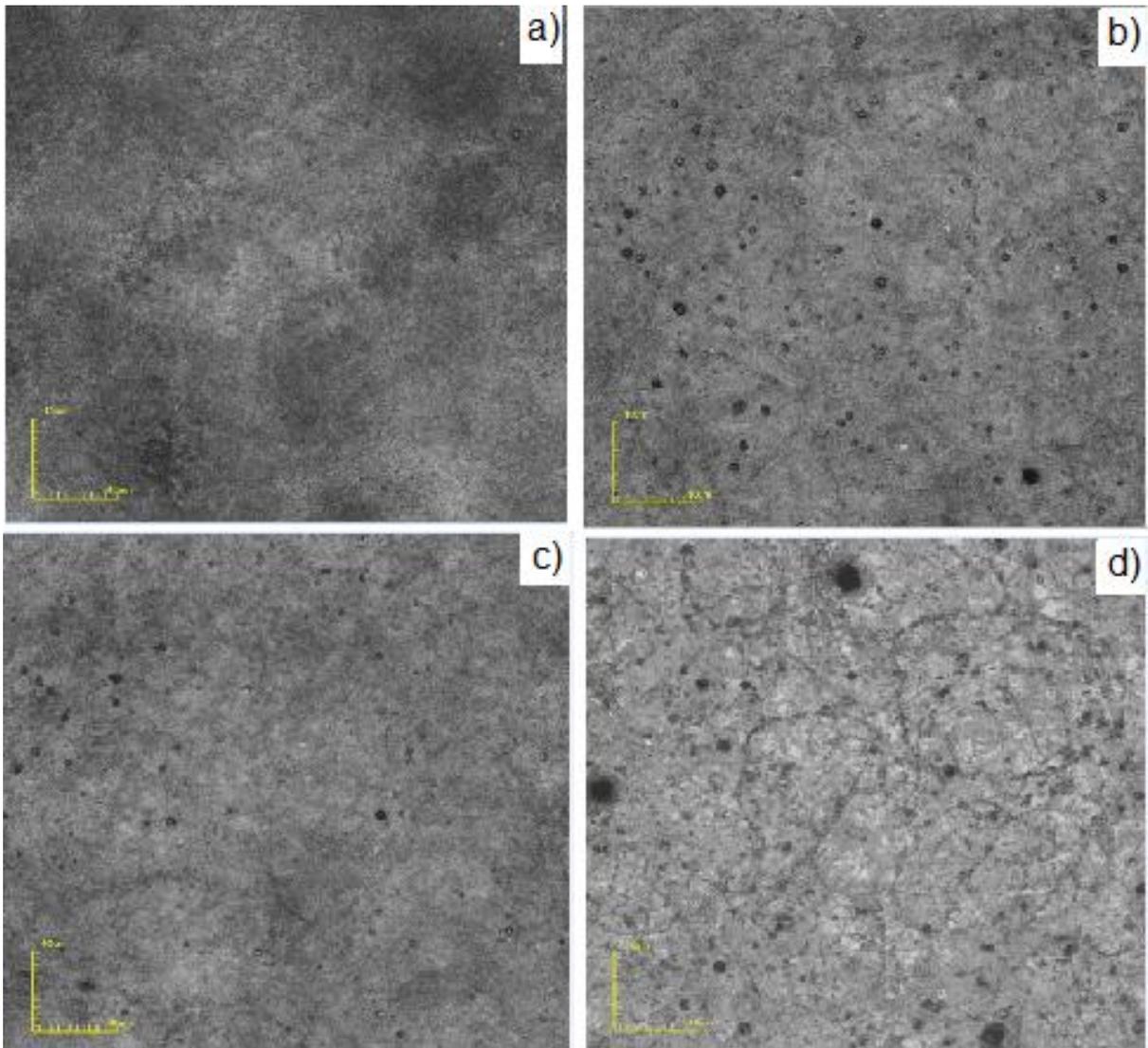


Figura 38: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE, depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C.

Na Figura 38 (d) observam-se espaços vazios em forma de ilhas, que podem ser atribuídos a elevada temperatura de deposição e o baixo fluxo de solução precursora dificultando o recobrimento contínuo na formação do filme.

Nas Figuras 39 e 40 podem-se observar micrografias 3D e de topo dos filmes de CFBE depositados com fluxo de 1,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min, temperatura de substrato variando entre 350 a 500 °C e tratados a 800 °C durante 4 horas.

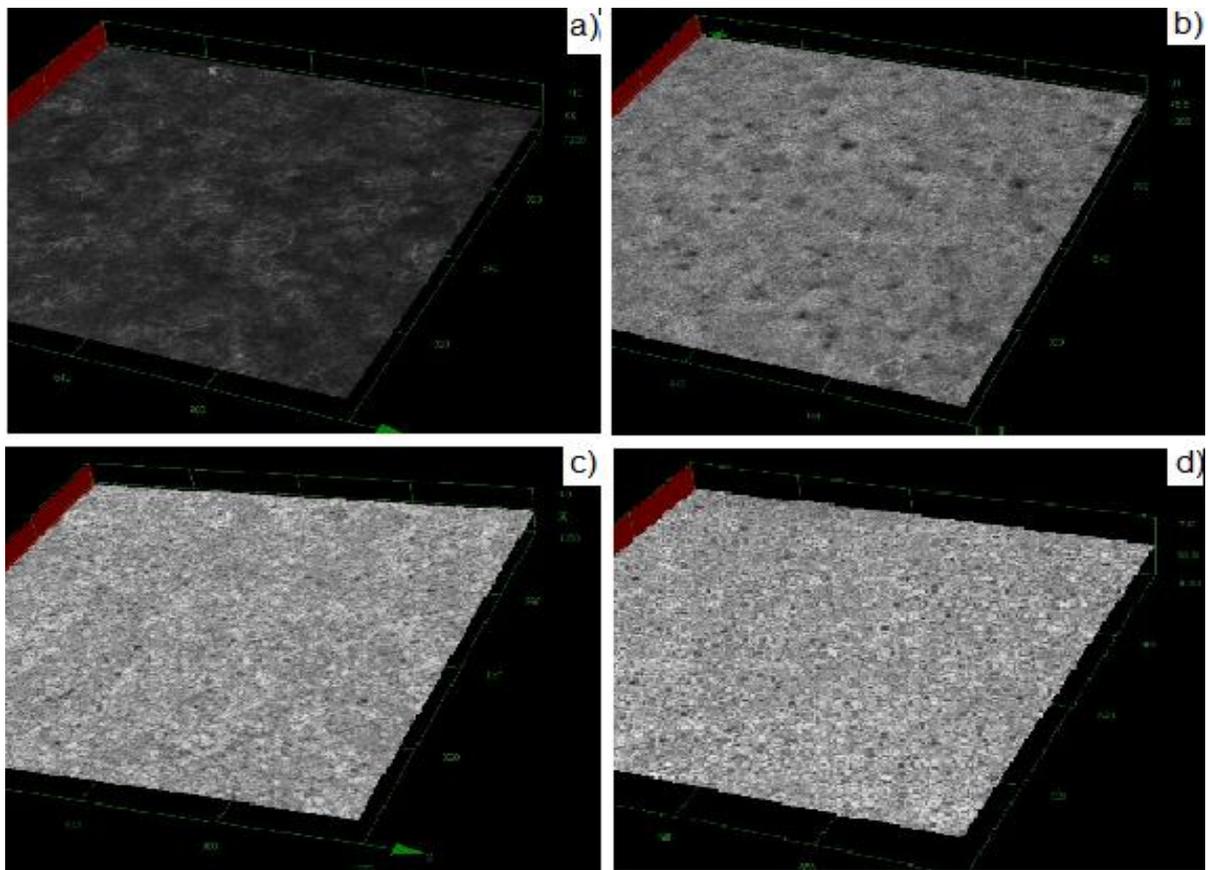


Figura 39: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 1,0 mL/min e tempo de deposição 20 min variando a temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C.

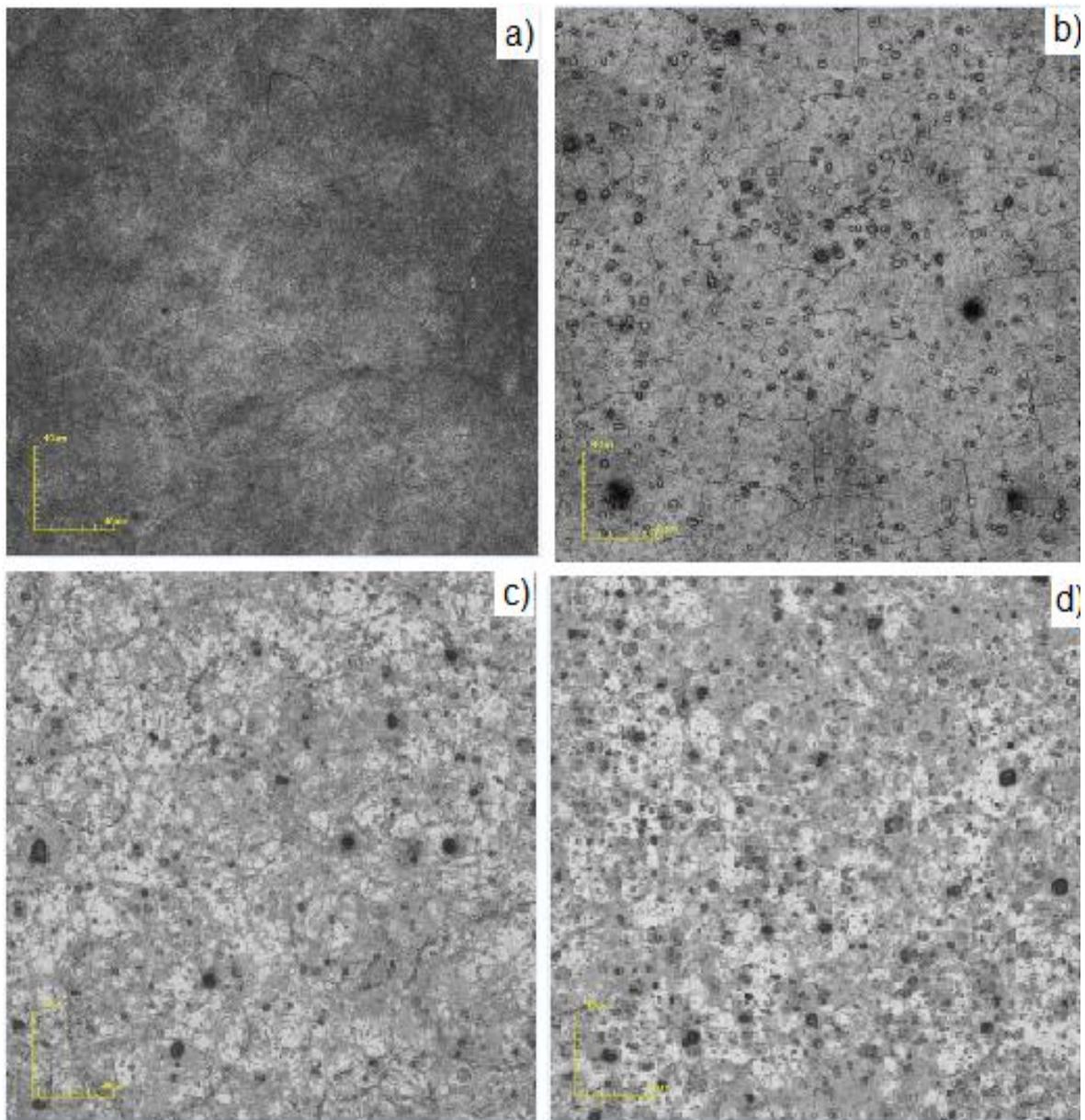


Figura 40: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE em substrato de quartzo com fluxo da solução de 1,0 mL/min e tempo de deposição 20 min em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C.

Nas micrografias da Figura 40 podem-se observar a presença de trincas e com indicação da formação de poros.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas as micrografias 3D e de topo dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando a temperatura entre 350 a 500 °C, fluxo de 2,0 mL/min, tempo de 20 minutos e tratamento térmico durante 4 h a 800 °C.

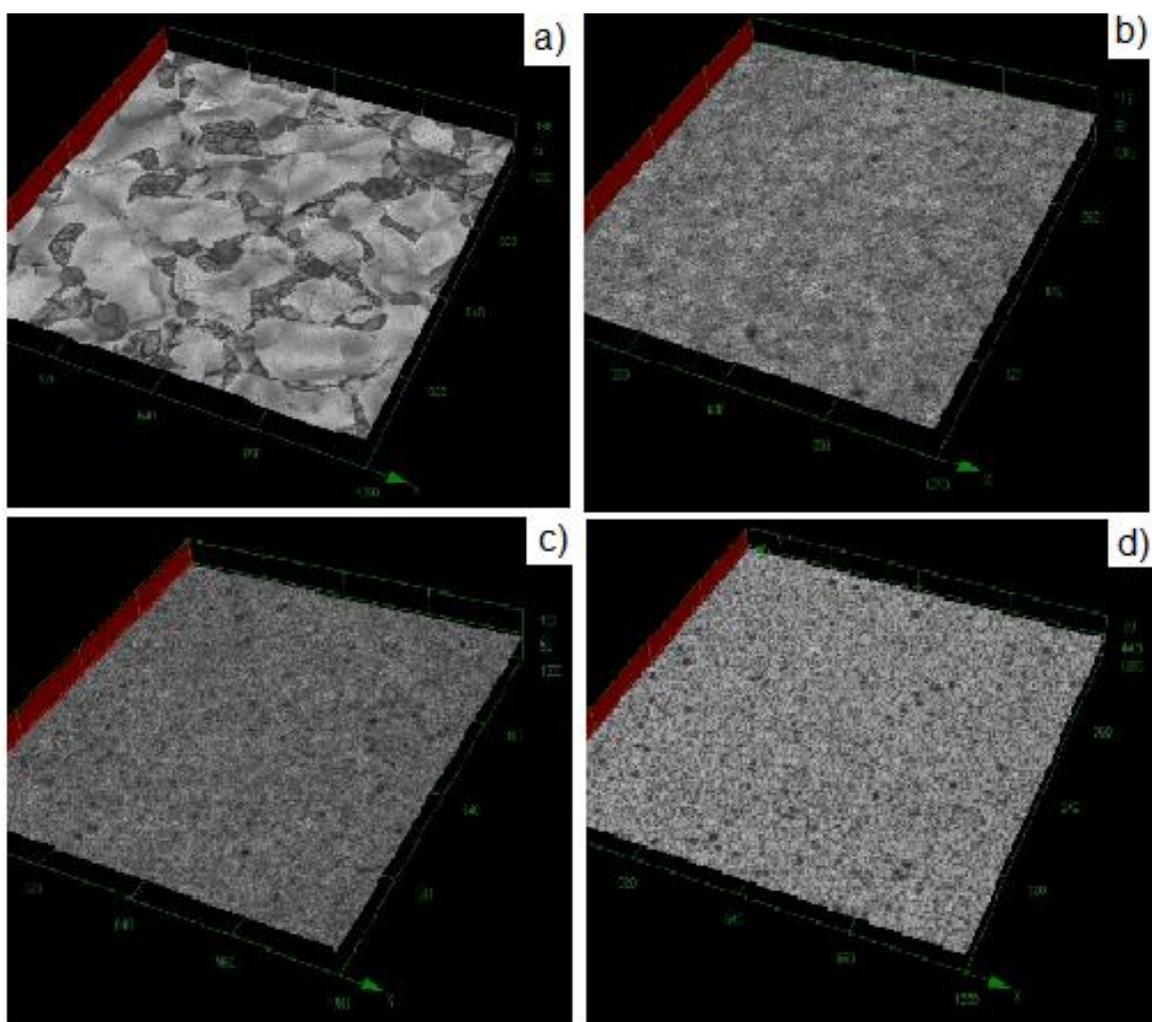


Figura 41: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 2,0 mL/min e tempo de deposição 20 min em função da temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C.

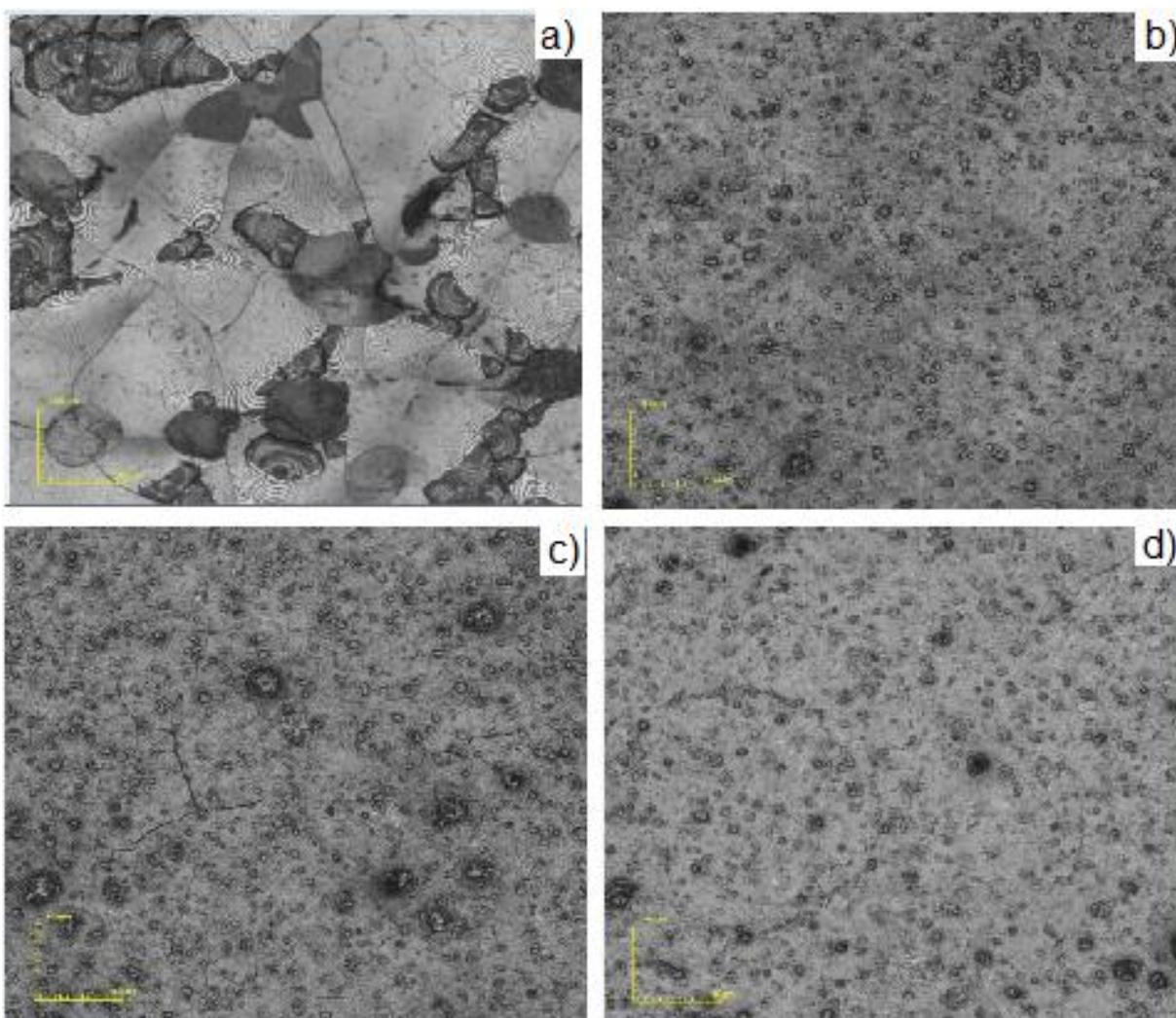


Figura 42: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com tratamento térmico de 800 °C durante 4 horas fluxo da solução de 2,0 mL/min e tempo de deposição 20 min, variando a temperatura de substrato (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C.

As imagens de microscopia confocal 3D e de topo nas Figuras 41(a) e 42(a) revelaram filmes não aderentes ao substrato e com trincas, fato que pode ser justificado pelo elevado fluxo da solução precursora e a menor temperatura de substrato. Os demais filmes de CFBE depositados em temperaturas de substrato mais elevadas apresentaram melhor aspecto morfológico com indicação da formação de poros.

Nas Figuras 43 e 44 são apresentadas micrografias 3D e de topo dos filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com fluxo de deposição de

0,5 mL/min, tempo de 5,10 e 15 minutos e temperatura de substrato a 400 °C com tratamento térmico de 800 °C durante 4 horas.

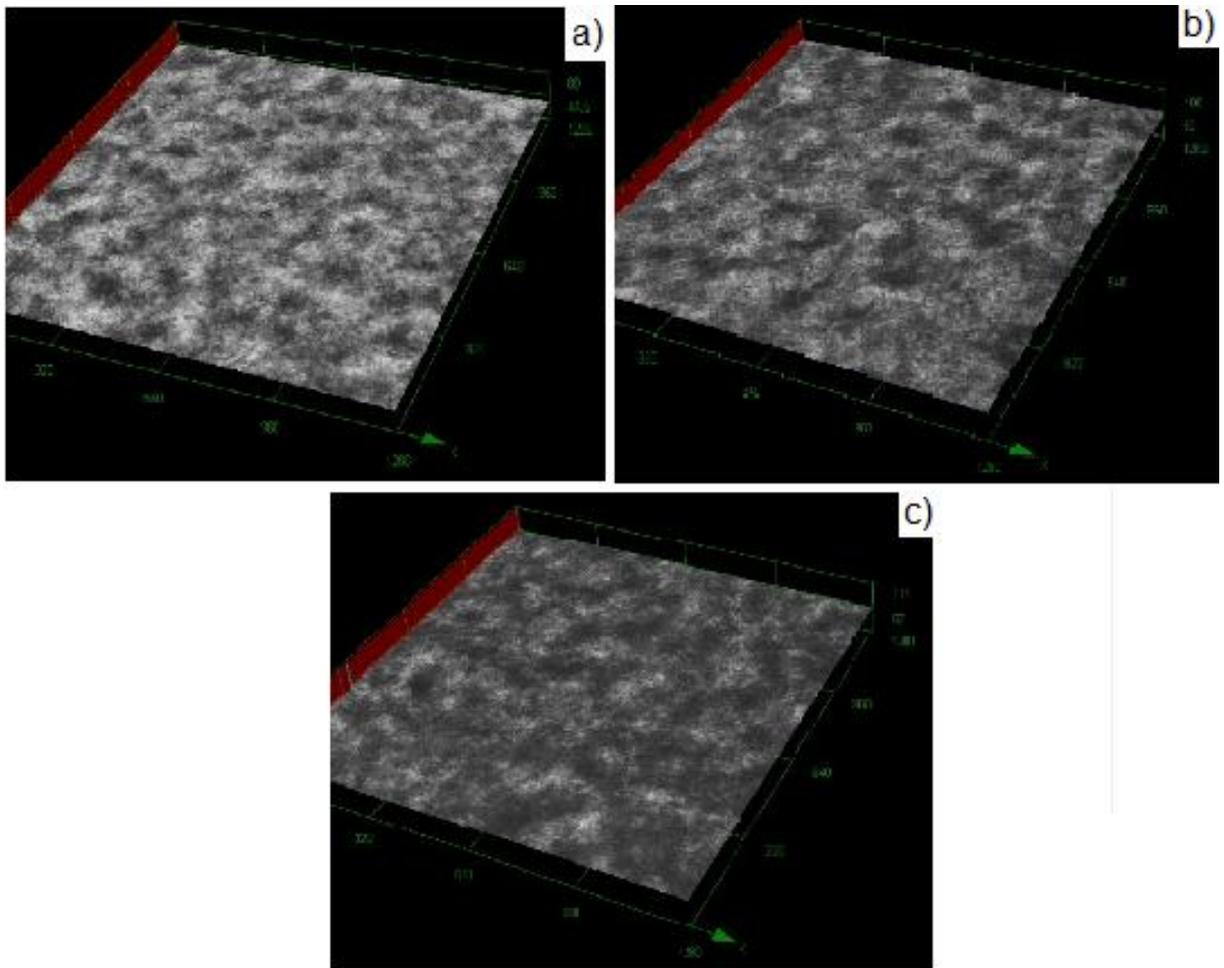


Figura 43: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 0,5 mL/min e temperatura de substrato a 400 °C variando o tempo de deposição (a) 5, (b) 10 e (c) 15 min.

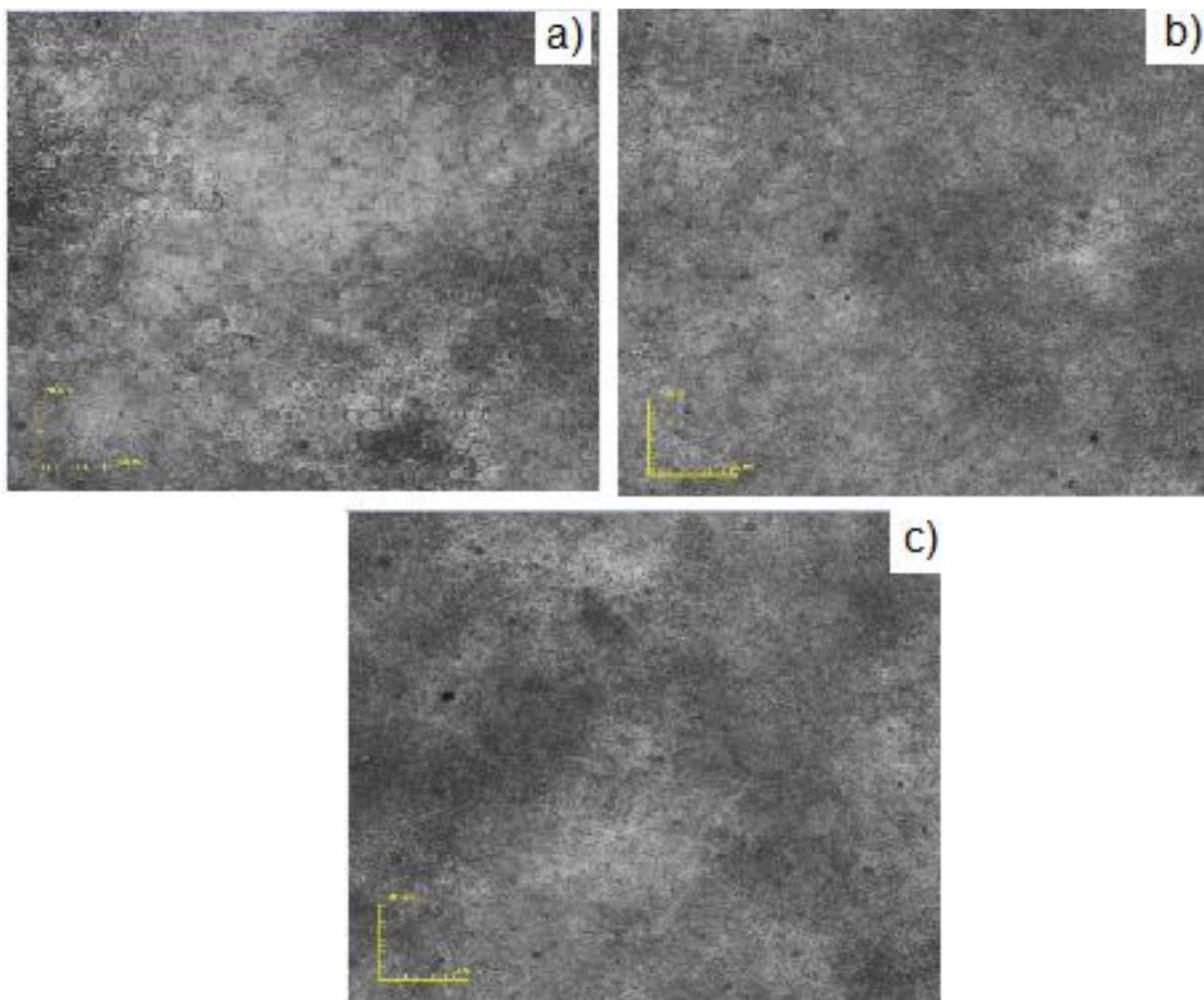


Figura 44: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução de 0,5 mL/min e temperatura de substrato 400 °C variando o tempo de deposição (a) 5, (b) 10 e (c) 15 min.

Observa-se nas micrografias das Figuras 43 e 44 não ocorreu presença de trincas nos filmes, superfícies com aspecto mais contínuo com indicação da formação de poros.

## 4.2.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI

### 4.2.2.1- Efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes de CFBE.

Nas Figuras 45 e 46 são apresentadas as morfologias 3D e de topo de filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 450 °C com tratamento térmico a 800 ° durante 4 horas.

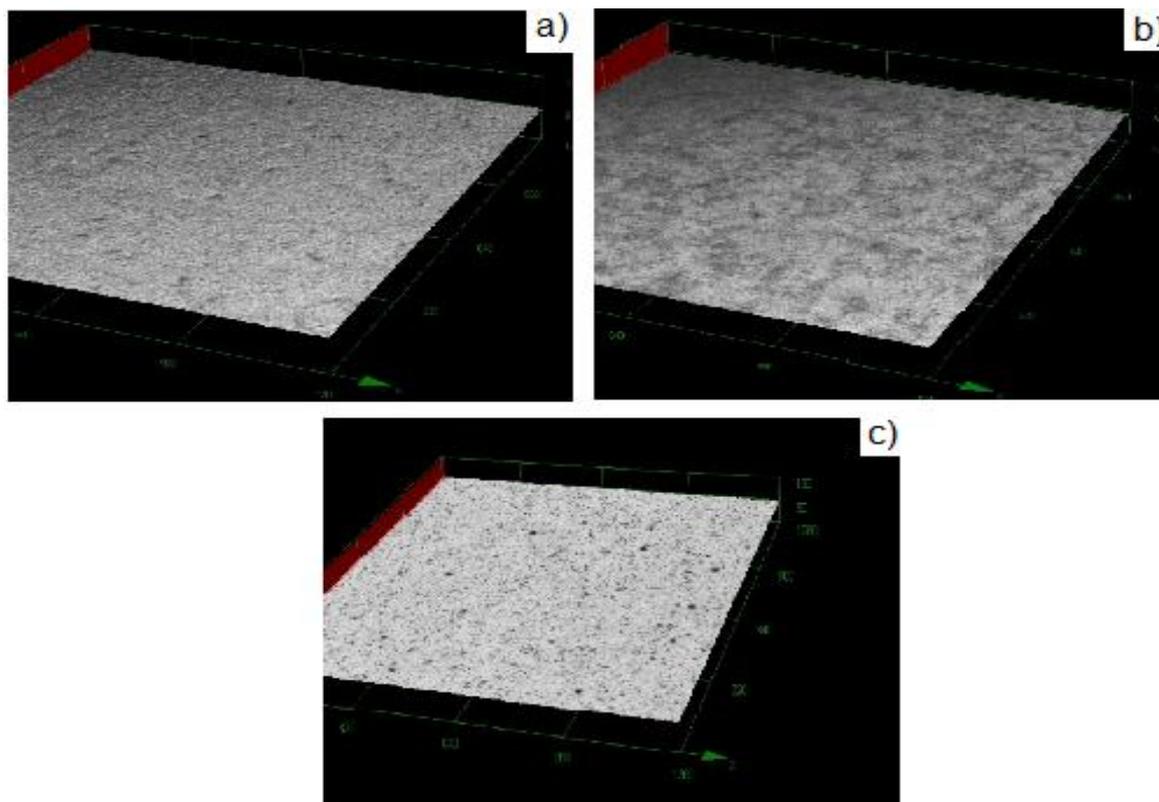


Figura 45: Micrografias 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, variando a temperatura de deposição (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C.

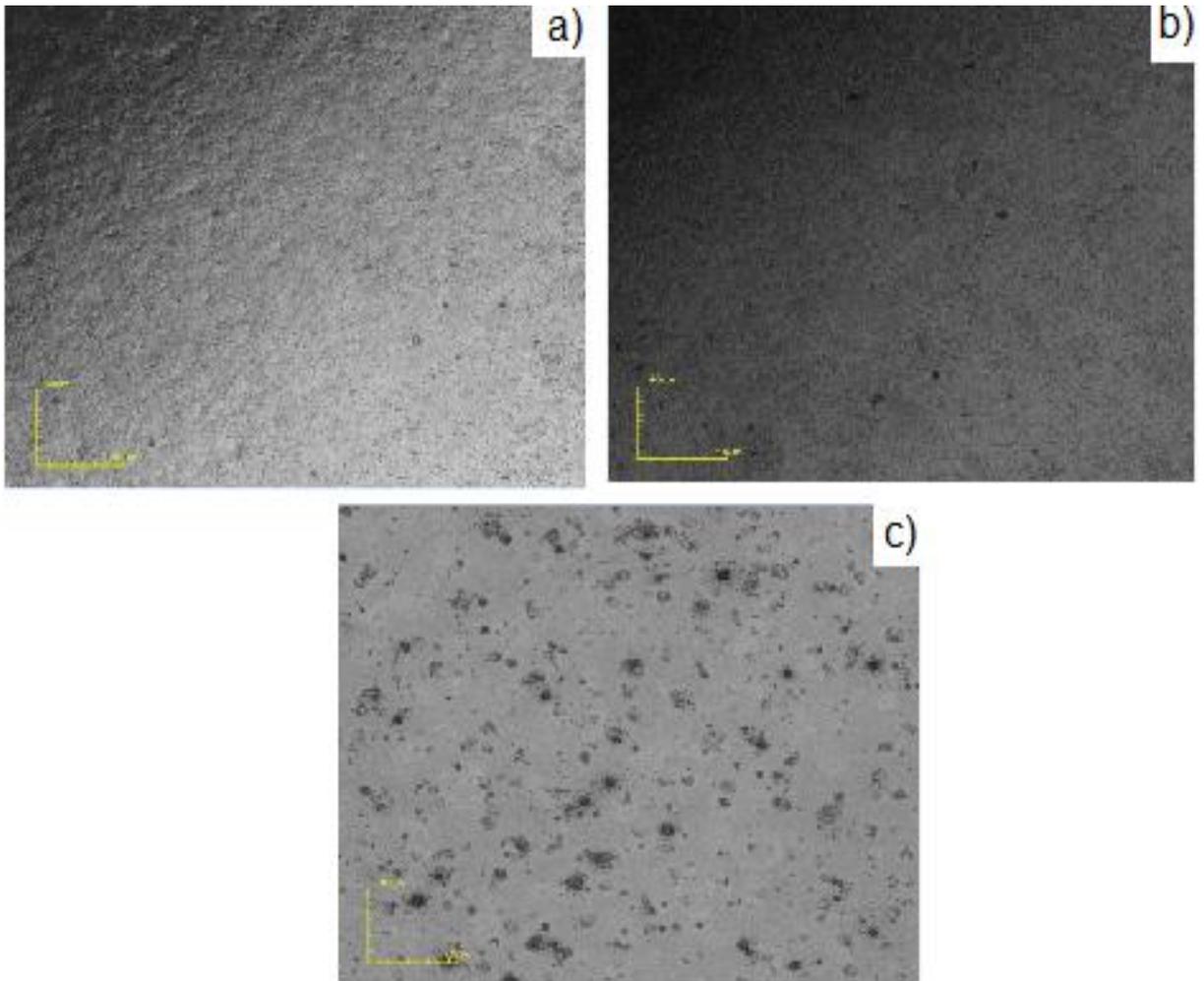


Figura 46: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CFBE depositados em ZEI, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, variando a temperatura de deposição (a) 350, (b) 400 e (c) 450 °C.

As micrografias das Figuras 45(b) e 46(b) revelaram filmes sem trincas, com aspecto uniforme com indicações de porosidade.

A Figura 46 (b) de topo indica que o filme de CFBE produzido apresentou melhor superfície homogênea sem trincas, quando comparado ao filme catódico de CFLE depositados por Spray-Pirólise sobre ZEI, sob os mesmos parâmetros de deposição e tratamento térmico (Guimarães, 2013).

### 4.2.3 - Efeito do fluxo da solução, temperatura e tempo, na espessura dos filmes de CFBE.

As espessuras das amostras de filmes de CFBE foram obtidas pela análise das secções transversais dos filmes utilizando-se o microscópio Confocal, conforme é exemplificado pela Figura 47 que corresponde a seção transversal do filme depositado em substrato de quartzo com fluxo de 1,0 mL/min, tempo de 20 min e temperatura de deposição de 350 °C.

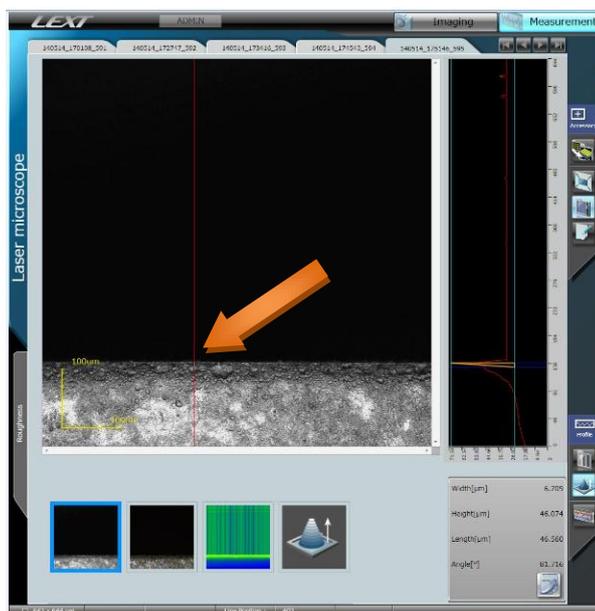


Figura 47: Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal do filme CFBE, depositado em substrato de quartzo com fluxo 1,0 mL/min, tempo 20 min e temperatura de substrato de 350 °C, utilizada na medida de espessura.

#### 4.2.3.1– Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo

##### 4.2.3.1.1 - Efeito do fluxo, tempo e temperatura de substrato na espessura dos filmes.

As espessuras das amostras determinadas por meio das micrografias da secção transversal dos filmes depositados em substrato de quartzo com fluxo variando de 0,5 a 2,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando entre 350 a 500 °C, estão relacionadas na Tabela 7, 8 e 9.

Pode-se observar que com o aumento da temperatura do substrato diminui a espessura do filme. Isto se explica devido a maior volatilização da solução precursora em temperaturas de substrato mais elevadas durante a deposição.

Na Figura 48 está traçado o gráfico da variação da espessura dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo variando de 0,5 a 2,0 mL/min, tempo de 20 minutos.

Tabela 7: Espessuras de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando temperatura de substrato, com fluxo 0,5 mL/min e tempo de 20 min.

<b>Temperatura de substrato (°C)</b>	<b>Tempo de Deposição (min)</b>	<b>Fluxo da solução (mL/min)</b>	<b>Espessura dos filmes (µm)</b>	<b>Taxa média de deposição (µm/min)</b>
350	20	0,5	6,05	0,30
400			5,03	0,25
450			3,15	0,16
500			1,28	0,06

Tabela 8: Espessuras de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando temperatura de substrato, com fluxo 1,0 mL/min e tempo de 20 min.

<b>Temperatura de substrato (°C)</b>	<b>Tempo de Deposição (min)</b>	<b>Fluxo da solução (mL/min)</b>	<b>Espessura dos filmes (µm)</b>	<b>Taxa média de deposição (µm/min)</b>
350	20	1,0	9,43	0,47
400			6,28	0,31
450			4,03	0,20
500			1,88	0,09

Tabela 9: Espessuras de filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando temperatura de substrato, com fluxo 2,0 mL/min e tempo de 20 min.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (µm)	Taxa média de deposição (µm/min)
350	20	2,0	11,32	0,57
400			6,91	0,35
450			5,03	0,25
500			3,15	0,16

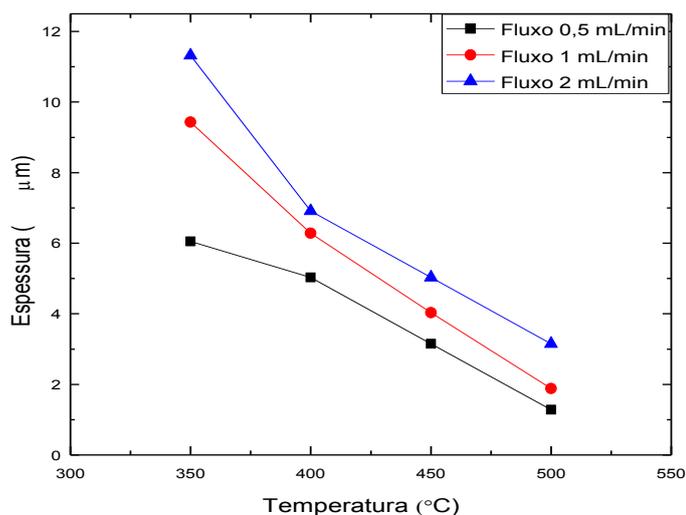


Figura 48: Espessuras dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando o fluxo entre 0,5 a 2,0 mL/min, tempo de deposição 20min e temperatura de substrato variando entre 350 °C a 500 °C.

Na Tabela 10 e Figura 49 é apresentada a espessura dos filmes depositados em substrato de quartzo a 400 °C, fluxo de 0,5 mL/min e tempo de deposição variando entre 5 a 20 minutos com tratamento térmico de 800 °C durante 4 horas, onde é observado o efeito do tempo de deposição na espessura do filme.

Tabela 10: Espessura dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com temperatura de 400 °C, fluxo de 0,5 mL/min em função do tempo de deposição.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (µm)	Taxa média de deposição (µm/min)
400	5	0,5	2,52	0,50
	10		3,52	0,35
	15		4,40	0,29
	20		5,03	0,25

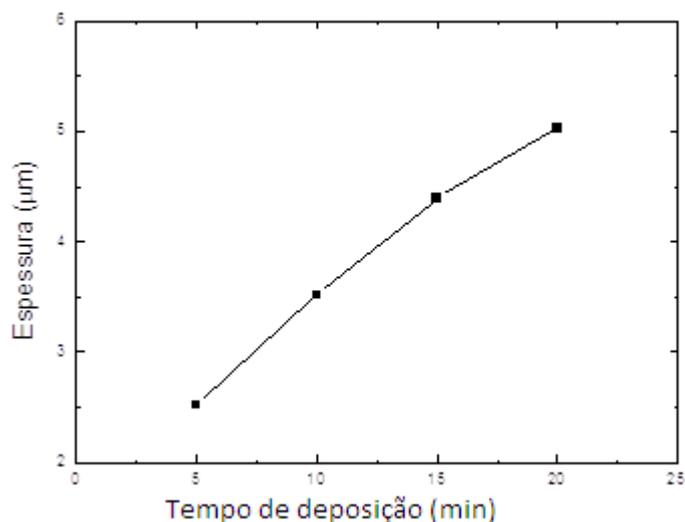


Figura 49: Espessuras dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo variando o tempo de deposição entre 5 a 20 min, com temperatura de substrato igual a 400 °C e fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min.

Como esperado, pode-se observar na Figura 49 que as espessuras dos filmes aumentam conforme o tempo de deposição, comprovando que quanto maior for o tempo de deposição para um determinado conjunto de parâmetros de deposição, mais espesso se torna o filme.

#### 4.2.3.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI.

##### 4.2.3.2.1 - Efeito do fluxo e temperatura na espessura dos filmes.

Na Figura 50 e tabela 11 é apresentada espessura dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição igual a 20 min e temperatura de substrato variando entre 350 e 450 °C.

Tabela 11: Espessura dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo de 0,5 mL/min e tempo de 20 min em função da temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (µm)	Taxa média de deposição (µm/min)
350	20	0,5	3,15	0,16
400			1,90	0,10
450			1,26	0,06

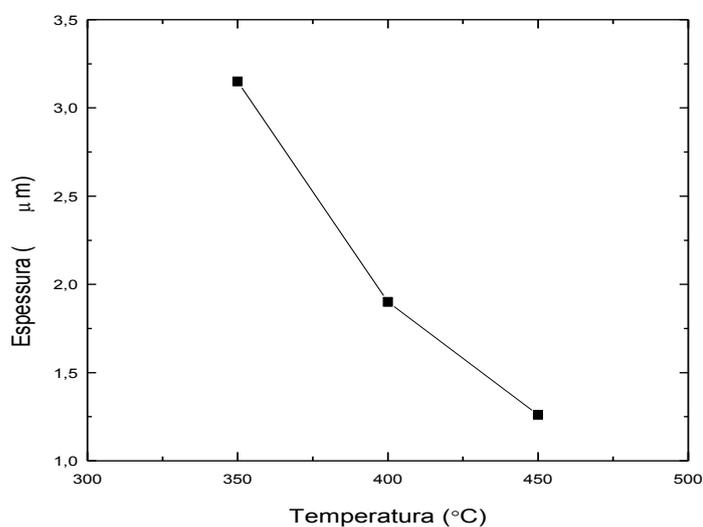


Figura 50: Espessuras dos filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI para o tempo de deposição de 20min e fluxo de 0,5 mL/min, com temperatura de substrato variando entre 350 e 450 °C.

Comparando a tabela 7 e 11 para filmes de CFBE depositados sobre substratos de quartzo e de ZEI, respectivamente, com a temperatura de substrato variando entre 350 a 450 °C pode-se observar que no substrato ZEI, as espessuras dos filmes foram bem menores assim como a taxa de deposição, confirmando que o tipo de substrato interfere na formação do filme e nas suas características devido a adsorção química.

As espessuras dos filmes de CFBE depositados por Spray-Pirólise em substratos de quartzo e ZEI variaram de 1,26 a 11,32 µm, faixa que indica resultado favorável para aplicação como catodo de PaCOS. Esta técnica permite a produção de filmes com espessura mais apropriadas quando comparadas aos resultados de Burriel, *et. al.*, (2010) que relatam em suas pesquisas filmes depositados por DLP com espessuras de 0,136 e 0,340 µm e Kerman, *et. al.*, (2011) apontam valores de 20 a 100 nm de espessura dos filmes depositados por Pulverização Catódica.

### **4.3 - Propriedades elétricas dos filmes de CFBE.**

#### **4.3.1 – Filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo**

##### **4.3.1.1 – Efeito do fluxo da solução e temperatura de substrato na condutividade elétrica dos filmes de CFBE**

O valor da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes foi obtido medindo-se a variação da condutividade elétrica em função da temperatura. As amostras foram produzidas sobre substrato de quartzo, variando-se os parâmetros de deposição como: temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo, com o intuito de estimar-se a condutividade elétrica e a energia de ativação do processo de condução.

Foram estudados filmes de CFBE na estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  tratados termicamente em atmosfera ambiente à temperatura de 800 °C durante 4 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 3 °C.min<sup>-1</sup>. Observa-se em todos os estudos realizados que existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semicondutor para todas as amostras analisadas, como depositadas e tratadas termicamente.

Na Figura 51 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura dos filmes

de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando entre 350 a 500 °C. Na tabela 12 são apresentadas as energias de ativação e os Coeficientes de Regressão Linear (R) correspondentes.

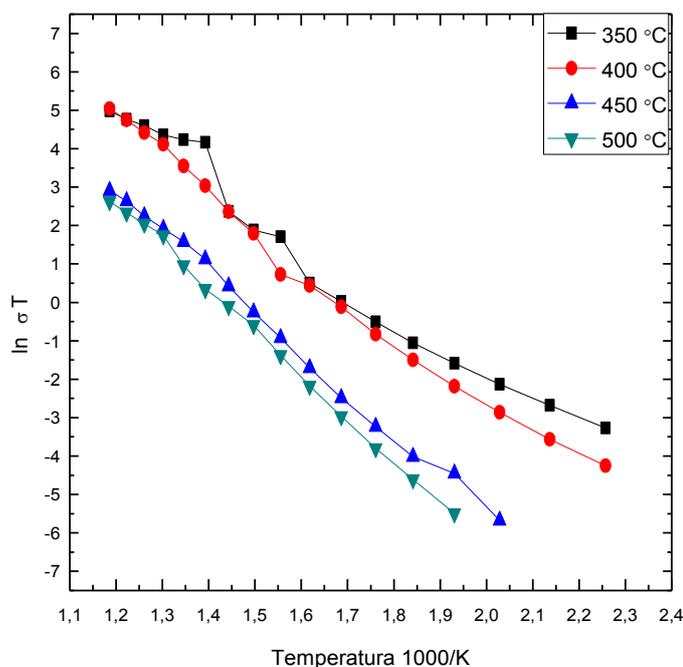


Figura 51: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.

O valor extrapolado para a condutividade elétrica na temperatura de medida de 800 °C corresponde a  $1,16 \text{ S.cm}^{-1}$  para o filme depositado em substrato de quartzo conforme Figura 51, com temperatura de substrato igual a 400 °C tratado termicamente a 800 °C durante 4 horas, fluxo de solução 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, tendo por base a estequiometria  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Foi escolhido o filme depositado a 400 °C para fazer esta extrapolação, pois este apresenta maior condutividade elétrica nesta faixa de temperatura de medida.

Tabela 12: Energias de ativação e coeficientes de regressão linear (R) para filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min com temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de Regressão Linear (R)
350	0,5	20	0,80	0,9632
400			0,96	0,9946
450			0,91	0,9953
500			0,97	0,9979

Na Figura 52 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura dos filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com fluxo da solução de 1,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando entre 350 a 500°C. Na tabela 13 são apresentadas as energias de ativação e os Coeficientes de Regressão Linear (R) para estes filmes de CFBE.

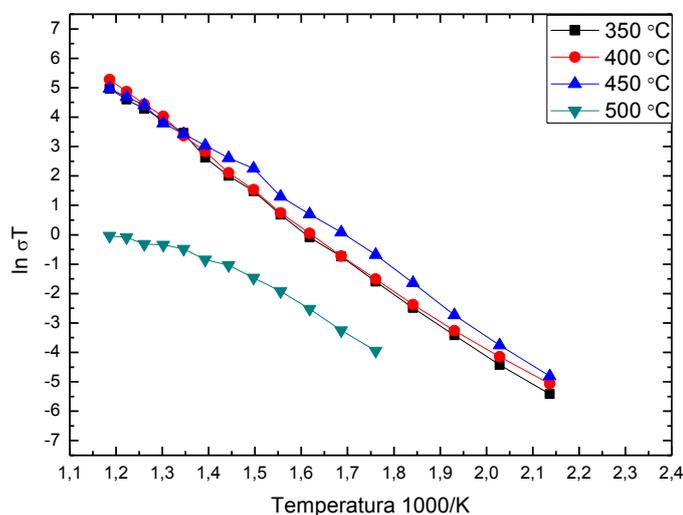


Figura 52: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo com fluxo da solução precursora de 1,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.

O valor extrapolado para a condutividade elétrica na temperatura de 800°C para o filme de CFBE depositado em substrato de quartzo a 400 °C, fluxo de solução 1,0 mL/min e tempo de 20 minutos tendo por base a estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas é igual a  $2,68 S.cm^{-1}$ .

Tabela 13: Energias de ativação e Coeficientes de Regressão Linear (R) dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 1,0 mL/min tempo 20 min variando temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	Energia de ativação (eV)	Coeficiente de Regressão Linear (R)
350	1	20	0,97	0,9978
400			0,97	0,9961
450			0,89	0,9979
500			0,80	0,9960

Na Figura 53 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura dos filmes de CFBE depositados sobre substrato de quartzo e fluxo da solução precursora de 2,0 mL/min, tempo de 20 min e temperatura de substrato variando entre 350 a 500 °C. Na tabela 14 as energias de ativação e os Coeficientes de Regressão Linear (R) correspondentes.

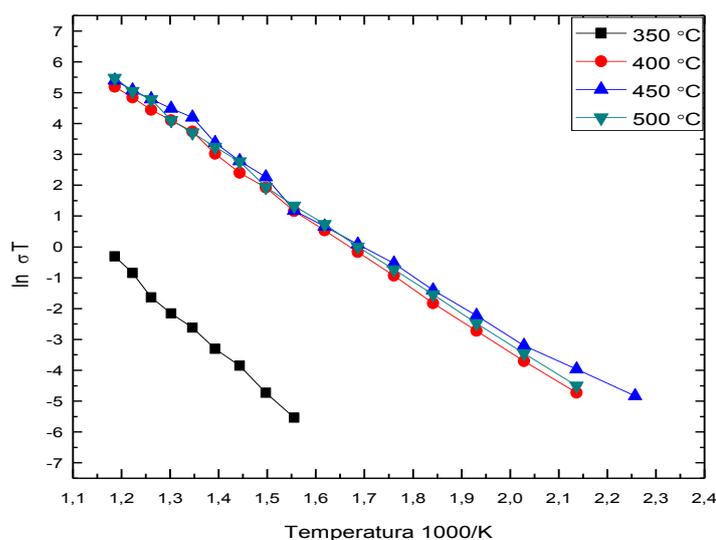


Figura 53: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados com fluxo da solução precursora de 2,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.

O valor extrapolado para a condutividade elétrica na temperatura de 800 °C do filme de CFBE depositado em substrato de quartzo a 400 °C, fluxo de solução igual a 2,0 mL/min e tempo de deposição de 20 min na Figura 53, com base na estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas é igual a  $2,58 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Tabela 14: Energias de ativação e coeficientes de regressão linear (R) dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 2,0 mL/min tempo 20 min com temperatura de substrato variando de 350 a 500 °C.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)	Energia de ativação (eV)	Coeficiente de Regressão Linear (R)
350	2,0	20	1,20	0,9959
400			0,92	0,9990
450			0,86	0,9930
500			0,91	0,9989

Com base na Figura 53, pode-se observar que existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semiconductor para todas as amostras analisadas, como depositadas e tratadas termicamente. Nota-se também que todos os filmes depositados em temperatura de substrato variando entre 400 e 500 °C, apresentaram características similares na condutividade elétrica, ou seja, a condutividade variou muito pouco com o aumento da temperatura de deposição dos mesmos.

#### 4.3.1.2 – Efeito do tempo de deposição na condutividade elétrica dos filmes de CFBE.

As curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de substrato de 400 °C e tempo de deposição variando entre 5 a 20 min, são apresentadas na Figura 54. Na tabela 15 são apresentadas as energias de ativação e os Coeficientes de Regressão Linear (R) correspondentes.

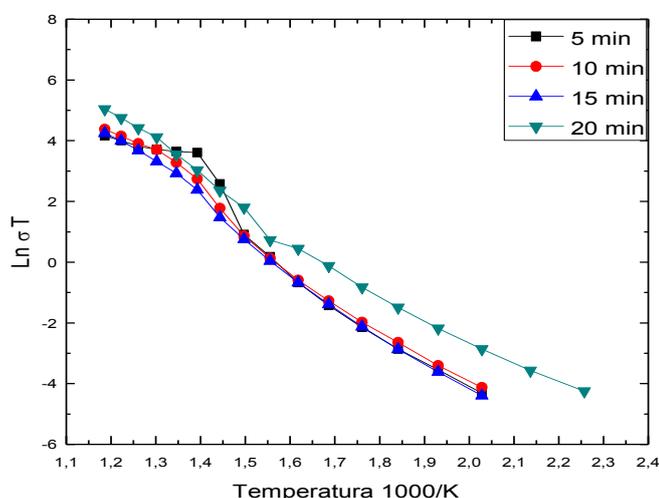


Figura 54: Gráfico referente a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados em quartzo com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de substrato em 400 °C e tempo de deposição de 5 a 20 min.

Tabela 15: Energias de ativação dos filmes de CFBE depositados em substrato de quartzo com fluxo 0,5 mL/min temperatura de 400 °C variando tempo.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo ( mL/min)	Tempo (min)	Energia de Ativação (eV)	Coefficiente de Regressão Linear (R)
400	0,5	5	0,98	0,9656
		10	0,95	0,9860
		15	0,94	0,9924
		20	0,96	0,9946

Conclui-se que a partir dos resultados da Figura 54, os filmes de CFBE apresentaram características de semicondutor devido o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura.

#### **4.3.2 – Filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI**

##### **4.3.2.1 – Efeito da temperatura de substrato**

Na Figura 55 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura dos filmes de CFBE depositados sobre substrato de ZEI com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura variando em 350 a 450 °C. Na tabela 16 são relacionadas as energias de ativação e os Coeficientes de Regressão Linear (R) correspondentes.

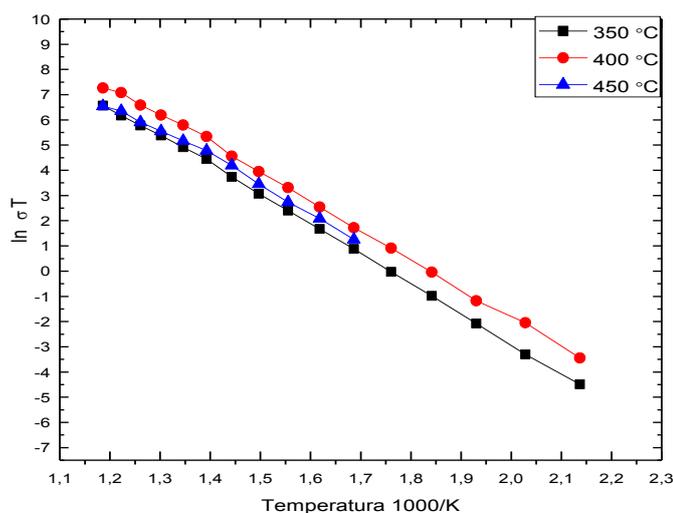


Figura 55: Gráfico referente a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CFBE depositados em substrato de ZEI com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, temperatura de substrato variando de 350 a 450 °C e tempo de deposição de 20 minutos.

Foi calculada por extrapolação a condutividade elétrica na temperatura de medida de 800 °C para os filmes da Figura 55, típicos de  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , depositados sobre substrato de ZEI, com fluxo de 0,5 mL/min, tempo de deposição de 20 min com temperatura de substrato variando entre 350 a 450 °C, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas, obtendo valores iguais a 15,30; 31,12 e 12,43 S.cm<sup>-1</sup>.

Comparando a condutividade elétrica dos filmes depositados em substrato de quartzo e ZEI nas Figuras 51 e 55 com fluxo de solução 0,5 mL/min, temperatura de substrato a 400 °C e tempo de 20 min, pode-se observar uma condutividade elétrica consideravelmente mais elevada nos filmes depositados sobre substrato de ZE.

Tabela 16: Energias de ativação e Coeficiente de Regressão Linear (R) dos filmes de CFBE depositados sobre ZEI com fluxo 0,5 mL/min, tempo 20 min e variando a temperatura de deposição.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo ( mL/min)	Tempo (min)	Energia de Ativação (eV)	Coeficiente de Regressão Linear (R)
350	0,5	20	1,02	0,9995
400			0,99	0,9999
450			0,93	0,9935

De modo geral, os Coeficientes de Regressão Linear (R) dos ajustes das curvas  $\ln\sigma T \times 1/T$  dos filmes de CFBE depositados sobre substratos de quartzo e ZEI apresentaram valores superiores a 0,99, dado que reflete que assumir apenas uma energia de ativação para o intervalo de temperatura de medida investigado é uma boa aproximação.

Em todos os filmes de CFBE depositados em temperatura de substrato variando entre 350 a 500 °C, em substrato de quartzo e ZEI, tratados termicamente a 800 °C durante 4 h, obteve-se uma média de energia de ativação igual a 0,94 e 0,98 eV, respectivamente. Este resultado pode ser considerado favorável devido a menor energia de ativação quando comparado com Baumann, *et. al.*, (2006) para deposição de filmes de CFBE por DLP, com temperatura variando de 500 a 750 °C de mesma estequiometria, obteve energia de ativação de a 1,2 eV.

A condutividade elétrica dos filmes típicos de  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ , tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas, teve como base de cálculo a (Eq. 3.2), encontrando valores iguais a 1,16 S.cm<sup>-1</sup>, 2,68 S.cm<sup>-1</sup> e 2,58 S.cm<sup>-1</sup>, depositados em substrato de quartzo com fluxo da solução variando de 0,5 a 2,0 mL/min, tempo de deposição de 20 min e temperatura de substrato de 400 °C. Para os filmes depositados em substrato de ZEI com fluxo de solução 0,5 mL/min, tempo de 20 min e temperatura de substrato variando entre 350 a 450 °C, a condutividade elétrica foi de 15,30; 31,12 e 12,43 S.cm<sup>-1</sup> na temperatura de 800 °C. Esses resultados foram considerados bons para catodo de CFBE, quando comparados à condutividade elétrica para o filme depositado com base na estequiometria  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ , tratado termicamente a 800 °C durante 4 horas, obtendo o valor de 11,41 S.cm<sup>-1</sup> na temperatura de medida de 800 °C, conforme (Guimarães, 2009). Ressalta-se que

são reportados valores de condutividade elétrica na média de  $33,6 \text{ S.cm}^{-1}$  para catodos de CFBE também na forma de filme, depositados sobre substrato de discos de céria dopada com samário (DCSm), por sol-gel (Zhou, et. al., 2008) na temperatura de medida de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, os resultados obtidos neste trabalho para a condutividade elétrica na temperatura de medida de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  para filmes de CFBE depositados sobre substrato de ZEI representam bem o estado da arte para filmes de CFBE.

#### 4.4 - Caracterização Composicional

Foram realizadas análises de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) em quatro amostras de filmes, sendo duas em substrato de quartzo com fluxo de  $1,0 \text{ mL/min}$  e duas em substrato de ZEI com fluxo de  $0,5 \text{ mL/min}$  ambas com mesma temperatura de substrato de  $350$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  com tempo de deposição de  $20 \text{ min}$ , para determinar a estequiometria real dos elementos constituintes nas amostras obtidas dos filmes de CFBE com estequiometria  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , após tratamento térmico a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $4$  horas.

Nas tabelas 17 e 18 são apresentados os resultados de análises de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositados sobre substrato de quartzo, fluxo de  $1 \text{ mL/min}$ , tempo de  $20 \text{ min}$  e temperaturas de substrato de  $350$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As tabelas 19 e 20 apresentam os resultados de análises de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositados sobre substrato de ZEI, com fluxo de  $0,5 \text{ mL/min}$ , tempo de  $20 \text{ min}$  e temperatura de substrato de  $350$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Utilizando as equações 3.3 e 3.4, foi convertido o percentual em massa dos elementos presentes nos filmes, conforme tabelas 17, 18, 19 e 20, possibilitando encontrar as porcentagens atômicas para constatação da estequiometria de cada amostra analisada. Sendo assim, foram obtidas as composições atômicas dos elementos constituintes nos filmes depositados, segundo os parâmetros relacionados nas tabelas, que são apresentadas na tabela 21.

Tabela 17: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em quartzo tempo 20 min e fluxo 1,0 mL/min a 350 °C.

1	Layer1						
1	Layer	Layer1	212.518	ug/cm2	-----	Total	-----
1	Elem.	Co	74.164	%	0.334	Quant.-FP	CoKa 31.857
1	Elem.	Fe	16.469	%	0.155	Quant.-FP	FeKa 7.274
1	Elem.	Ba	5.905	%	0.205	Quant.-FP	BaLa 0.537
1	Elem.	Sr	3.461	%	0.072	Quant.-FP	SrKa 1.499
-----							
B	Base						
B	Elem.	Si	0.000	%	-----	Fix	-----

Tabela 18: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em quartzo tempo 20 min e fluxo 1,0 mL/min a 400 °C.

1	Layer1						
1	Layer	Layer1	0.000	ug/cm2	-----	Fix	-----
1	Elem.	Fe	13.216	%	0.926	Quant.-FP	FeKa 2.046
1	Elem.	Co	68.504	%	2.132	Quant.-FP	CoKa 10.385
1	Elem.	Sr	1.910	%	0.334	Quant.-FP	SrKa 0.325
1	Elem.	Ba	16.370	%	2.240	Quant.-FP	BaLa 0.530
-----							
B	Base						
B	Elem.	Zr	0.000	%	-----	Fix	-----

Tabela 19: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em ZEI tempo 20 min e fluxo 0,5 mL/min a 350 °C.

1	Layer1						
1	Layer	Layer1	125.657	ug/cm2	-----	Total	-----
1	Elem.	Co	72.140	%	0.361	Quant.-FP	CoKa 18.592
1	Elem.	Fe	16.729	%	0.172	Quant.-FP	FeKa 4.429
1	Elem.	Ba	6.548	%	0.237	Quant.-FP	BaLa 0.356
1	Elem.	Sr	4.584	%	0.091	Quant.-FP	SrKa 1.181
-----							
B	Base						
B	Elem.	Si	0.000	%	-----	Fix	-----

Tabela 20: Resultados de análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), dos filmes depositado em ZEI, tempo 20 min e fluxo 0,5 mL/min a 400 °C.

1	Layer1						
1	Layer	Layer1	0.000	ug/cm2	-----	Fix	-----
1	Elem.	Fe	15.542	%	0.972	Quant.-FP	FeKa 2.562
1	Elem.	Co	76.078	%	2.188	Quant.-FP	CoKa 12.149
1	Elem.	Sr	0.739	%	0.199	Quant.-FP	SrKa 0.129
1	Elem.	Ba	7.641	%	1.483	Quant.-FP	BaLa 0.264
-----							
B	Base						
B	Elem.	Zr	0.000	%	-----	Fix	-----

Tabela 21: Composição sintetizada de estequiometria, tendo como base as análises quantitativas dos elementos químicos presentes nos filmes de CFBE, oriundos da solução precursora de estequiometria  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .

<b>Amostras de CFBE</b>	<b>Substrato</b>	<b>Composição Sintetizada</b>
<b>350 °C, tempo 20min</b> <b>fluxo 1,0 mL.min<sup>-1</sup></b>	Quartzo	$Ba_{0,52}Sr_{0,48}Co_{0,81}Fe_{0,19}O_3$
<b>400 °C, tempo 20 min</b> <b>fluxo 1,0 mL.min<sup>-1</sup></b>		$Ba_{0,48}Sr_{0,52}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$
<b>350 °C, tempo 20 min</b> <b>fluxo 0,5 mL.min<sup>-1</sup></b>	ZEI	$Ba_{0,85}Sr_{0,15}Co_{0,83}Fe_{0,17}O_3$
<b>400 °C, tempo 20 min</b> <b>fluxo 0,5 mL.min<sup>-1</sup></b>		$Ba_{0,87}Sr_{0,13}Co_{0,82}Fe_{0,18}O_3$

É possível constatar que a estequiometria encontrada para as amostras dos filmes de CFBE depositados em quartzo são muito próximas e comparáveis à composição determinada a partir da solução precursora. Os filmes depositados em ZEI não apresentaram essas proximidades e isto se explica devido a possível interferência dos elementos que compõem o substrato emitirem sinais no momento de análises dificultando os resultados por FRX dos elementos químicos presentes, ocasionando divergência na composição da estequiometria apresentada na tabela 21 em relação a  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .

## CAPITULO 5 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e apresentados nesse trabalho demonstram que é possível produzir filmes de CFBE por meio da técnica de Spray-Pirólise, um método simples e eficiente. Pode-se concluir que as propriedades dos filmes para aplicação em pilhas PaCOS são influenciadas pelas condições de deposição. Sendo possível obter filmes com diferentes características variando o fluxo da solução precursora, temperatura de substrato e tempo de deposição.

O pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (200) referente ao ângulo  $2\theta = 44,05^\circ$ . A intensidade dos picos apresentados pelos difratogramas diminui significativamente com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Isso provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos mesmos.

Os filmes podem apresentar trincas, cuja observação depende da estequiometria, temperatura e tempo de deposição. Filmes depositados em temperaturas mais baixas apresentam número de trincas maior que filmes depositados em temperaturas mais elevadas.

Defeitos como trincas são mais significativos para filmes tratados termicamente, pois acentua o efeito da diferença entre os valores de coeficiente de expansão térmica filme/substrato.

Com base nas morfologias analisadas, conclui-se que, em menor temperatura de substrato produz filmes mais espessos.

As micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de CFBE depositados em quartzo e ZEI nas temperaturas variando de 350 a 500 °C, apresentaram melhor aspecto morfológico quando depositados em temperaturas mais elevadas.

Os filmes depositados sobre substrato de ZEI e quartzo, independentes dos parâmetros de deposição, apresentaram características similares na condutividade elétrica e com energia de ativação média de 0,98 e 0,94 eV, respectivamente.

A análise composicional dos filmes depositados em substrato de quartzo, confirmou a estequiometria adotada neste trabalho.

Os filmes analisados apresentam potencial para ser empregados como catodos em pilhas a combustível devido à estabilidade de fase e condutividade elétrica elevada na temperatura de operação da pilha. No entanto, o controle da porosidade é uma dificuldade a ser superada

Conclui-se que o filme de melhores características para aplicação como catodo em pilha a combustível foi o depositado em substrato de ZEI na temperatura de 400 °C, fluxo de 0,5 mL/min e tempo de deposição 20 min, após tratamento térmico a 800 °C durante 4 horas, por ter apresentado maior uniformidade, ausência de trincas e valor extrapolado para a condutividade elétrica na temperatura de 800 °C no valor de 31,12 S.cm<sup>-1</sup>.

## Sugestões para futuros trabalhos

- Depositar filmes de CFBE sobre substrato de CDG.
- Realizar a caracterização morfológica dos filmes de CFBE por MEV para determinar a porosidade.
- Produzir filmes de CFBE com gradiente de porosidade e gradiente de composição e caracterizar a interface catodo/eletrólito.
- Realizar medidas do coeficiente de expansão térmica dos filmes de CFBE através de análises de espectroscopia fotoacústica, em parceria com o LCFIS/UENF.
- Realizar um estudo utilizando outras estequiometrias para a produção dos filmes de CFBE, buscando identificar assim a melhor concentração para otimização das caracterizações estruturais, morfológicas, elétricas e composicionais.
- Variar as condições de processamento térmico dos filmes.

## Anexo I

### Padrão de difratograma JCDPS #01-075-0227

Date: 16/06/2015 Time: 17:22:05

#### Name and formula

Reference code: 01-075-0227  
ICSD name: Barium Cobalt Oxide  
Empirical formula: BaCoO<sub>2.23</sub>  
Chemical formula: BaCoO<sub>2.23</sub>

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Pm-3m  
Space group number: 221  
a (Å): 4,0720  
b (Å): 4,0720  
c (Å): 4,0720  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Pm-3m  
Space group number: 221  
a (Å): 4,0720  
b (Å): 4,0720  
c (Å): 4,0720  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,70  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 5,62  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 67,52  
Z: 1,00  
RIR: 12,94

#### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,07200	21,809	15,7
2	1	1	0	2,87934	31,034	100,0
3	1	1	1	2,35097	38,253	14,2
4	2	0	0	2,03600	44,462	25,6
5	2	1	0	1,82105	50,048	6,0
6	2	1	1	1,66239	55,209	29,9
7	2	2	0	1,43967	64,695	12,0
8	3	0	0	1,35733	69,154	2,6
9	3	1	0	1,28768	73,483	10,0
10	3	1	1	1,22775	77,718	3,2
11	2	2	2	1,17549	81,885	3,2
12	3	2	0	1,12937	86,010	1,1

## Anexo II

### Padrão de difratograma JCDPS #01-080-1534

#### Name and formula

Reference code: 01-080-1534  
ICSD name: Cobalt Oxide  
Empirical formula:  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
Chemical formula:  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$

#### Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at high or low temperature  
Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
ICSD Pattern  
Quality: Calculated (C)

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group:  $Fd\text{-}3m$   
Space group number: 227

#### Comments

ICSD collection code: 069367  
Test from ICSD: At least one TF missing.

#### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Liu, X., Prewitt, C.T., *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 168, (1990)

a (Å): 8,1178  
b (Å): 8,1178  
c (Å): 8,1178  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,98  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 534,95  
Z: 8,00

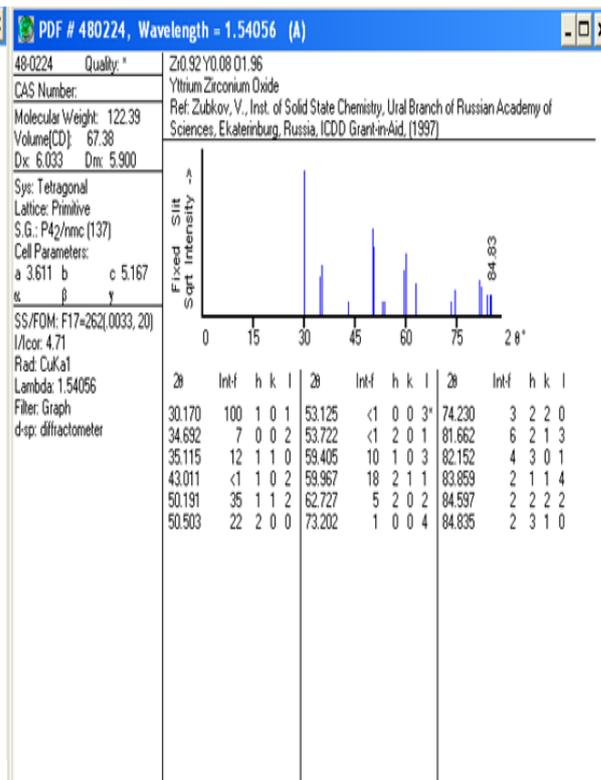
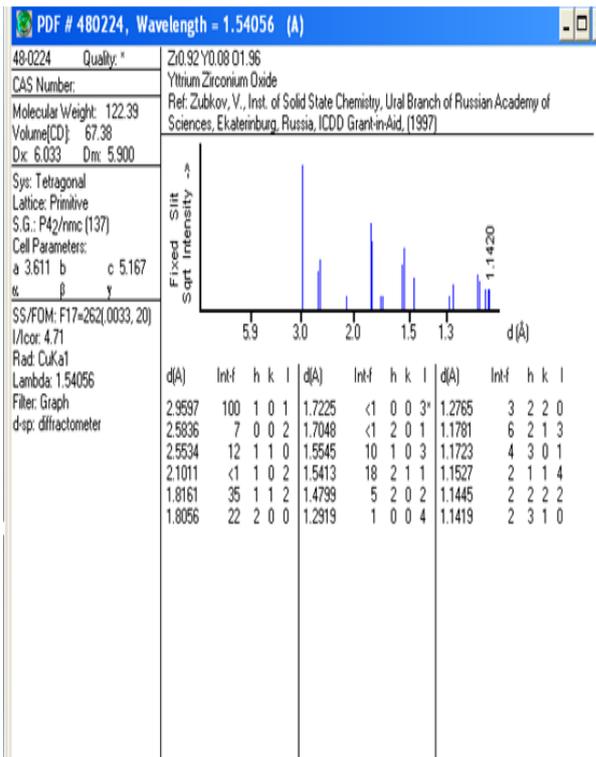
RIR: 4,47

#### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,68681	18,920	16,8
2	2	2	0	2,87008	31,137	32,4
3	3	1	1	2,44761	36,687	100,0
4	2	2	2	2,34341	38,381	8,7
5	4	0	0	2,02945	44,613	19,5
6	3	3	1	1,86235	48,865	0,1
7	4	2	2	1,65704	55,403	7,7
8	5	1	1	1,56227	59,084	28,0
9	4	4	0	1,43504	64,929	31,7
10	5	3	1	1,37216	68,302	1,1
11	4	4	2	1,35297	69,408	0,1
12	6	2	0	1,28354	73,759	2,1
13	5	3	3	1,23795	76,960	5,8
14	6	2	2	1,22380	78,017	2,9
15	4	4	4	1,17170	82,207	1,7
16	5	5	1	1,13672	85,321	0,6

### Anexo III

#### Padrão de difratograma JCDPS #48-0224



## CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amado, R. S., Malta, L. F. B., Garrido, F. M. S., Medeiros, M. E. (2007), “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações.” *Química Nova* vol. 30, no 1, 189 - 197.

Baumann, F. S., Fleig, J., Habermeier, H. U., e Maier, J. (2006).  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  thin film micro electrodes investigated by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 177:3187-3191.

Beckel, D., Muecke, U.P., Gyger, T., Florey, G., Infortuna, A., Gauckler, L.J. (2007), Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, 178: 407 - 415.

Bieberle-Hutter, A., Beckel, D., Infortuna, A., Muecke, U. P., Rupp, J. L. M., Gauckler, L. J., Rey-Mermet, S., Muralt, P., Bieri, N. R., Hotz, N., Stutz, M. J., Poulikakos, D., Heeb, P., Muller, P., Bernand, A., Gmur, R., Hocker, T. (2008) A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement. *Journal of Power Sources*, 177: 123 - 130.

Bunshah, R.O. (1982), “Deposition technologies for film and coatings: development and applications”, *Ed. Noyes Publications*.

Burriel, M., Niedrig, C., Menesklou, W., Wagner, S. F., Santiso, J., Ivers-Tiffée, E. (2010). BSCF epitaxial thin films: electrical transport and oxygen surface exchange. *Solid State Ionics*, 181:602-608.

Callister, W.D. (2002), “Materials Science and Engineering an Introduction”, fourth edition, cap. 19, Wiley.

Chang, Y. C.; Lee, M. C.,Kao, W. X.;Wang, C. H.; Lin, T. N.; Chang,J.C. (2011) Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite

cathode layers for the anode-supported solid-oxide fuel cells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42: 775–782.

Chaves, A. C. Síntese e estudo científico e análise microestrutural do Sistema Cério-níquel obtido pelo método Pechini. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal (2009).

Daneshmandi, S.; Sohrabi, P.; Salamati, H.; Ranjbar, M. (2013) Effect of oxygen pressure on structural and electrical properties of  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3(200)$  by reactive pulsed laser deposition. *Materials Letters* 109: 233–236.

De Florio, D. Z., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., Muccillo, R. (2004), “Materiais cerâmicos para células a combustível.” *Cerâmica* 50: 275 - 290.

De Florio, D. Z., Varela, J. A. (2007) Direcionamentos da Tecnologia Industrial de Células a Combustível de Óxido Sólido. *Química Nova*, 30: 1339-1346.

Duan, Z. S., Yang, M., Yan, A.Y., Hou, Z.F., Dong, Y.L., Cong, Y., et al. (2006)  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  as a cathode for IT-SOFCs with a GDC interlayer. *Journal of Power Sources*, 160: 57-64.

Fan, B., Yan, J., Shi, W. (2010) A high performance solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature with a modified interface between cathode and electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*, 30: 1803 - 1808.

Farou, M. H. EL; (2011) Método pechini para preparação de nanopartículas. IX Semana de estudo de física, Unicentro - Paraná.

Fonseca, F. C. (2006) Os avanços do Brasil na P&D de células a combustível de óxido sólido. Ipen, [www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2006/PDF/05\\_FabioCoralFonseca.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2006/PDF/05_FabioCoralFonseca.pdf) acessado em 14/11/13.

Fu, C. -Y., Chang, C. -L., Hsu, C. -S., Hwang, B. -H. (2005), Electrostatic spray deposition of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  films. *Materials Chemistry and Physics*, 91: 28 - 35.

Fuel Cell Handbook, Sétima Edição, EG&G Technical Services, Inc., 2004, Chapter 7 - pp. 5

Giroto, E. M., Santos, I. A. (2003) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, 25: 632 -647.

Guimarães, V.F. (2009), “Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI.” *Dissertação de Mestrado – PPGECM - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF*

Guimarães, V. F., (2013), Filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio Dopados com Estrôncio Depositados sobre Zircônia Estabilizada com Ítria (CFLE/ZEI) para Aplicação em Pilhas PaCOS-TI. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

Houa, S-e., Alonso, J. A., Goodenough, J. B. (2010), “Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.” *Journal of Power Sources* vol. 195, pp. 280 - 284.

<http://people.na.infn.it/perroni/researchnew/research.htm>, acesso em 28 de Março de 2014.

Jun, A., Yoo, S., Gwon, O., Shin, J., Kim, G. (2013) Thermodynamic and electrical properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 89: 372– 376.

Kerman, K., Lai, B. K., e Ramanathan, S. (2011). Thin film nanocrystalline  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ : Synthesis, conductivity, and micro-solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196:6214-6218.

Lee, S., Lee, D., Jung, I., Kim, D., Hyum, S., Kim, J., Moon, J., (2013) Ceria interlayer-free  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Sc}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  composite cathode on zirconia based electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, 3320-9329.

Li, Y., Gemmen, R., Liu, X. (2010) Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 195: 3345 - 3358.

Liu, B., Tang, L., Zhang, Y., (2009), Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  thin film on the porous cathode for SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 440 – 445.

Marrero-López, D.; Romero, R.; Martín, F.; Ramos-Barrado, J. R (2014) Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode prepared by conventional spray pyrolysis. *Journal of Power Sources* 255: 308-317.

Marinha, D., Rossignol, C., Djurado, E. (2009) Influence of electrospaying parameters on the microstructure of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  films for SOFCs. *Journal of Solid State Chemistry*, 182: 1742 - 1748.

Mota, L., Silva, M. G., Souza, V. P., Vargas, H., Guimarães, V. F., Júnior, H. R. P., (2010) On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of

lanthanum strontium cobalt ferrite–yttria stabilized zirconia two-layer systems. *Thin Solid Films*, 519: 938- 942.

Minh, N. Q. (2004) Solid oxide fuel cell technology-features and applications *Solid State Ionics* vol. 174: 271 - 277.

Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003) Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. *Química Nova* 26: 674–677.

Ohring, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, pp.79–177  
Academic Press, Inc.

Patra, H., Rout, S.K., Patilhar, S.K., Bhattacharya, S. (2011) Thermal, electrical and electrochemical characteristics of  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:11904-11913.

Patil, B.B., Pawar, S.H. (2007) Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ ) films for solid oxide fuel cell applications. *Applied Surface Science* 253:4994 - 5002.

Pechini, M. P. (1967), US Patente 3, 330, 697.

Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S. E., Gauckler, L. J. (2005) Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 474: 84 - 95.

Porras-Vazquez, J. M, Slater, P. R. (2012) Synthesis of oxyanion-doped barium strontium cobalt ferrites: Stabilization of the cubic perovskite and enhancement in conductivity. *Journal of Power Sources*, 209: 180-183.

Rabelo, S.S., Venâncio, S.A., Paes Jr, H.R., Silva, G.C., de Miranda, P.E.V., (2007) Influência do substrato nas propriedades estruturais e morfológicas de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio depositados por Spray-Pirólise. *Revista Matéria* 12:44-53.

Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J. C., Idrissi, E. E. (2000) Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films. *Thin Solid Films*, 358: 40 – 45.

Shao, Z., Xiong, G. (2001) Ba effect in doped  $\text{Sr}(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$  on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes. *Separation Purification Technology*. 25: 419-429

Shao, Z., Zhou, Z. e Zhu, Z.. (2012) Advanced synthesis of materials for intermediated-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, 57: 804-874.

Silva, M. A., Alencar, M. G. F., Fiúza, R. P., Boaventura, J. S. (2007) Preparação e Avaliação de Célula a Combustível do Tipo PaCOS Unitária com Anodo a base de Níquel e Cobalto. *Revista Matéria*, 12: 72 - 85.

Simrick, N.J., Bieberle-Hünter, A., Ryll, T.M., Kilner, J.A., Atkinson, A., Rupp, J.L.M. (2012), “Na investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  using patterned thin films.” *Solid State Ionics* vol. 206, pp. 7 - 16.

Singhal, S. C., Kendall, K. (2004) High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals. Design and Applications, Primeira Edição., Elsevier, New York.

Sun, C., Hui, R. e Roller, J.. (2010) Cathode materials for solid oxide fuel cells. A review *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 1125-1144.

Svarcová, S., Wiik, K., Tolchard, J., Bouwmeester, H. J. M., Grande, T., (2008) Structural instability of cubic perovskite  $Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics* 178: 1787–1791

Tabuti, F.N., Fonseca, F.C., Florio, D.Z. (2013) Desenvolvimento e testes de células a combustível suportadas pelo anodo com eletrólitos depositados por spin-coating *Revista Matéria*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000100006>. Acesso em: 19/03/2014.

Talaei, Z. S., Salamati, H., Pakzad, A. (2010) Fabrication and investigation of electrochemical characterization of Ba based cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35: 9401-9404.

Toprak, M. S., Darab, M, Syvertsen, G. E, Muhammeda, M. (2010) Synthesis of nanostructured BSCF by oxalate co-precipitation - as potential cathode material for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 9448-9454.

Tsipis, E. V.,Kharton, V. V. (2008) Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *Journal Solid State Electrochem*, 12: 1367 - 1391.

Tu, H., Stimming, U., (2004) Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 127: 284 - 293.

Vargas, R. A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E. S. (2007) Síntese e caracterização dos pós de  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  e  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$  *Revista Matéria* 12: 1517- 7076.

Venâncio, S. A., Gutierrez, T. F., Sarruf, B. J. M., Miranda, P. E. V. (2008), Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS. *Revista Matéria*, 13: 560 - 568.

Zhou, W. Ran, R. e Shao, Z. (2009) Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *A review Journal of Power Sources*, 192: 231-246.

Zhou, W., Ran, R., Shao, Z., Zhuang, W., Jia, J., Gu, H., Xu, N. (2008). Barium-and strontium-enriched  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Acta Materialia*, 56:2687-2698.