

**FILMES DE GLDEM DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO  
COMO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

**LÍDIA CHAGAS CARVALHO GOMES**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO – 2012

**FILMES DE GLDEM DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO  
COMO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

**LÍDIA CHAGAS CARVALHO GOMES**

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

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

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO – 2012**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**63/2012**

Gomes, Lídia Chagas Carvalho

Filmes de GLDEM depositados por spray-pirólise para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido / Lídia Chagas Carvalho Gomes. – Campos dos Goytacazes, 2012.

viii, 76 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Herval Ramos Paes Júnior.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 69-72.

1. PILHA A COMBUSTÍVEL 2. SPRAY-PIRÓLISE 3. ELETRÓLITO 4. GLDEM 5. FILMES I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 621.3815

**FILMES DE GLDEM DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO  
COMO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

**LÍDIA CHAGAS CARVALHO GOMES**

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

Aprovada em 10 de agosto de 2012

Comissão examinadora:

---

Prof. Ana Lúcia Diegues Skury  
(DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF/LAMAV

---

Prof. Cláudio André Chagas Martins Dias  
(DSc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – GOVERNO/ RJ

---

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

---

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

## AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar.

Primeiramente agradeço a Deus, pela presença constante, saúde, sabedoria e por me dar forças para que eu não desistisse.

Agradeço ao meu noivo “Flávio” pelo porto seguro que é em minha vida, pelo apoio, compreensão e em especial, por todo carinho ao longo deste tempo.

Agradeço ao meu padrasto (*in memorian*), pelo apoio e por cuidar da minha mãe durante grande parte da construção deste trabalho e agradeço a minha mãe pela paciência e esforço para suportar minha ausência.

Agradeço ao meu professor e orientador Herval Ramos Paes Junior pelos ensinamentos, apoio incessante e confiança depositados;

Agradeço ao Professor e amigo, Alzimar Fernandes, pelos ensinamentos passados para mim, quando foi meu professor e por ter me indicado para fazer o mestrado com o Prof. Herval.

Agradeço aos colegas de laboratório Josemar, João Marcos, Ricardo e Rômulo pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Agradeço ao Setor de Materiais Superduros, em especial a Profa Ana Lúcia por disponibilizar o Microscópio de Varredura a Laser.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Aspectos Gerais	1
1.2 - Objetivos	1
1.3 - Justificativa	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Pilhas a Combustível	3
2.2 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido	5
2.3 - Configuração da PaCOS	6
2.4 - Eletrólito	8
2.4.1 - Materiais empregados como eletrólito	9
2.5 - Eletrólito de GLDEM	11
2.6 - Propriedades do GLDEM	15
2.7 - Técnicas de deposição para a produção de filmes de GLDEM	16
2.7.1 - Pulverização Catódica (Sputtering)	16
2.7.2 - Deposição por Laser Pulsado (DLP)	28
2.7.3 - Deposição Eletroforética (DEF)	31
2.7.4 - Deposição por Spray Eletrostático (DSE)	35
2.8 - Deposição por Spray-Pirólise (DSP)	37
2.8.1 - Vantagens da deposição por Spray-Pirólise	39
CAPITULO 3 - METODOLOGIA	40
3.1 - Metodologia	40
3.1.1 - Preparação e Limpeza dos substratos	41
3.1.2 - Preparação da solução precursora	41
3.1.3 - Deposição dos filmes	42
3.2 - Caracterização dos Filmes	44
3.2.1 - Caracterização Estrutural	44
3.2.1.1 - Análise do tamanho de cristalitos	45
3.2.2 - Caracterização Morfológica	45
3.2.3 - Caracterização Elétrica	46
3.2.4 - Pré-tratamento térmico	47

3.2.5 - Tratamento térmico	47
CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 - Caracterização Estrutural	48
4.1.1 - Análise do efeito do pré-tratamento	48
4.1.2 - Análise do efeito da temperatura de deposição	50
4.1.3 - Análise do efeito do fluxo da solução	51
4.1.4 - Análise do tamanho de cristalitos	53
4.2 - Caracterização Morfológica	55
4.2.1 - Efeito do pré-tratamento térmico na morfologia dos filmes de GLDEM	55
4.2.2 - Efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de GLDEM	56
4.2.3 - Efeito do fluxo da solução precursora na morfologia dos filmes de GLDEM	59
4.2.4 -Efeito da temperatura de deposição e fluxo da solução precursora na espessura dos filmes de GLDEM	60
4.3 – Caracterização Elétrica	63
CAPITULO 5 - CONCLUSÕES	67
5.1 - Conclusões	67
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXO I	73
ANEXO II	74
ANEXO III	75
ANEXO IV	76

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1 - Esquema de funcionamento de uma pilha a combustível do tipo óxido sólido.	6
Figura 2.2 - Componentes básicos de uma Pilha a Combustível.	7
Figura 2.3 - Gráfico de Arrhenius da condutividade específica dos principais eletrólitos sólidos cerâmicos usados em PaCOS.	12
Figura 2.4 - Comparação do produto da condutividade elétrica pela temperatura ( $\sigma.T$ ) de vários eletrólitos sólidos condutores de íons.	14
Figura 2.5 - Estrutura cristalina cúbica da Perovskita.	15
Figura 2.6 - Esquema de funcionamento do processo de pulverização catódica.	17
Figura 2.7 - Difratogramas de raios-X para filmes de GLDEM depositados sobre substrato de CFBE (a) como depositados, (b) tratados a 1000°C, (c) tratados a 1200°C por 1 hora.	19
Figura 2.8 - Morfologia de filmes de GLDEM como depositados sobre um catodo poroso de CFBE, com micrografias obtidas em dois aumentos.	20
Figura 2.9 - Morfologia de filmes de GLDEM tratados a 1000 °C por 1h.	20
Figura 2.10 – Gráfico da condutividade elétrica em função da variação da temperatura de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica.	21
Figura 2.11 - Gráfico da condutividade elétrica em função da variação da temperatura de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica.	23

- Figura 2.12 - Micrografias obtidas por MEV da secção transversal de filmes de GLDEM depositados a a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C, por pulverização catódica. 24
- Figura 2.13 - Micrografias obtidas por MEV da secção transversal de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica com diferentes potências: a) 2.6 Wcm<sup>-2</sup>, b) 5 Wcm<sup>-2</sup> e c) 7.8 Wcm<sup>-2</sup>. 25
- Figura 2.14 - Micrografias obtidas por MEV da secção transversal de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica com diferentes pressões de trabalho: a) 8 Pa, b) 5 Pa e c) 2 Pa. E vista de topo com as pressões de trabalho: a1) 8 Pa, b1) 5 Pa e c1) 2 Pa. 26
- Figura 2.15 - - Difratograma de raios X de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica a 300 °C, potência de 7.8 Wcm<sup>-2</sup> e pressão de trabalho de 5 Pa. 27
- Figura 2.16 - Esquema de representação de um sistema de deposição por DLP genérico. 28
- Figura 2.17 - Difratograma de raios X dos filmes de GLDEM depositados por DLP após tratamento térmico. 30
- Figura 2.18 - Micrografia obtida por MEV de filme de GLDEM depositado por DLP sobre substrato de NiO, com bombardeio de  $72 \times 10^3$  vezes do laser sobre o alvo  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  30
- Figura 2.19 - Micrografia obtida por MEV de filme de GLDEM depositado por DLP sobre substrato de NiO, com bombardeio de  $1080 \times 10^3$  vezes do laser sobre o alvo  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . 31
- Figura 2.20 - Representação esquemática de um sistema de deposição por DEF. 32

- Figura 2.21 - Difractogramas de raios-X de (a) filme de GLDEM depositado por DEF em substrato de Pt tratado a 1300°C e (b) pó de GLDEM tratado a 1480°C. 33
- Figura 2.22 - Microscopia obtida por MEV da superfície do filme de GLDEM depositado por DEF. 34
- Figura 2.23 - Microscopia obtida por MEV da secção transversal do filme de GLDEM depositado por DEF sobre substrato de Pt 34
- Figura 2.24 - Esquema de um sistema de deposição por DSE. Adaptado de Taniguchi, I. et.al., (2003). 35
- Figura 2.25 - Difractogramas de raios X de filmes de GLDEM depositados por DSE a 350°C e tratados a 600, 900 e 1000°C por 2 horas 36
- Figura 2.26 - Micrografias da superfície de filmes de GLDEM obtidas por MEV depositados por DSE sobre substrato de aço por 1 hora com temperatura de deposição de 260-350°C, taxa de fluxo da solução de 0,5-1,0ml/h e uma tensão de 4,1-4,3kV (para 0,5ml/h) e 4,9-5,2kV (para 1,0ml/h). 37
- Figura 2.27 – Esquema do sistema de deposição pelo método de Spray-Pirólise. 38
- Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de GLDEM. 40
- Figura 3.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF. 42
- Figura 4.1 – Difractograma de raios X de filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de solução de 0,5 mL/min, sem pré-tratamento e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 49

- Figura 4.2 – Difratoograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 50
- Figura 4.3 – Difratoograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 350 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 51
- Figura 4.4 – Difratoograma de raios X de filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de solução de 1 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 52
- Figura 4.5 – Difratoograma de raios-X de filme de GLDEM depositado a 350 °C, com fluxo de solução de 1,0 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 53
- Figura 4.6 – Curvas gaussianas traçadas no pico principal dos difratogramas de raios X dos filmes de GLDEM depositados a: A) 325 °C e 0,5 mL/min, B) 325 °C e 1,0 mL/min, C) 350 °C e 0,5 mL/min e D) 350 °C e 1 mL/min. 54
- Figura 4.7 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 325 °C, B) 350 °C e C) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e pré-tratados termicamente. 56
- Figura 4.8 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 300 °C, B) 325 °C, C) 350 °C e D) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min, pré-tratados e tratados termicamente. 57
- Figura 4.9 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 325 °C, B) 350 °C e C) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min, pré-tratados e tratados termicamente. 58

Figura 4.10 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 300 °C, B) 325 °C, C) 350 °C e D) 375 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min, pré-tratados e tratados termicamente. 59

Figura 4.11 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de GLDEM depositado a 300 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 60

Figura 4.12 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 61

Figura 4.13 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de GLDEM depositado a 350 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h. 61

Figura 4.14 – Gráfico do logaritmo da espessura dos filmes de GLDEM em função da temperatura de substrato para filmes depositados com fluxo de solução de 0,5 e 1,0 mL/min. 62

Figura 4.15 - Variação do  $\ln[T/(R.esp)]$  em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados com fluxos da solução precursora de 0,5 e 1,0 mL/min nas temperaturas de substrato de: A) 300, B) 325, C) 350 e D) 375 °C, tratados termicamente a 900 °C por 2 h. 64

Figura 4.16 - Variação do  $\ln[T/(R.esp)]$  em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados nas temperaturas de substrato de 300, 325, 350 e 375 °C e fluxo da solução precursora de a) 0,5 mL/min e b) 1,0 mL/min, tratados termicamente a 900 °C por 2 h. 65

Figura 4.17 - Variação da energia de ativação em função da temperatura de substrato e fluxo de solução, 66

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Principais tipos de pilhas e suas características.	4
Tabela 4.2 - Famílias mais importantes, composição e dopantes de eletrólitos usados em pilha a combustível de óxido sólido.	9
Tabela 2.3 - Parâmetros de deposição utilizados por Liu, B. et. al., (2009).	18
Tabela 2.4 - Parâmetros utilizados por Sun, H. et.al., (2012) para analisar a influência da temperatura do substrato em filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.	22
Tabela 2.5 - Parâmetros utilizados por Sun, H. et.al., (2012) para analisar a influência da potência em filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.	22
Tabela 2.6 – Parâmetros utilizados por Sun, H. et.al., (2012) para analisar a influência da pressão de trabalho em filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.	23
Tabela 2.7 - Parâmetros de deposição utilizados por Kanazawa, S. et.al. (2003) para filmes de GLDEM depositados por DLP.	29
Tabela 2.8 - Parâmetros de deposição empregados na obtenção de filmes por Spray-Pirólise.	38
Tabela 3.1 - Parâmetros para a deposição dos filmes de GLDEM por Spray-pirólise.	44
Tabela 4.1 – Tamanho de cristalitos para os filmes de GLDEM calculados pela equação de Scherrer em função da temperatura de deposição e do fluxo da solução precursora.	55

Tabela 4.2 – Espessuras de filmes de GLDEM em função da temperatura de substrato e fluxo da solução precursora. 62

Tabela 4.3 – Energias de ativação para filmes de GLDEM depositados com fluxo da solução de 0,5 e 1,0 mL/min em função da temperatura de substrato. 66

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 GLDEM DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO DE SÓLIDO**

**LÍDIA CHAGAS CARVALHO GOMES**

10 DE AGOSTO DE 2012

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

Neste trabalho foram investigados os efeitos das condições de deposição, como temperatura de substrato, fluxo da solução precursora, pré-tratamento e térmico nas propriedades de filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio (GLDEM) depositados pela técnica de Spray-Pirólise sobre substratos de aço inox do tipo 444. Foram investigadas as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes visando sua aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Alguns parâmetros de deposição foram fixados e outros como temperatura do substrato (300, 325, 350 e 375°C) e fluxo da solução (0,5 e 1,0 mL/min) variaram. O tratamento térmico foi realizado em atmosfera ambiente a 900 °C por 2 horas. A caracterização por difração de raios X revelou que os tratamentos térmicos evidenciaram a formação das fases esperadas com a estrutura da perovskita. A análise da microestrutura dos filmes revelou que dentro da faixa investigada, menor fluxo de solução e maior temperatura de substrato propiciam filmes com aspecto superficial mais homogêneo e com menor densidade de partículas. De modo geral, os resultados indicam que a condição de deposição ideal é 350 °C com fluxo de 0,5 mL/min obtendo assim um filme provavelmente denso e sem trincas. Pela primeira vez foi demonstrada a potencialidade da técnica de Spray-Pirólise pressurizado para obtenção de filmes de GLDEM para aplicação em pilhas PaCOS-TI.

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

**GLDEM FILMS DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS FOR APLICATION AS ELECTROLYTE IN SOLID OXIDE FUEL CELL**

**LÍDIA CHAGAS CARVALHO GOMES**

AUGUST 10, 2012.

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

In this work were investigated the effects of the deposition conditions, as substrate temperature, precursor solution flow and thermal processing in the properties of LSGM films produced by spray-pyrolysis method on stainless steel type 444 substrates. The structural, morphological and electrical properties of LSGM films were investigated aiming its application as electrolyte in solid oxide fuel cells for operation in intermediate temperature (SOFC-IT). Some deposition parameters were fixed and others as substrate temperature (300, 325, 350 and 375 °C) and precursor solution flow (0.5 and 1.0 mL/min) varied. The thermal processing was accomplished in air, with heat treatment temperature of 900 °C during 2 hours. The characterization by X-ray diffraction revealed the phases corresponding with the structure of perovskite. The analysis of microstructure of the films revealed that lower precursor solution flow and higher substrate temperature propitiates films with homogeneous surface aspect and low particle density. In general such results indicated that the optimal deposition condition is 350 °C and solution flow equal to 0.5 mL/min resulting in a dense and free of cracks film. For the first time was demonstrated the potentiality of pressurized spray-pyrolysis technique to obtain LSGM films for application in SOFC-IT.

## **CAPÍTULO 1 – Introdução**

### **1.1 – Aspectos Gerais**

Nos últimos anos, devido a problemas econômicos e ambientais, o mundo tem demonstrado grande interesse em pesquisas voltadas para fontes alternativas de energia. Uma das fontes alternativas mais atrativas é a conversão de energia através de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), devido a sua elevada eficiência de conversão, possibilidade de uso de diversos combustíveis e por ser uma tecnologia limpa.

O material mais largamente empregado como eletrólito em pilhas PaCOS é a Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI). Outros materiais como a Céria dopada com Gadolínio (CDG) também vêm sendo utilizados devido ao fato da condutividade iônica da Céria dopada ser muito maior que a da ZEI em temperaturas intermediárias (500 – 800°C) (Zhen, et. al., 2008). Neste contexto, também se insere uma família de materiais condutores iônicos derivada do galato de lantânio que apresenta elevada condutividade iônica e coeficiente de expansão térmica compatível com os dos eletrodos e interconector da pilha. (Inagaki, et. al., 2008; Gong, et. al., 2006).

Entre as técnicas utilizadas para a produção de filmes derivados do Galato de Lantânio estão: Pulverização Catódica (Sputtering), Deposição Eletroforética (DEF), Deposição por Laser Pulsado (DLP) e Deposição por Spray Eletrostático (DSE). Este trabalho visa a produção de filmes de Galato de Lantânio dopados com Estrôncio e Magnésio (GLDEM) utilizando a técnica de deposição Spray-Pirólise, uma vez que esta é simples, de baixo custo e de alta eficiência.

### **1.2 – Objetivos**

Este trabalho teve como objetivo principal produzir e caracterizar filmes de GLDEM visando sua aplicação como eletrólito em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em Temperaturas Intermediárias (PaCOS-TI).

Seu objetivo específico foi depositar filmes cerâmicos através da técnica de Spray-Pirólise para executar as seguintes tarefas:

- Obter filmes de Galato de Lantânio dopados com Estrôncio e Magnésio (GLDEM) densos, policristalinos, aderentes ao substrato e livres de trincas a partir de variações e controle dos parâmetros de deposição existentes na técnica de deposição utilizada;
- Investigar as propriedades elétricas, estruturais e morfológicas dos filmes e o efeito da variação da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e o efeito do pré-tratamento e tratamento térmico em tais propriedades.

### **1.3 – Justificativas**

A principal justificativa para essa dissertação é analisar e viabilizar a produção de filmes de GLDEM utilizando a técnica de deposição Spray-Pirólise, visando sua aplicação como eletrólito em pilhas do tipo PaCOS-TI.

A seguir, são relacionadas outras justificativas para este trabalho:

- Demonstrar e expor o uso do sistema de deposição por Spray-Pirólise, que oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição mais sofisticados, e por se tratar de uma técnica recente na produção de filmes de GLDEM;
- Contribuir para o desenvolvimento de um sistema PaCOS, que é um sistema eficiente que gera eletricidade, calor e água. Além de ser uma fonte alternativa de energia ambientalmente correta, devido a sua baixa emissão de poluentes na atmosfera ao final das reações químicas.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – Pilhas a Combustível**

O consumo crescente e o impacto ambiental causado pela dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária fazem com que governo e sociedade pensem em novas alternativas para geração de energia elétrica. Dentre estas alternativas, a Pilha a Combustível destaca-se como uma tecnologia bastante promissora. (Amado, R.S. et. al., 2007).

Entende-se por Pilha a Combustível, um dispositivo eletroquímico, que converte energia química em energia elétrica e térmica pela combinação de um oxidante e um combustível, como hidrogênio, metanol e etanol. Qualquer gás que sofra oxidação e redução pode ser utilizado como combustível e oxidante. Como combustível, o hidrogênio é o mais comum, uma vez que possui elevada reatividade eletroquímica e pode também ser derivado de outros combustíveis, como por exemplo, de hidrocarbonetos e alcoóis. Como oxidante, o oxigênio é considerado o mais comum, por estar disponível no ar (Minh, N.Q., 1993).

A classificação das Pilhas (Células) a Combustível é usualmente definida pelo eletrólito, já que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da pilha. A única pilha que não se classifica deste modo é a PCMD (pilha a combustível com metanol direto), onde o anodo é alimentado diretamente com metanol, sem a reforma prévia deste. Há também uma segunda classificação, que pode ser feita de acordo com a temperatura de operação. Portanto, podem ser encontrados dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. As pilhas a combustível de baixa temperatura ( $T < 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) são a de membrana polimérica (PCEMP), a de ácido fosfórico (PCAF), a alcalina (PCA) e a de metanol direto (PCMD). Neste contexto, dois diferentes tipos de pilhas a combustível de temperatura intermediária ( $T$  entre  $500$  e  $800^{\circ}\text{C}$ ) e alta ( $T$  entre  $800$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ ) têm sido desenvolvidos: a de carbono fundido (PCCF) e a de óxido sólido (PaCOS). (Amado, R.S. et. al., 2007).

Todos os tipos de pilhas apresentam características particulares, assim como vantagens e desvantagens de uso. A baixa temperatura de operação, por exemplo, é um fator importante no sistema, já que proporciona economia de energia e um aumento da vida útil. Embora represente algumas características negativas como: baixa taxa de conversão, baixa resistência química à corrosão e dificuldades à produção em grande escala por operarem principalmente com combustível de gás hidrogênio. Entretanto, as pilhas que operam a temperaturas altas e intermediárias, possuem maior rendimento devido à possibilidade de co-geração de energia. Porém apresentam algumas desvantagens como menor vida útil de operação e início mais lento de funcionamento. (De Jonghe et. al., 2003; Stone e Morrison, 2002). A tabela 2.1 apresenta os diferentes tipos de pilha a combustível e algumas de suas características.

Tabela 2.1 – Principais tipos de pilhas e suas características. (Adaptado de Weber, A. et. al., 2004; Amado, R.S. et. al., 2007; Brandon, N. P. et. al., 2003).

TIPO	ELETRÓLITO	°C	VANTAGENS/ DESVANTAGES
PCEMP	Polímero condutor de prótons	60-120	Alta densidade de potência Operação flexível Mobilidade Alto custo da membrana e catalisador Contaminação do catalisador
PCAF	Ácido Fosfórico líquido	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico Vida útil limitada pela corrosão
PCA	Solução de KOH concentrada	65-220	Cinética de redução do oxigênio favorável e excelente eficiência elétrica Utiliza O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> extremamente puros
PCCF	Solução líquida de Lítio, Sódio e/ou Carbonato de Potássio	500-800	Tolerância a CO/ CO <sub>2</sub> , eletrodos a base de Ni e reforma interna Corrosão do catodo e restrição do uso de materiais
PCMD	Polímeros Orgânicos	60-120	Praticidade no restabelecimento e bom rendimento Contaminação da membrana e catalisador
PaCOS	Zircônia Estabilizada com Ítria	500-1000	Alta eficiência (cinética favorável) e reforma interna Problemas de materiais, expansão térmica

## 2.2 – Pilha a Combustível de Óxido Sólido - PaCOS

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) oferecem várias vantagens em relação a outros tipos de pilhas, como por exemplo: são dispositivos inteiramente no estado sólido, o que permite a utilização de processos de fabricação em camadas finas; não utilizam metais preciosos como catalisadores; apresentam um alto valor de eficiência de conversão e têm a capacidade de co-produção de eletricidade e calor.

Este tipo de pilha oferece também a vantagem de não usar um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos, pois emprega um óxido sólido como eletrólito, sendo assim, mais estável e apresenta maior facilidade de manuseio. No entanto, apresentam algumas desvantagens como alta temperatura de operação, necessária para adquirir valores apropriados de condutividade iônica do eletrólito, e a menor tolerância a ciclos térmicos (Amado, R.S. et. al., 2007).

Pilhas a combustível do tipo eletrólito sólido tem atraído indústrias e instituições acadêmicas como uma forma de conversão eficiente de energia e tecnologia não poluente. Isto se deve ao fato de apresentarem um rendimento de 50%, podendo chegar a um rendimento global de 70 a 90% quando aproveitado o vapor de água, que é gerado como subproduto desse dispositivo. (Weber, A. et. al., 2004).

Apesar dos benefícios da utilização da PaCOS, o desenvolvimento deste tipo de pilha ainda tem dificuldades para alcançar uma viabilidade comercial devido aos problemas de degradação a longo prazo associados à elevada temperatura de operação. Com isso, mesmo com progressos significativos, ainda é necessária uma ampla pesquisa no sentido de disponibilizar novos materiais que permitam o funcionamento de PaCOS em temperaturas intermediárias, operando entre 500 e 800°C.

Os materiais mais utilizados nessas pilhas estão estabelecidos há cerca de 30 anos. São eles: os eletrólitos sólidos à base de zircônia (óxido de zircônio) estabilizada com ítria (ZEI); os anodos de compósitos cerâmica-metal, formados pela

ZEI com adição de níquel (ZEI/Ni); os catodos à base de manganitas de lantânio dopadas, como o  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSM) e os interconectores à base de cromitas de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) (Florio, D.Z. et. al., 2004).

Um grande esforço de pesquisa científica sobre PaCOS envolve a otimização dos materiais componentes mais usados e também o desenvolvimento de materiais alternativos, observando o princípio de minimização de custos. Entre estas pesquisas pode ser destacada a busca de novos eletrólitos cerâmicos, com alta condutividade iônica e estabilidade térmica. (Florio, D.Z. et. al., 2004).

### 2.3 – Configuração da PaCOS

O termo Pilha a Combustível se refere à união de dois eletrodos porosos, um catodo (terminal positivo) e um anodo (terminal negativo) separados por um eletrólito, que é um material impermeável que permite movimentação aos íons entre os eletrodos. (Amado, R.S. et. al., 2007; Minh, N.Q., 2004). Como está representado na figura 2.1.

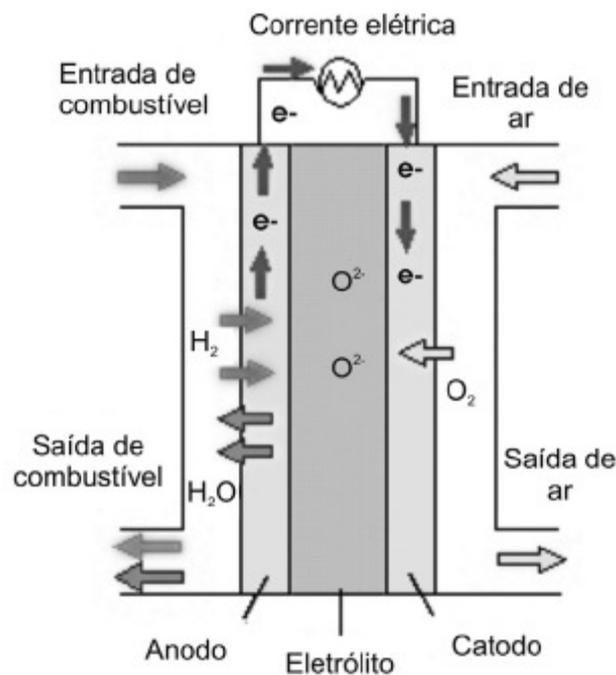


Figura 2.1 – Esquema de funcionamento de uma pilha a combustível do tipo óxido sólido (Tarôco et.al., 2009).

De acordo com Minh (1993), as PaCOS na prática não são operadas como única unidade. Elas são conectadas eletricamente em série para proporcionar um aumento de voltagem. Um componente denominado geralmente como interconector conecta o anodo de uma pilha a combustível ao catodo da próxima pilha, como esquematizado na figura 2.2.

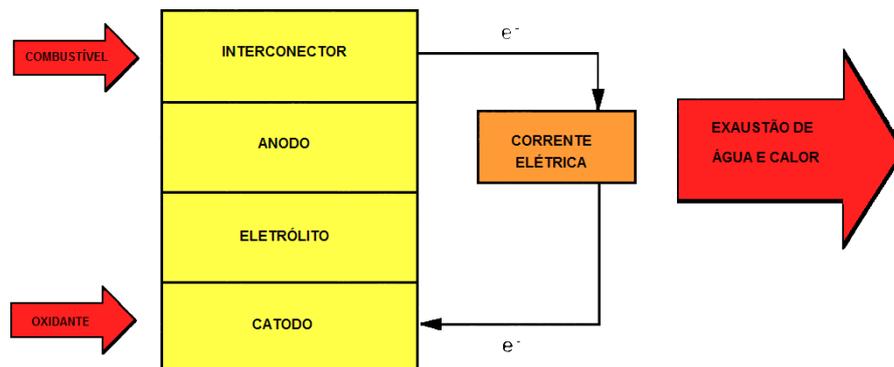


Figura 2.2 – Componentes básicos de uma Pilha a Combustível (Minh, 1993).

Todos os componentes da PaCOS devem apresentar as seguintes características:

- Estabilidade apropriada (química, de fase, morfológica e dimensional) em ambientes redutores e/ou oxidantes;
- Condutividade elétrica adequada;
- Compatibilidade com os outros componentes, como por exemplo, coeficiente de expansão térmica similar para que se possa evitar separação e trincas durante a fabricação e operação;
- Facilidade de fabricação e
- Baixo custo.

Além disso, o eletrólito e o interconector devem ser densos de forma a se evitar a mistura dos gases. Por outro lado, o anodo e o catodo devem ser porosos para permitir o transporte de gases para os sítios das reações.

## 2.4 – Eletrólito

Os eletrólitos sólidos são compostos em que ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Eles possuem aplicação em pilhas a combustível, assim como também em outros dispositivos eletroquímicos como sensores, medidores de oxigênio e baterias. (Amado, R.S. et. al., 2007; Florio, D.Z. et. al., 2004).

Os eletrólitos desempenham três funções críticas:

- Separar os reagentes;
- Impedir que passe corrente eletrônica internamente, sendo assim, forçada a fluir em um circuito externo e
- Promover a condução de portadores de cargas iônicas, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo.

De acordo com Amado e colaboradores (2007), as vantagens deste tipo de eletrólito sobre os eletrólitos líquidos, em dispositivos eletroquímicos, são:

- Longa vida útil;
- Operação em ampla faixa de temperatura, devido a sua alta estabilidade;
- Possibilidade de miniaturização; e
- Permitir a modulação de suas propriedades através de seu processamento, principalmente pela síntese química.

Existem duas classes de eletrólitos sólidos: os poliméricos e os cerâmicos. Os eletrólitos sólidos poliméricos não são usados em pilhas a combustível de temperaturas alta ou intermediária, por não serem estáveis nesta faixa de temperatura. Por sua vez, os eletrólitos sólidos cerâmicos são mais estáveis, podendo assim serem empregados em dispositivos que operam em temperaturas mais elevadas.

Neste contexto, estudos recentes têm procurado desenvolver novos materiais condutores iônicos cerâmicos que possam ser usados em temperaturas mais baixas,

sem que ocorra um aumento muito grande em sua resistência elétrica, o que poderia acarretar em um barateamento do produto final no caso das pilhas a combustível. (Amado, R.S. et. al., 2007; Florio, D.Z. et. al., 2004).

### 2.4.1 – Materiais empregados como eletrólito

No que se refere à escolha do material, a condutividade elétrica de eletrólitos para utilização em pilhas a combustível de óxido sólido deve ser exclusivamente iônica, sendo o portador de carga um íon associado com o oxidante (O<sub>2</sub>) ou com o combustível (H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos, etc). Portanto, as opções se reduzem principalmente a eletrólitos sólidos condutores de íons O<sup>2-</sup> ou H<sup>+</sup>.

Durante a seleção do material a ser usado, é necessário analisar suas propriedades, como por exemplo, condutividade iônica, expansão térmica compatível com a dos demais componentes da pilha, impermeabilidade a gases, compatibilidade química com os materiais de eletrodos e de interconexão e com o oxigênio e o material combustível, entre outros (Florio, D.Z. et. al., 2004).

Tabela 2.2 – Famílias mais importantes, composição e dopantes de eletrólitos usados em pilhas a combustível de óxido sólido (Amado, R.S. et. al., 2007).

Família	Composição	Dopante
ZrO <sub>2</sub>	Zr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub>	Y
CeO <sub>2</sub>	Ce <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2-x</sub>	Ga, Eu, Gd, Sm, La, Ba, Sr ou Ca
	Ce <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> Bi <sub>0,4</sub> O <sub>2,6-x</sub>	Ba, Sr ou Ca
BIMEVOX	Bi <sub>2</sub> V <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>5,5-1,5y</sub>	Co, Sb, Cu, Fe, Nb, Mn, Ba, Ca ou Ti
GLDEM	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ga <sub>1-y</sub> Mg <sub>y</sub> O <sub>3-δ</sub>	Sr e Mg
LAMOX	La <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> Mo <sub>2-y</sub> N <sub>y</sub> O <sub>9-δ</sub>	M= Sr, Ba, K, Bi ou Gd
		N= Re, W, Cr ou V

Das famílias apresentadas na tabela 2.2, a zircônia não serve como um bom eletrólito em sua forma pura, visto que sua condutividade iônica é muito baixa. No entanto, a zircônia estabilizada, sobretudo a estabilizada com ítria, é o eletrólito mais utilizado em PaCOS, pois possui um adequado nível de condutividade iônica, devido aos íons óxido, e exibe estabilidade em ambas atmosferas, oxidante e redutora, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas. À temperatura ambiente, a zircônia pura tem estrutura cristalina monoclinica, que muda para a forma tetragonal acima de 1170°C e para a estrutura cúbica acima de 2370°C. A transformação tetragonal – monoclinica é associada com um aumento do volume da estrutura cristalina (3 a 5%). (Amado, R.S. et. al., 2007).

Se comparada com a estrutura tetragonal ou monoclinica, a zircônia cúbica é preferencialmente utilizada como eletrólito em pilhas do tipo PaCOS por ter maior condutividade iônica. O uso da fase cúbica também diminui o problema da transição de fase que ocorre em materiais parcialmente estabilizados, durante a operação da pilha (Amado, R.S. et. al., 2007).

Os eletrólitos baseados em céria ( $\text{CeO}_2$ ) têm se mostrado promissores, uma vez que seu uso pode permitir uma redução da temperatura de operação da pilha, de 1000°C para temperaturas em torno de 500°C, o que proporciona maior flexibilidade na escolha de materiais para eletrodos e interconectores, o que torna possível uma diminuição no custo total das pilhas do tipo PaCOS. (Amado, R.S. et. al., 2007).

O dióxido de cério puro é um mau condutor iônico ( $\sigma_{700^\circ\text{C}}=1,9 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ ). Contudo, os valores de condutividade iônica aumentam com a substituição de  $\text{Ce}^{+4}$  por íons metálicos de menor valência, ocorrendo assim, a formação de uma solução sólida entre a céria e o dopante. A dopagem da céria com íons lantanídeos, sendo os mais empregados  $\text{Gd}^+$  (CDG) e  $\text{Sm}^{3+}$  (CDS), e com íons alcalinos terrosos,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Estas dopagens têm o objetivo de obter um material com maior condutividade iônica em temperatura mais baixa. (Amado, R.S. et. al., 2007).

Uma das dificuldades para o emprego da céria dopada, em pilhas a combustível, está relacionada à redução do íon cério do seu estado de valência (IV) para o de valência (III), na atmosfera redutora do anodo na faixa de temperatura de operação da pilha. A presença na rede cristalina de uma mistura de íons, do tipo  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , introduz no material uma apreciável condutividade eletrônica, gerando uma auto descarga elétrica que diminui a eficiência do dispositivo (Amado, R.S. et. al., 2007).

Outra opção de eletrólitos sólidos consiste na família denominada BIMEVOX, constituída por compostos derivados do  $Bi_4V_2O_{11}$  por substituição parcial do vanádio com uma variedade de metais. Estudos para estabilizar a fase gama em temperaturas mais baixas levaram à obtenção da família BIMEVOX. Nesta família a substituição parcial do  $V^{5+}$  por cátions iso ou aliovalentes leva à estabilização da estrutura gama. Tais compostos são representados pela fórmula  $Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5,5-y}$  onde  $0 \leq x \leq 1$  e Me = cátion metálico. Para esta classe de materiais, os melhores resultados de condutividade foram obtidos nas substituições com  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  (Amado, R.S. et. al., 2007).

Outras duas famílias de condutores iônicos inorgânicos vêm recebendo considerável atenção, uma delas é o GLDEM e a outra, LAMOX. A família do LAMOX é derivada da estrutura cristalina cúbica do  $\beta-La_2Mo_2O_9$  a temperaturas superiores a  $580^\circ C$ . Uma limitação para aplicações práticas desta cerâmica é a redução do Mo, que pode ser diminuída pela substituição parcial do Mo por W. Entretanto, para fins de aplicação como eletrólito sólido em pilhas a combustível, são necessários estudos que demonstrem sua viabilidade (Florio, D.Z. et. al., 2004).

## 2.5 – Eletrólito de GLDEM

O galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (GLDEM) está entre os materiais com maior potencial para aplicação como eletrólito em pilhas PaCOS por geralmente apresentar elevada condutividade iônica e coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha (Nascimento, A., Mohallen, N., 2009).

De acordo com Florio, D.Z. ET.al., (2004), admitindo que o eletrólito sólido não deve contribuir com mais de  $0,15 \text{ Ohm.cm}^2$  para a resistividade específica total por unidade de área, então para um filme de espessura igual a  $15 \mu\text{m}$ , a condutividade iônica específica associada deve ser superior a  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . Isto ocorre para a Zircônia estabilizada com Ítria a  $700^\circ\text{C}$ , enquanto que para a Céria-Gadolínia a temperatura mínima é  $500^\circ\text{C}$ , como mostrado na figura 2.3. A utilização de eletrólitos na forma de filmes com espessura ainda menor deve permitir uma redução adicional na temperatura de operação. Todavia, até o momento a tecnologia de fabricação de filmes não permite reduzir a espessura do filme impermeável do eletrólito, usando processos tecnológicos que não envolvam altos custos. O uso de um filme com menor espessura de eletrólito exige que este seja suportado por um substrato apropriado. Sendo o substrato o principal componente estrutural nessas pilhas, é necessário otimizar os requisitos quanto à resistência mecânica e permeabilidade a gases.

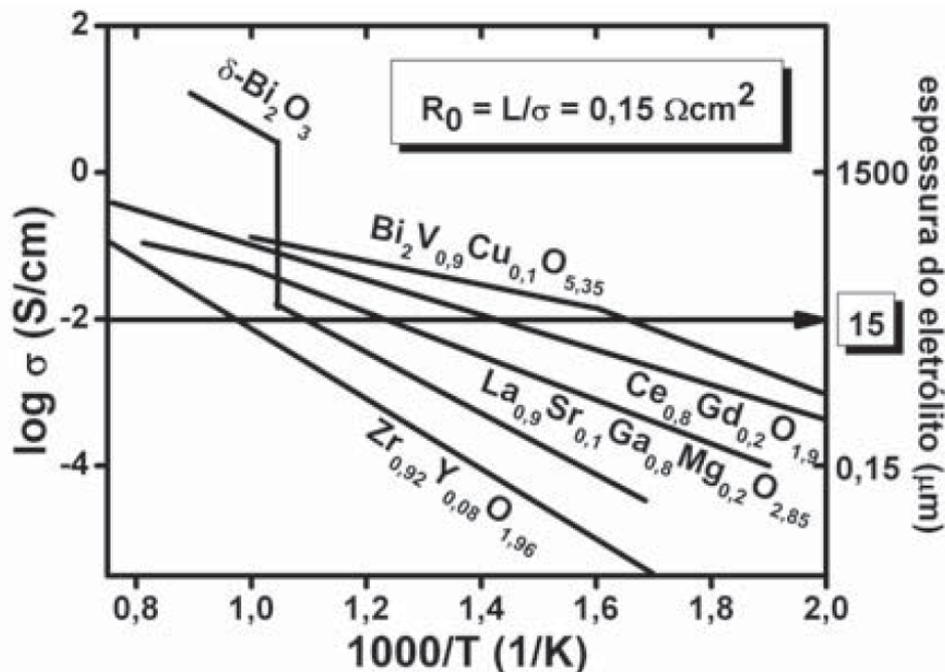


Figura 2.3 – Gráfico de Arrhenius da condutividade específica dos principais eletrólitos sólidos cerâmicos usados em PaCOS (Florio, D.Z. et. al., 2004).

A família de condutores com base no galato de lantânio ( $\text{LaGaO}_3$ ) tem sido apontada como forte candidato para material de eletrólito sólido em PaCOS (Florio, D.Z. et. al., 2004).

No galato de lantânio, o La pode ser parcialmente substituído por Sr, Ca, Ba, Sm ou Nd, do mesmo modo que o Ga pode ser substituído por Mg, In, Al ou Zn. Nos materiais onde contêm as substituições de La pelo Sr e o Ga pelo Mg (GLDEM) foi observada uma elevada condutividade iônica ( $\sim 0,17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $800^\circ\text{C}$ ) tanto em atmosfera redutora quanto oxidante, além de coeficientes de expansão térmica ( $11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) comparáveis aos de outros componentes da pilha. Entretanto, o grande problema em materiais a base de lantânio, é que são instáveis em atmosfera redutora, sendo observada a perda de Ga tanto no galato de lantânio puro quanto no dopado. A taxa da perda de Ga pode ser determinada através do volume do material e a vaporização do óxido de gálio da superfície externa do material (Florio, D.Z. et. al., 2004; Nascimento, A., Mohallen, N., 2009).

Segundo pesquisa realizada por W. Gong et. al. (2006), depois de prepararem pós de eletrólito de galato de lantânio dopado,  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  (GLDEM), para utilização em PaCOS-TI, observaram, através de medida da condutividade pelo método de quatro pontas, que a vantagem deste material é a sua estabilidade e elevada condutividade iônica de oxigênio em temperaturas mais baixas, menores do que  $800^\circ\text{C}$ , em comparação com outros eletrólitos, Céria dopada, óxido de Bismuto dopado e Zircônia dopada, como mostra a figura 2.4.

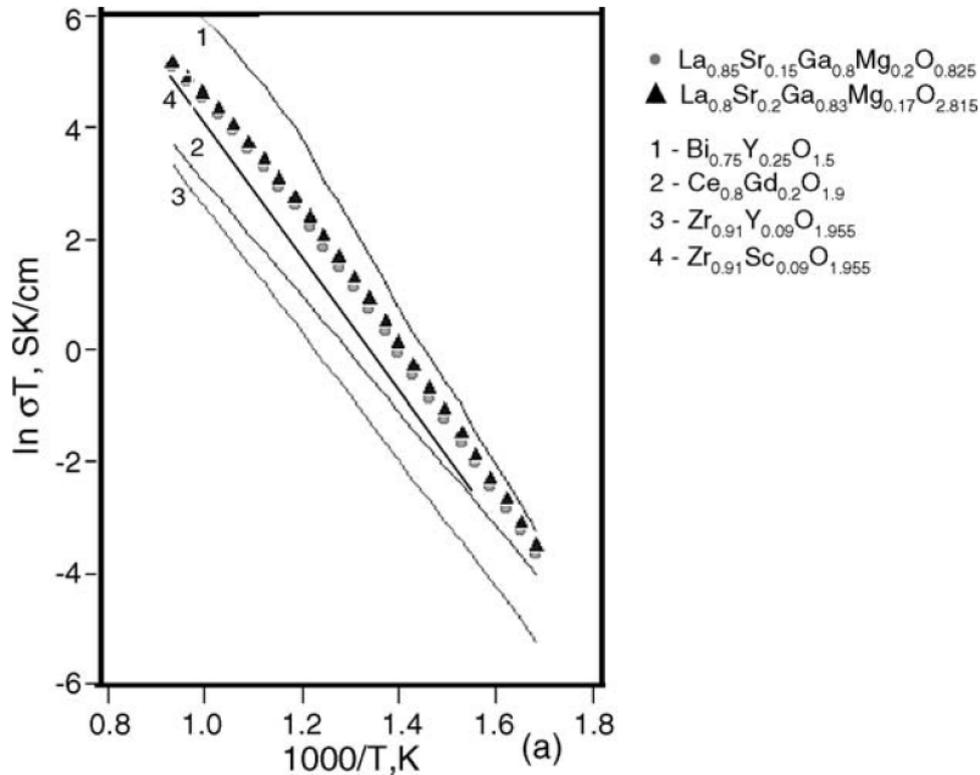


Figura 2.4 – Comparação do produto da condutividade elétrica pela temperatura ( $\sigma.T$ ) de vários eletrólitos sólidos condutores de íons (Gong, W. et.al., 2006).

Embora a zircônia dopada com escândio também tenha alta condutividade, ela começa a diminuir com o tempo de permanência da temperatura. Em termos de estabilidade química, o GLDEM é semelhante à ZEI (Gong, W. et.al., 2006). Os autores não fizeram comentários a respeito do óxido de bismuto dopado com Ítria mostrado na figura 2.4.

Kim e Yoo (2001) investigaram a estabilidade de GLDEM para pressão parcial de oxigênio no intervalo de  $0,21 \cdot 10^{-35}$  atm; condições relevantes para operação em PaCOS. Eles relataram que GLDEM é estável e tem número de transporte iônico perto da unidade ( $> 0,99$ ) nessas condições.

## 2.6 – Propriedades do GLDEM

O GLDEM apresenta estrutura cúbica perovskita deficiente de oxigênio. E na busca por novos materiais de eletrólitos, os sistemas baseados na perovskita têm sido considerados como boas opções (Florio, D.Z. et. al., 2004).

Segundo Huang, K. e colaboradores (2000), óxidos com estrutura do tipo fluorita ou perovskita deficiente de oxigênio são fundamentais, uma vez que ambas estruturas permitem a condutividade iônica de oxigênio nas temperaturas de operação ( $T_{op}$ ) desejada ( $600 < T_{op} < 800$  °C). A estrutura cúbica da perovskita ABO está ilustrada na figura 2.5. Onde B representa um cátion (menor) de metal de transição e A representa o sítio do maior cátion que pode ser um metal alcalino, alcalino terroso ou um lantanídeo.

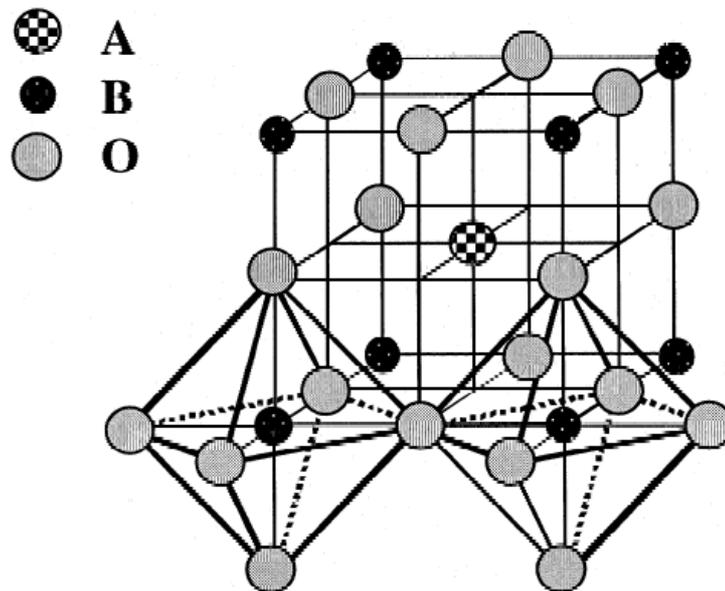


Figura 2.5 – Estrutura cristalina cúbica da perovskita (Huang, K., 2000).

A tecnologia de filmes tem sido bastante desenvolvida para a síntese de componentes de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido. Esta tecnologia, aplicada ao estudo das pilhas, permite a redução da espessura dos componentes, o que proporciona uma redução das perdas ôhmicas e por polarização, tornando possível a redução da temperatura de operação sem causar redução no desempenho do dispositivo. (Charpentier, P. et.al., 2000).

A fim de minimizar as perdas ôhmicas através do eletrólito, duas abordagens diferentes são consideradas: uma maneira é utilizar novos tipos de eletrólitos sólidos com maior condutividade iônica, como por exemplo, a céria dopada com gadolínio ou galato de lantânio, a outra maneira é reduzir a espessura do eletrólito utilizando um filme menos espesso de eletrólito suportado por um eletrodo. (Mauvya, F., et.al., 2007).

A seguir serão abordadas algumas técnicas de deposição de filmes cerâmicos.

### **2.7 – Técnicas de deposição para a produção de filmes de GLDEM**

#### **2.7.1 – Pulverização Catódica (Sputtering)**

A Pulverização Catódica ou Sputtering é um método de deposição física em fase vapor e consiste, de forma simplificada, 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, como representado na figura 2.6.

O parâmetro mais importante desta técnica é o “sputter yield” (S), 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 de trabalho;
- Temperatura de substrato; e
- Distância entre alvo e substrato.

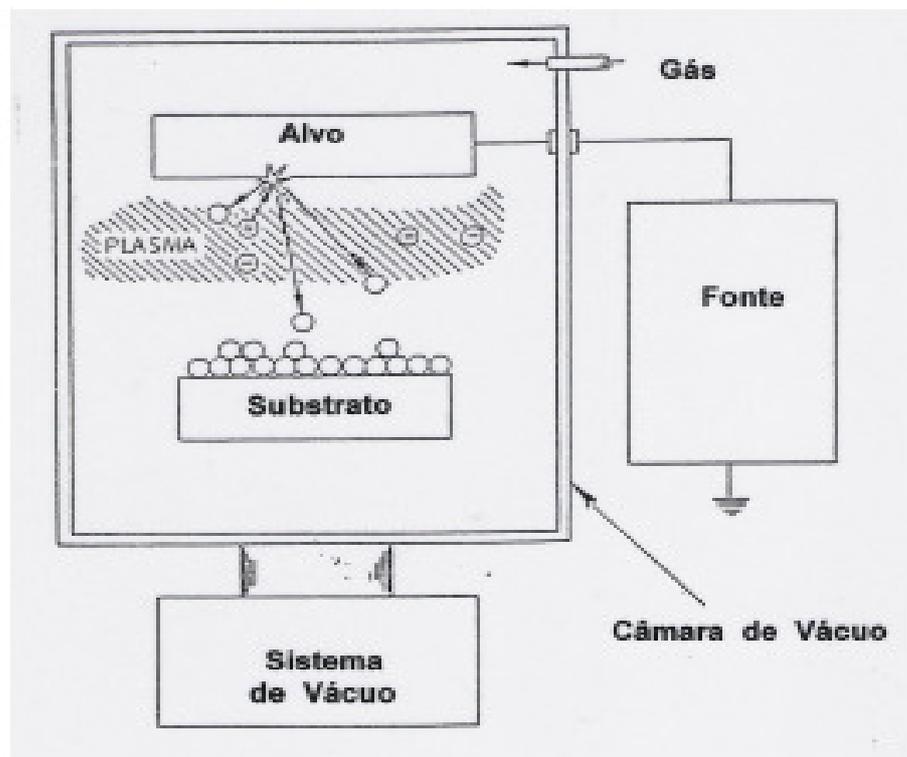


Figura 2.6 – Esquema de funcionamento do processo de pulverização catódica. Adaptado de Bunshah, (1982).

Liu, B. et.al. (2009), investigaram a microestrutura e a condutividade elétrica de filmes densos de GLDEM preparados sobre substratos porosos de Cobaltita Férrica de Bário dopados com Estrôncio (CFBE) através de pulverização catódica, ver tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição utilizados por Liu, B. et.al., (2009).

PARÂMETRO	VALOR / UNIDADE
TEMPERATURA DO SUBSTRATO	TEMPERATURA AMBIENTE (°C)
POTÊNCIA	100 W
PRESSAO DE BASE	10 <sup>-4</sup> Pa
PRESSÃO DE TRABALHO	0,6 Pa
COMPOSIÇÃO DO GAS: Ar	100%
TAXA DE DEPOSIÇÃO	20 nm.h <sup>-1</sup>

A figura 2.7 - a mostra o padrão de difração de raios X de filmes de GLDEM como depositados sobre catodo de CFBE. Nenhum pico relacionado com a fase GLDEM pode ser observado. A figura 2.7 - b apresenta o difratograma do filme de GLDEM tratado a 1000°C por 1 hora. Pode-se observar que após este tratamento térmico a fase da estrutura da perovskita do GLDEM é formada e o filme apresenta uma estrutura policristalina com tamanho de grão de 100-300 nm. Porém ocorreram algumas fases secundárias nos filmes. A figura 2.7 - c mostra o difratograma do filme de GLDEM tratado a 1200°C por 1 hora. Pode-se observar que o GLDEM e o CFBE se misturam para formar uma solução sólida com a estrutura da perovskita. Isso pode ser atribuído ao fato de que ambos pertencem à mesma estrutura e podem se misturar a uma elevada temperatura. Além disso, as fases secundárias desaparecem depois do tratamento a 1200°C (Liu, B. et.al., 2009).

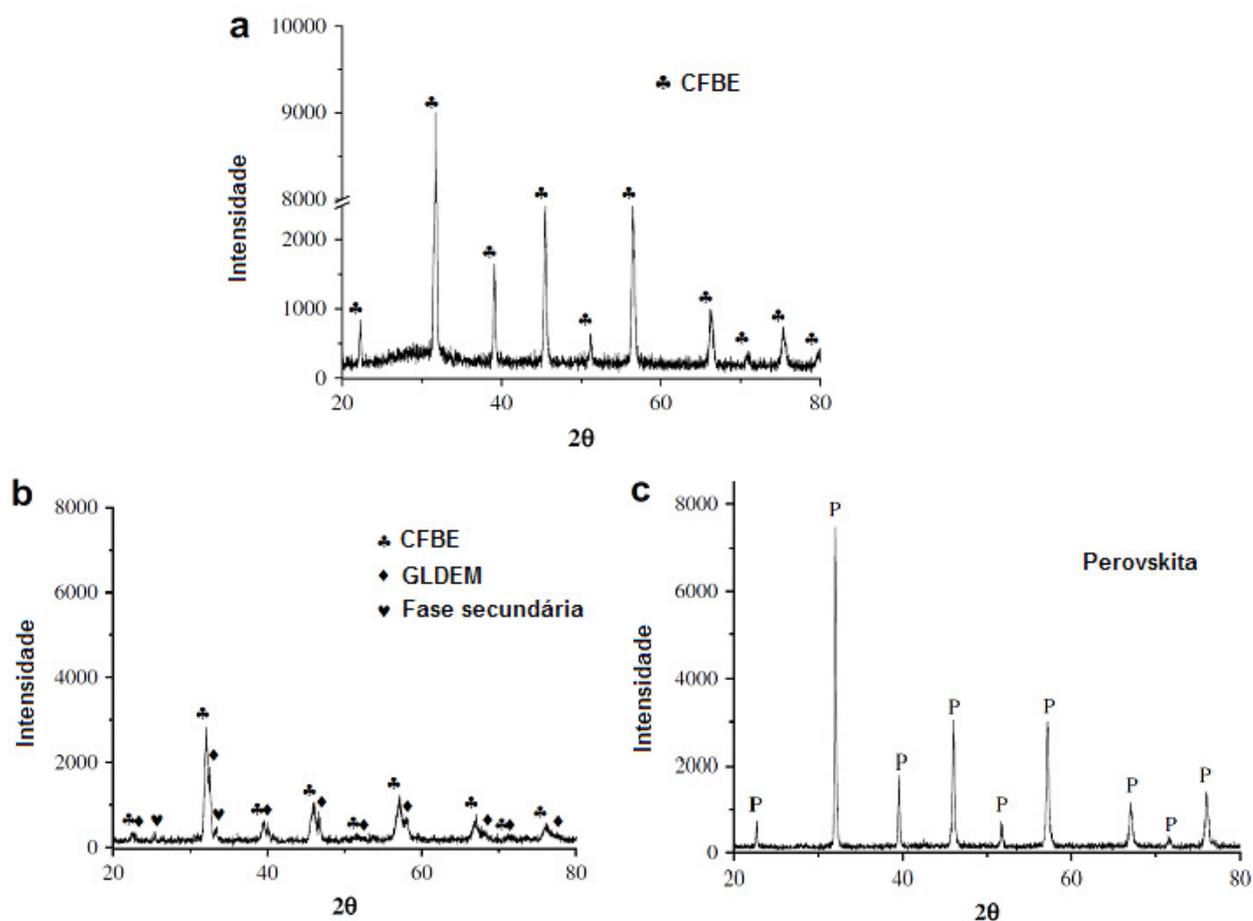


Figura 2.7 – Difratoogramas de raios X para filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica sobre substrato de CFBE a) como depositados, b) tratados a 1000°C e c) tratados a 1200°C por 1 hora. Adaptado de Liu, B. et.al., (2009).

A morfologia dos filmes de GLDEM preparados por pulverização catódica, na condição de como depositados sobre o catodo poroso de CFBE está apresentada na figura 2.8. Foram formados filmes densos e sem trincas, o que indica a boa qualidade do filme depositado (Liu, B. et.al., 2009).

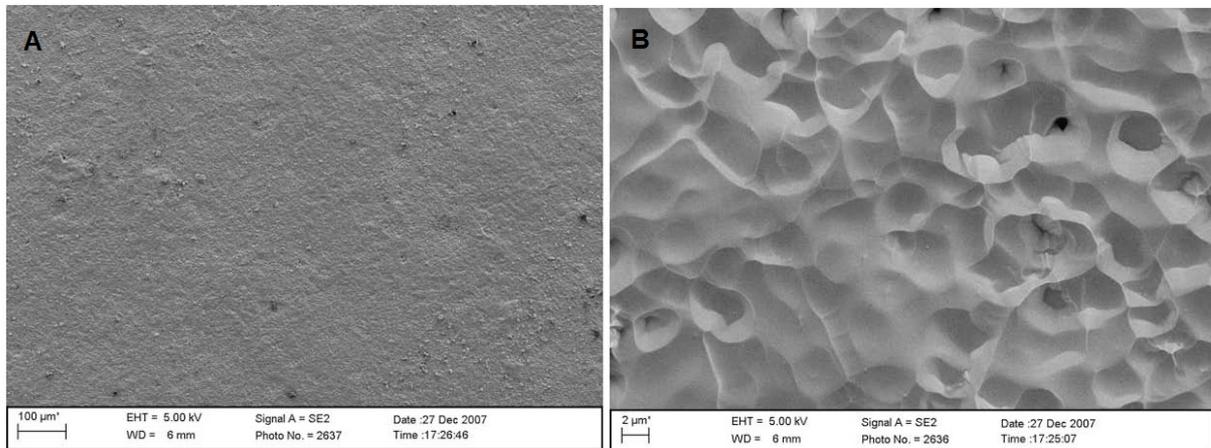


Figura 2.8 – Morfologia de filmes de GLDEM como depositados por pulverização catódica, sobre um catodo poroso de CFBE, com micrografias obtidas em dois aumentos (Liu, B. et al., 2009).

A figura 2.9 mostra a morfologia dos filmes de GLDEM tratados durante 1 hora. Após o tratamento não foram formadas trincas nos filmes, provando que o coeficiente de expansão térmica do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $11,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  entre  $30^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , combina bem com o do CFBE utilizado como substrato. (Liu, B. et.al., 2009; Xue, J. et.al., 2010).

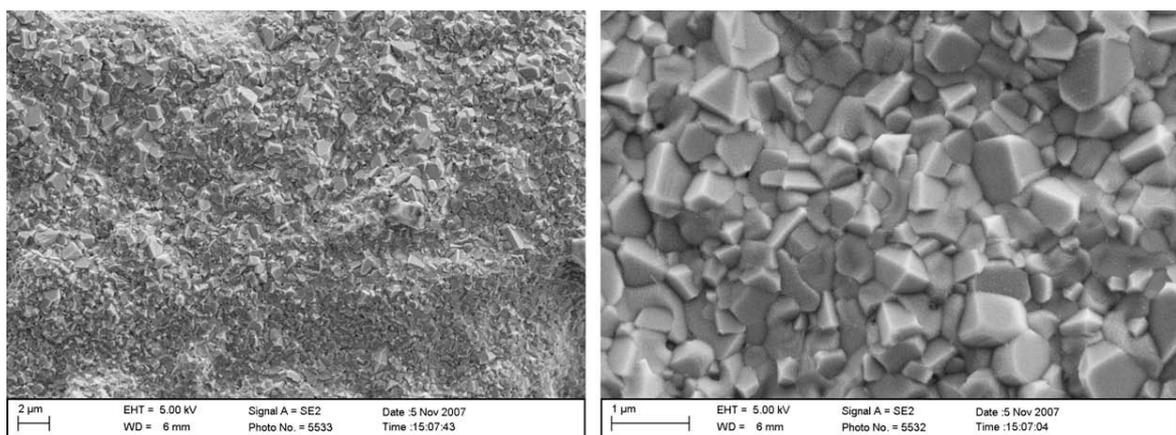


Figura 2.9 – Morfologia de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica e tratados a  $1000^\circ\text{C}$  por 1h (Liu, B. et.al., 2009).

A figura 2.10 apresenta o gráfico da condutividade elétrica em função da variação de temperatura de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica (Liu, B. et.al., 2009)

Liu, B. et.al. (2009) encontraram um valor de energia de ativação calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação da temperatura (300 – 800 °C) para filme de GLDEM igual a 0,65 eV para as medidas nas faixas de temperatura de 600 a 800 °C e de 1,01eV entre 300 e 600 °C, respectivamente.

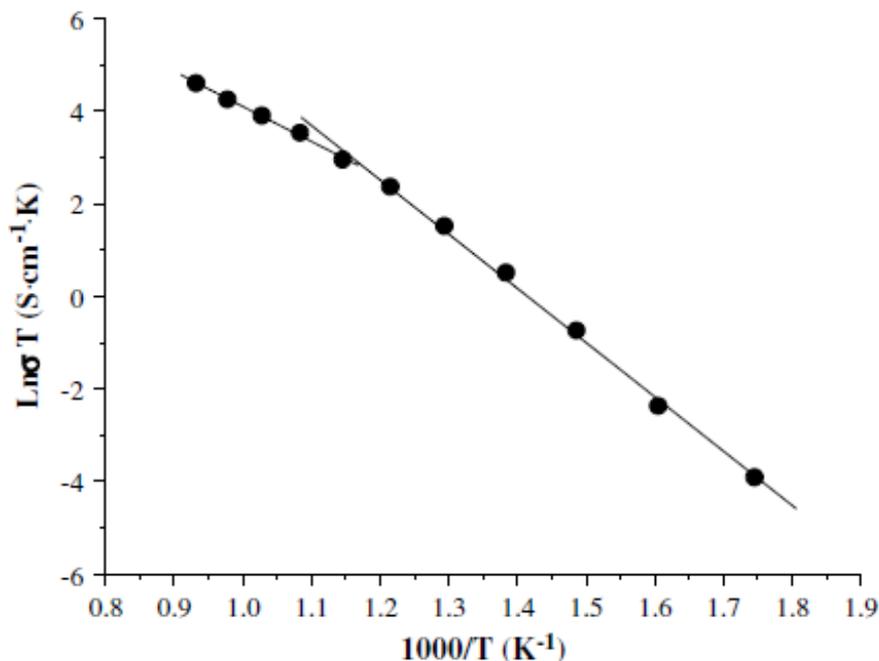


Figura 2.10 – Gráfico da condutividade elétrica em função da variação da temperatura de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica (Liu, B. et.al., 2009).

Apesar dos autores concluírem que a análise microestrutural indica que os filmes de GLDEM depositados sobre catodo de CFBE pela técnica de pulverização catódica são adequados a PaCOS-TI, a taxa de deposição utilizada no artigo pode inviabilizar sua aplicação prática, pois seria preciso vários dias para resultar em um filme com espessura necessária para aplicação em PaCOS. Além disso, para a eliminação de fase secundária foi necessário utilizar uma temperatura de tratamento térmico de 1200°C, que é bastante elevada.

Sun, H. et.al. (2012), também investigaram filmes de GLDEM preparados através da Pulverização Catódica, porém, sobre anodo poroso de Cromita de Lantânio dopada com Estrôncio e Manganês (CLDEM). Neste trabalho foi analisada a influência da temperatura do substrato, da potência e da pressão de trabalho sobre as propriedades morfológicas de filmes de GLDEM, ver tabelas 2.4 - 6.

Tabela 2.4 – Parâmetros utilizados por Sun, H. et.al., (2012) para analisar a influência da temperatura do substrato em filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.

PARÂMETRO	VALOR/ UNIDADE		
	a	b	c
TEMPERATURA DO SUBSTRATO	100 °C	200 °C	300 °C
POTÊNCIA	2.6 Wcm <sup>-2</sup>	2.6 Wcm <sup>-2</sup>	2.6 Wcm <sup>-2</sup>
PRESSÃO DE TRABALHO	5 Pa	5 Pa	5 Pa
TEMPO DE DEPOSIÇÃO	4 h	4 h	4 h
TEMPERATURA DE TRATAMENTO	1000 °C	1000 °C	1000 °C

Tabela 2.5 – Parâmetros utilizados por Sun, H. et.al., (2012) para analisar a influência da potência em filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.

PARÂMETRO	VALOR/ UNIDADE		
	a	b	c
POTÊNCIA	2.6 Wcm <sup>-2</sup>	5.2 Wcm <sup>-2</sup>	7.8 Wcm <sup>-2</sup>
TEMPERATURA DO SUBSTRATO	300 °C	300 °C	300 °C
PRESSÃO DE TRABALHO	5 Pa	5 Pa	5 Pa
TEMPO DE DEPOSIÇÃO	4 h	4 h	4 h
TEMPERATURA DE TRATAMENTO	1000 °C	1000 °C	1000 °C

Tabela 2.6 – Parâmetros utilizados por Sun, H. et.al., (2012) para analisar a influência da pressão de trabalho em filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.

PARÂMETRO	VALOR/ UNIDADE		
	a	b	c
PRESSÃO DE TRABALHO	8 Pa	5 Pa	2 Pa
POTÊNCIA	7.8 Wcm <sup>-2</sup>	7.8 Wcm <sup>-2</sup>	7.8 Wcm <sup>-2</sup>
TEMPERATURA DO SUBSTRATO	300 °C	300 °C	300 °C
TEMPO DE DEPOSIÇÃO	12 h	12 h	12 h
TEMPERATURA DE TRATAMENTO	1000 °C	1000 °C	1000 °C

Sun, H. et.al. (2012) encontraram um valor de energia de ativação igual a 0,6626 eV calculado a partir da inclinação da reta de condutividade em função da variação da temperatura (650 – 800 °C) para filme de GLDEM. A figura 2.11 apresenta o gráfico da condutividade elétrica em função da variação de temperatura de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica (Sun, H. et.al., 2012).

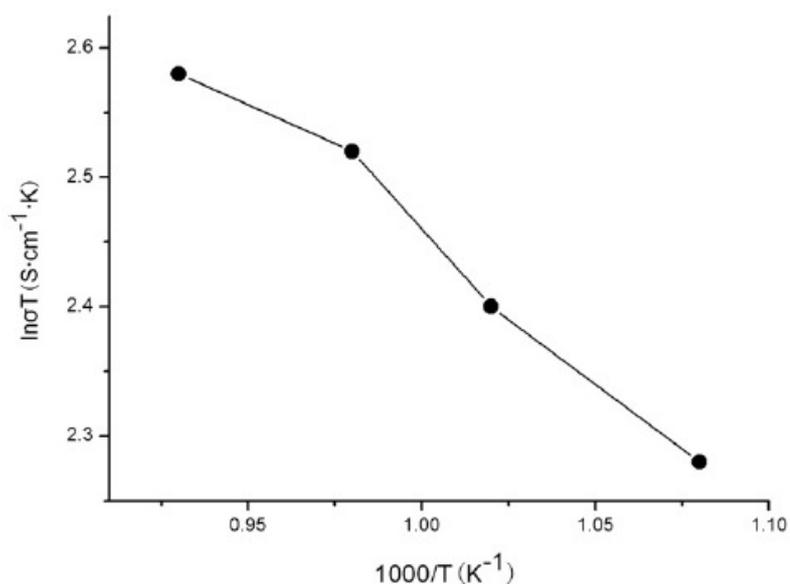


Figura 2.11 – Gráfico da condutividade elétrica em função da variação da temperatura de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica (Sun, H. et.al., 2012).

A figura 2.12 mostra a morfologia dos filmes de GLDEM depositados a 100, 200 e 300 °C respectivamente durante 4 horas e tratados a 1000 °C por 2 horas. Pode-se observar que as camadas de transição entre os filmes e substratos tendem a aumentar com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo, o filme depositado a 300 °C apresentou melhor aderência em comparação com os filmes depositados a 100 e 200 °C (Sun, H. et.al., 2012).

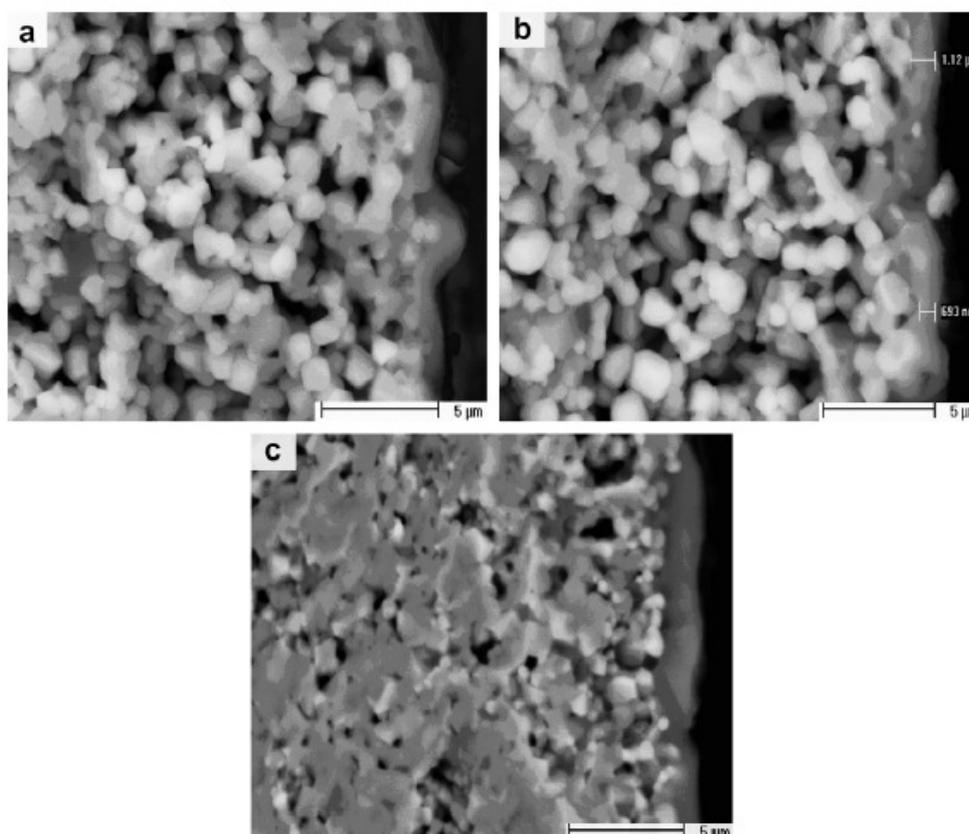


Figura 2.12 – Micrografias obtidas por MEV da secção transversal de filmes de GLDEM depositados a a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C, por pulverização catódica (Sun, H. et.al., 2012).

A figura 2.13 mostra a morfologia dos filmes de GLDEM depositados em diferentes potências: a) 2.6 Wcm<sup>-2</sup> por 4 horas, b) 5 Wcm<sup>-2</sup> por 4 horas e c) 7.8Wcm<sup>-2</sup> por 12 horas. Pode ser observado que o filme com melhor qualidade foi o que utilizou a potência de 7.8 Wcm<sup>-2</sup>, isto, ocorre devido ao aumento da energia cinética de partícula com o aumento da potência (Sun, H. et.al., 2012).

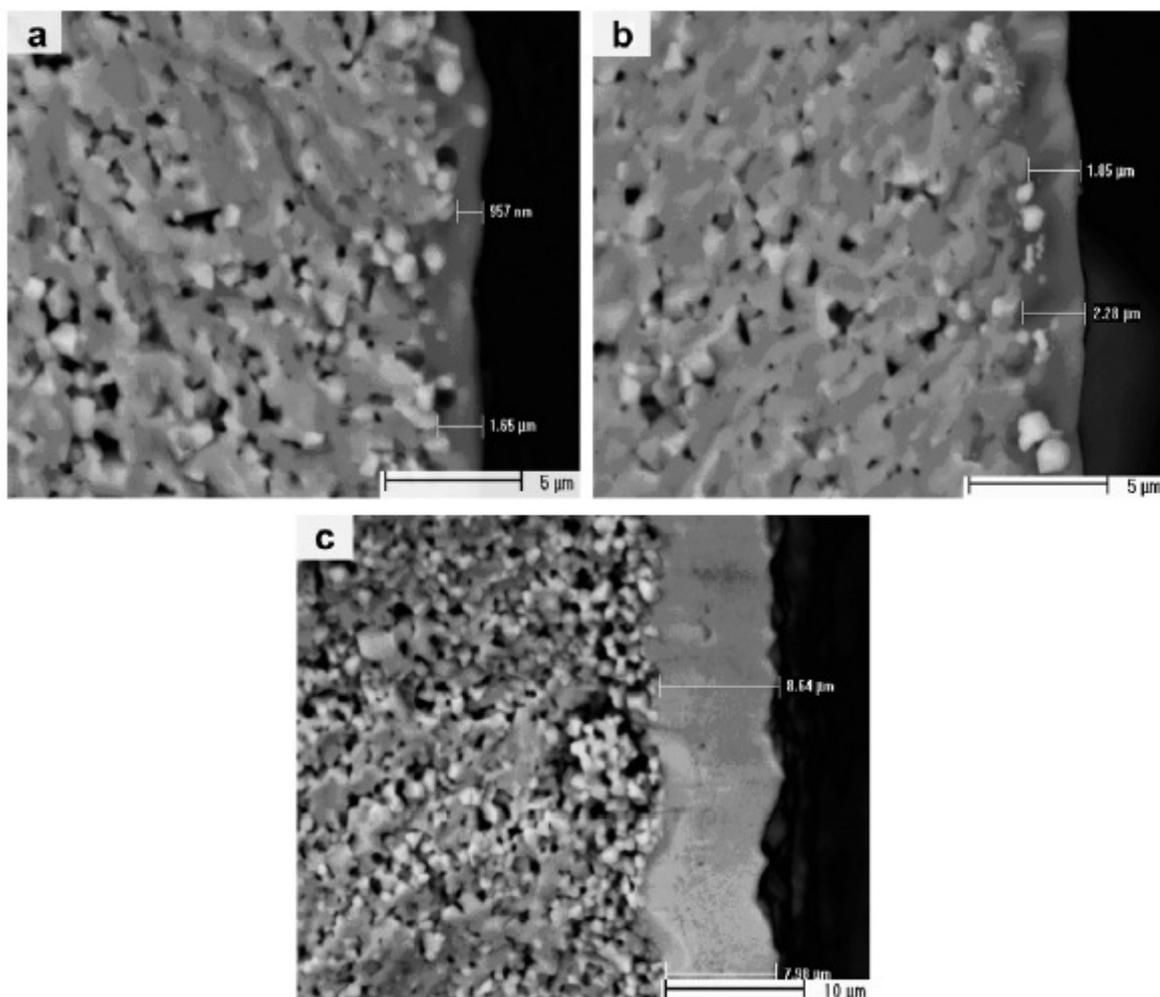


Figura 2.13 – Micrografias obtidas por MEV da secção transversal de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica com diferentes potências: a)  $2.6 \text{ Wcm}^{-2}$ , b)  $5 \text{ Wcm}^{-2}$  e c)  $7.8 \text{ Wcm}^{-2}$  (Sun, H. et.al., 2012).

A figura 2.14 mostra a morfologia dos filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica durante 12 horas sob diferentes pressões de trabalho. Pode se observar que o filme apresentado na figura 2.14 - a, com pressão de 8 Pa, está mais aderente que os das figuras 2.14 - b e c, com pressão de trabalho de 5 e 2 Pa respectivamente. Isto indica, que o aumento da pressão de trabalho interfere na aderência do filme (Sun, H. et.al., 2012).

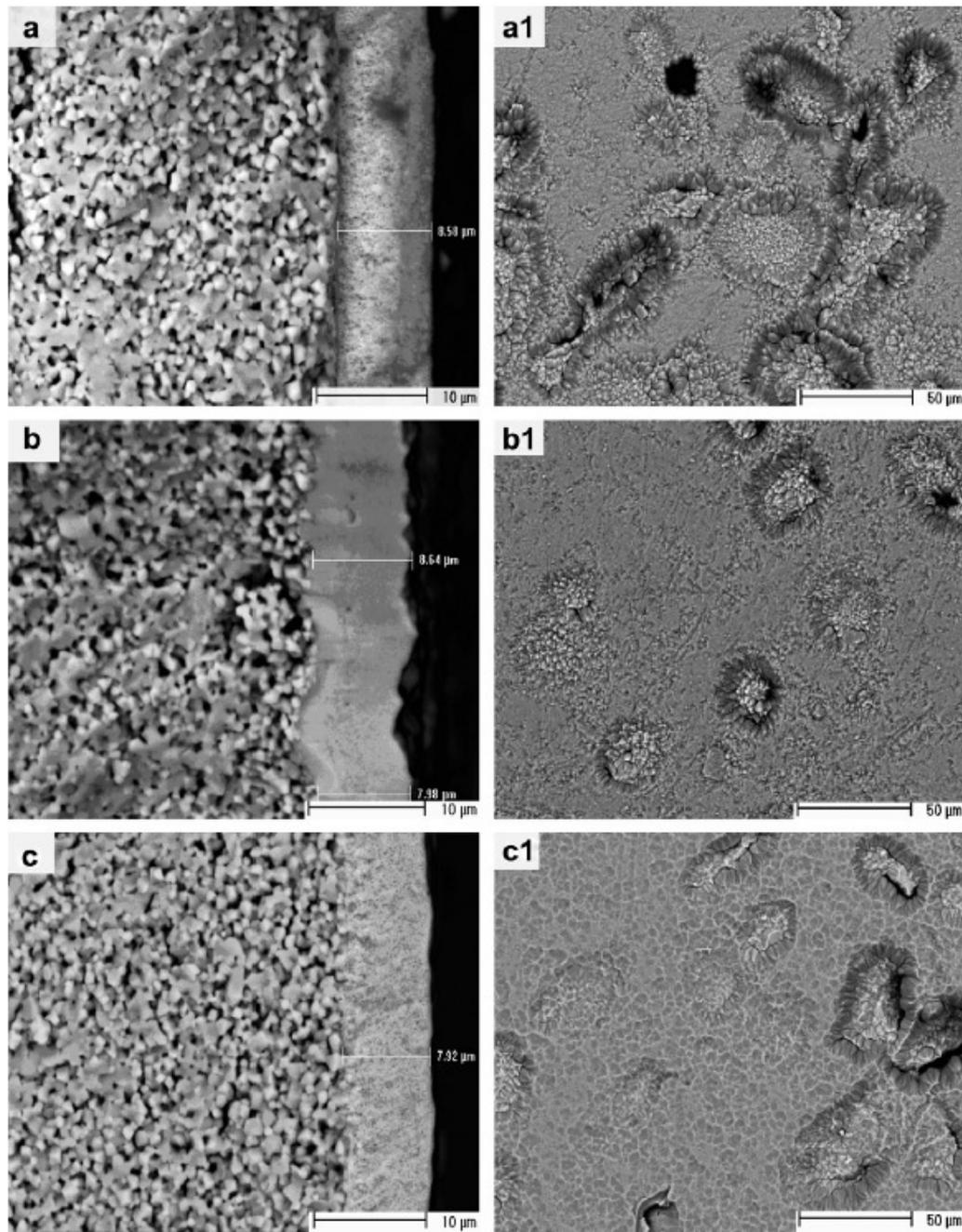


Figura 2.14 – Micrografias obtidas por MEV da secção transversal de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica com diferentes pressões de trabalho: a) 8 Pa, b) 5 Pa e c) 2 Pa. E vista de topo com as pressões de trabalho: a1) 8 Pa, b1) 5 Pa e c1) 2 Pa (Sun, H. et.al., 2012).

Sun, H. e colaboradores (2012) verificaram através da caracterização estrutural realizada por difração de raios X (DRX), que foi formada a estrutura da Perovskita, ou seja, os filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica sobre anodo poroso de Cromita de Lantânio dopada com Estrôncio e Manganês (CLDEM) apresentaram a intensidade dos picos característicos das fases dos elementos pertencentes aos filmes de GLDEM, como mostra a figura 2.15.

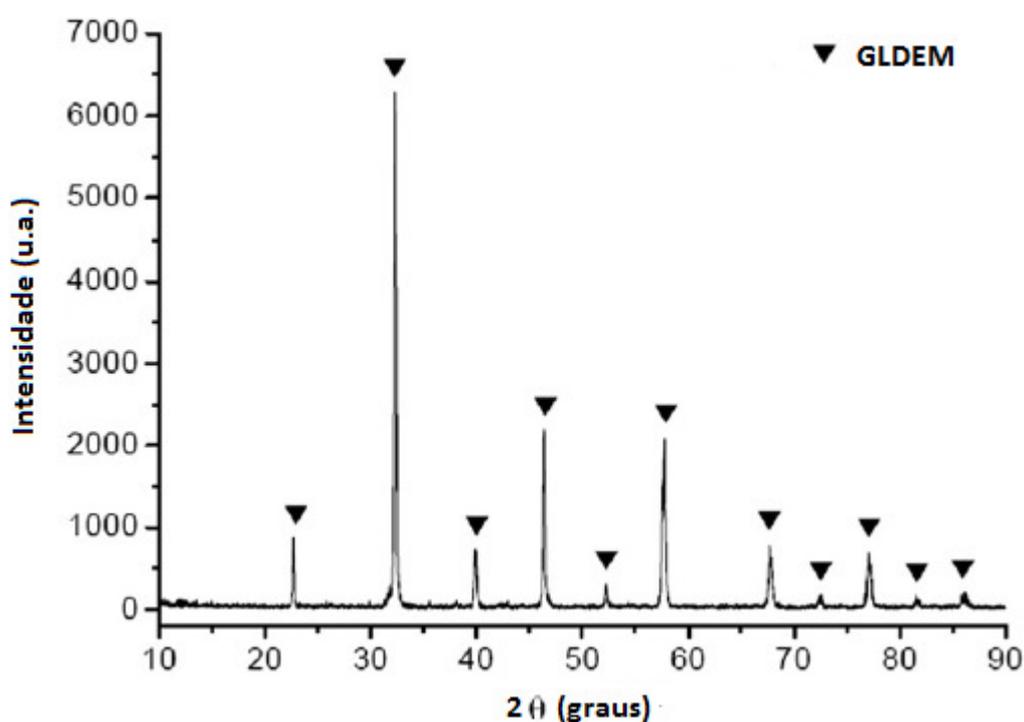


Figura 2.15 – Difratograma de raios X de filme de GLDEM depositado por pulverização catódica a 300 °C, potência de 7.8 Wcm<sup>-2</sup> e pressão de trabalho de 5 Pa (Sun, H. et.al., 2012).

Apesar dos autores concluírem que a técnica de deposição por pulverização catódica é adequada para fabricação de filmes para utilização em Pilhas a Combustíveis de Óxido Sólido em Temperaturas Intermediárias (PaCOS-TI), foram utilizadas no trabalho de Sun, H. e colaboradores, temperaturas de tratamento de 1000 e 1200 °C, sendo estas muito elevadas.

### 2.7.2 – Deposição por Laser Pulsado (DLP)

A técnica de deposição por laser pulsado (DLP), também conhecida por ablação a laser, consiste em um método de deposição de filmes em que um feixe de laser pulsado, normalmente no comprimento de onda UV, é empregado sobre o alvo desejado, sob uma atmosfera de vácuo. (Beckel, D. et.al., 2007), ver figura 2.16.

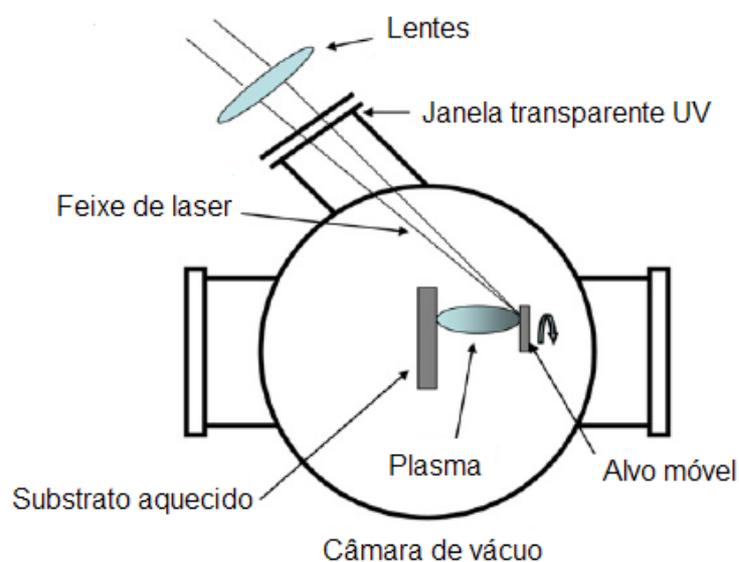


Figura 2.16 – Esquema de representação de um sistema de deposição por DLP genérico. (Beckel, D. et.al., 2007).

Uma vantagem desta técnica é a possibilidade de transferir para o filme a estequiometria do alvo. Isto ocorre precisamente para muitos óxidos, no entanto, para óxidos que envolvem 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 em um suporte rotativo no interior da câmara de deposição, podendo ser utilizados diferentes alvos. (Beckel, D. et.al., 2007).

No entanto, segundo Beckel, D. e colaboradores (2007), a deposição por laser pulsado apresenta os seguintes problemas:

- Dificuldade para conseguir o recobrimento uniforme de grandes áreas;
- O recobrimento de degraus presentes em alguns dispositivos é um grande problema e
- Filmes obtidos apresentam particulados (macropartículas) provenientes dos alvos.

Kanazawa, S. e seus colaboradores (2003) utilizaram a técnica de deposição por laser pulsado para obtenção de filmes de GLDEM. As condições para deposição dos filmes de GLDEM são apresentadas na tabela 2.7:

Tabela 2.7 – Parâmetros de deposição utilizados por Kanazawa, S. et.al. (2003) para filmes de GLDEM depositados por DLP.

PARÂMETROS	VALORES
Laser	KrF excimer laser, 248nm, com largura de pulso de 30 ns
Densidade de energia	~3 J/cm <sup>2</sup>
Repetição da rotação	20 Hz
Quantidade de vezes que o laser incide sobre o alvo	72 X 10 <sup>3</sup> – 1080 X 10 <sup>3</sup>
Alvo	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Ga <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> O <sub>3,2</sub> La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,1</sub> Ga <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> O <sub>3,2</sub>
Substrato	NiO
Pressão de base	< 4,0 X 10 <sup>-4</sup> Pa
Pressão de gás	3 Pa (100% Argônio)
Temperatura do substrato	Temperatura ambiente (sem aquecimento do substrato)
Tratamento	1000 °C por 6 horas

Os filmes como depositados apresentaram estrutura amorfa. No entanto, os filmes de GLDEM depositados em NiO e tratados a 1000°C por 6 horas apresentaram estrutura básica do LaGaO<sub>3</sub>, encontrado no padrão PDF#24-1102, como mostrado na figura 2.17.

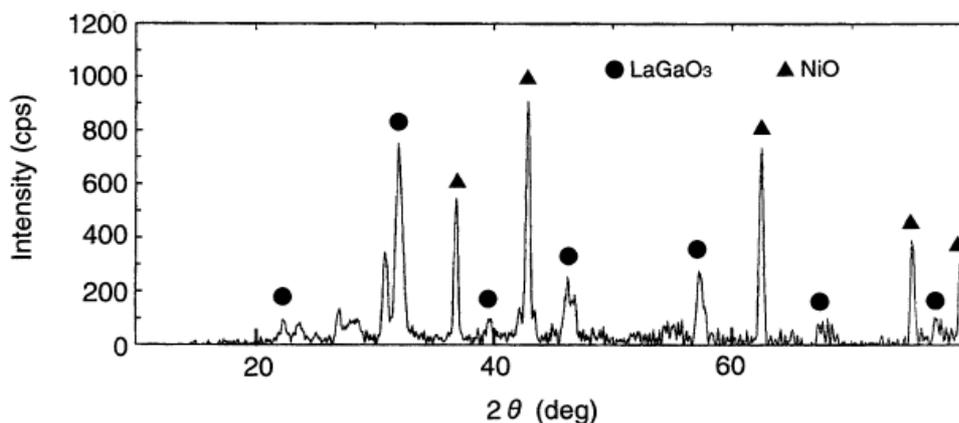


Figura 2.17 – Difratoograma de raios X dos filmes de GLDEM depositados por DLP após tratamento térmico. (Kanazawa, S. et.al., 2003).

As figuras 2.18 e 2.19 mostram imagens dos filmes de GLDEM depositados em substratos de NiO, feitas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

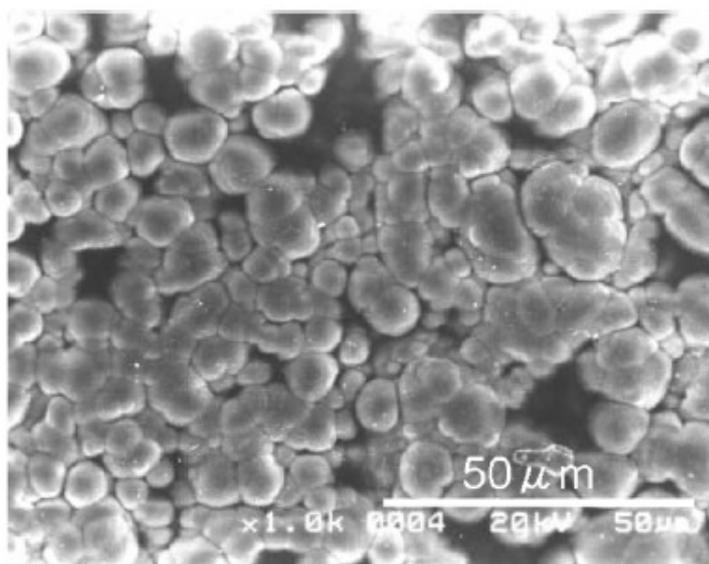


Figura 2.18 – Micrografia obtida por MEV de filme de GLDEM depositado por DLP sobre substrato de NiO, com bombardeio de  $72 \times 10^3$  vezes do laser sobre o alvo La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (Kanazawa, S. et.al., 2003).

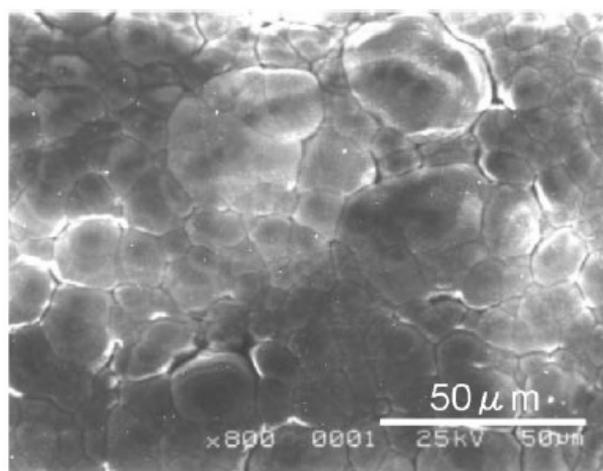


Figura 2.19 – Micrografia obtida por MEV de filme de GLDEM depositado por DLP sobre substrato de NiO, com bombardeio de  $1080 \times 10^3$  vezes do laser sobre o alvo  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . (Kanazawa, S. et.al., 2003).

Os filmes mostrados nas figuras 2.18 e 2.19 foram tratados a  $1000^\circ\text{C}$  por 6 horas. Na Figura 2.16 pode-se observar que o filme é composto de grãos cujo tamanho médio é inferior a  $10 \mu\text{m}$ . Embora essas partículas estejam bem juntas, foram encontradas partes vazias e a espessura do filme após o tratamento foi de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  (incidindo  $72 \times 10^3$  sobre o alvo). (Kanazawa, S. et.al., 2003).

O aumento na densidade do filme pela quantidade de vezes que o laser incide sobre o alvo,  $1080 \times 10^3$  vezes, contribuiu para a formação de filme de GLDEM uniforme e denso, como mostrado na figura 2.19. Neste caso, o tamanho dos grãos do filme após tratamento foi de aproximadamente  $45 \mu\text{m}$ . Sendo assim, o tamanho dos grãos são maiores do que os mostrados na figura 2.18. Isto foi confirmado usando filme espesso para haver estanqueidade, o que é importante para sua aplicação prática em PaCOS (Kanazawa, S. et.al., 2003).

### 2.7.3 – Deposição Eletroforética (DEF)

A deposição eletroforética (DEF) possui uma gama de aplicações no processamento de materiais cerâmicos avançados e revestimentos. Esta técnica é conhecida por sua versatilidade na obtenção de corpos cerâmicos e na produção de corpos laminados baseados em compósitos cerâmicos (Gelfuso, M.V., et.al., 2003), ver figura 2.20.

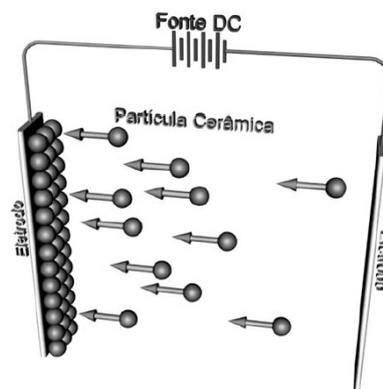


Figura 2.20 – Representação esquemática de um sistema de deposição por DEF. (Gelfuso, M.V., et.al., 2003).

Em particular, apesar de ser um método caracterizado pelo movimento de partículas cerâmicas eletricamente carregadas em meio líquido, o DEF oferece fácil controle de espessura e morfologia do filme depositado através do simples ajuste do tempo de deposição e potencial aplicado. (Gelfuso, M.V., et.al., 2003; Besra, L., et.al., 2007).

Durante o processo, as partículas se movem entre os eletrodos sob a influência de um campo elétrico, depositando na superfície de um deles, ou seja, se a partícula tem carga superficial positiva, depositará no anodo. O carregamento elétrico das partículas pode ocorrer pela adsorção seletiva de íons ou componentes iônicos na superfície da partícula sólida, criando uma dupla camada elétrica que pode manter as partículas defloculadas (Gelfuso, M.V., et.al., 2003; Besra, L., et.al., 2007).

Sora, I.N. e colaboradores (2006), depositaram filmes de GLDEM em substratos de platina (Pt) e MLE pelo método de deposição eletroforética. A DEF foi realizada sobre uma aplicação constante de potencial (70V), mudando o tempo de deposição entre 45 e 90 s. Os melhores resultados mostraram filmes homogêneos e sem trincas e foram obtidos na deposição com distância de 1 cm entre os eletrodos e tempo de deposição de 1 min. Os filmes foram tratados na faixa de 1300 – 1480°C com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, tempo de permanência de aquecimento de 3 horas e taxa de resfriamento de 5°C/min. O perfil de aquecimento foi essencial para evitar o descolamento do filme do substrato de Pt.

Análise feita por difração de raios X (DRX) mostrou a presença de estrutura perovskita nos filmes de GLDEM depositados por DEF. A figura 2.21 mostra a análise de DRX dos pós e dos filmes de GLDEM tratados termicamente com a presença da estrutura perovskita no composto  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ ; mostra também uma pequena quantidade do tipo melilita no composto  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  (Sora, I.N., et.al., 2006).

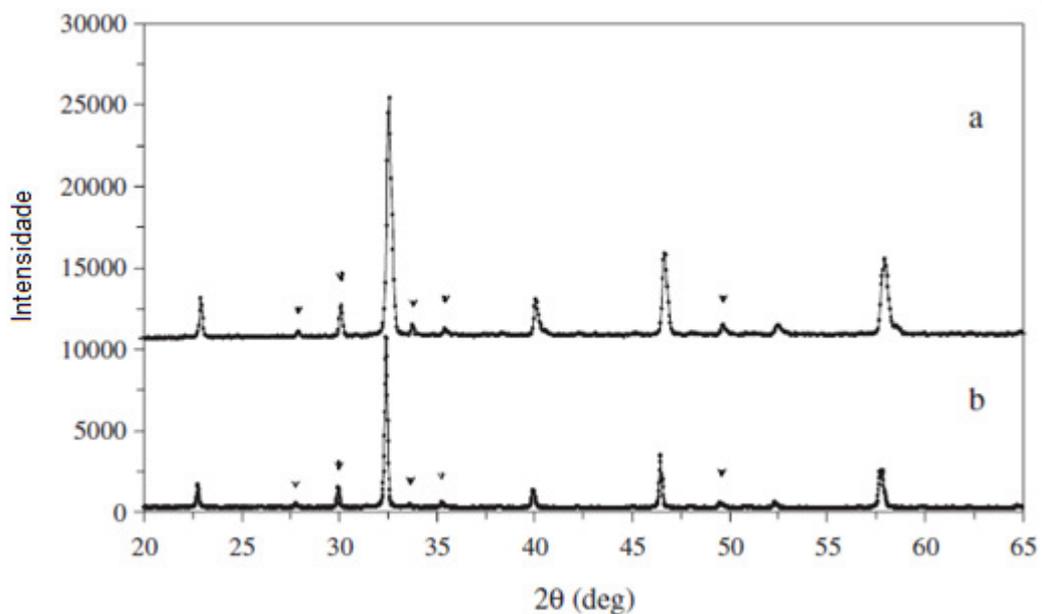


Figura 2.21 – Difratogramas de raios-X de (a) filme de GLDEM depositado por DEF em substrato de Pt tratado a 1300°C e (b) pó de GLDEM tratado a 1480°C (Sora, I.N., et.al., 2006).

As imagens feitas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma boa aderência da camada de filme de GLDEM sobre o substrato de Pt. Nas figuras 2.22 e 2.23 são apresentadas micrografias feitas por MEV do filme de GLDEM depositado sobre substrato de Pt e tratado termicamente a 1300°C:

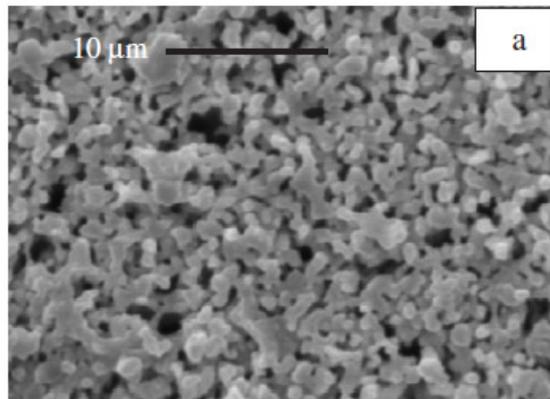


Figura 2.22 – Microscopia obtida por MEV da superfície do filme de GLDEM depositado por DEF (Sora, I.N., et.al., 2006).

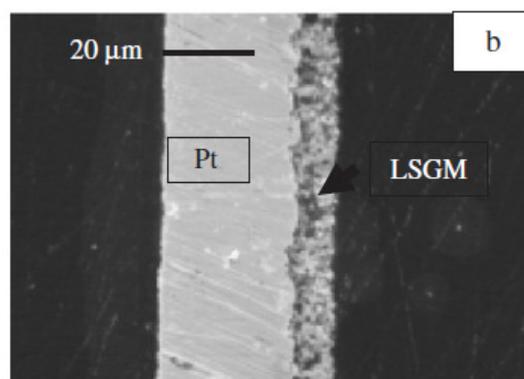


Figura 2.23 – Microscopia obtida por MEV da secção transversal do filme de GLDEM depositado por DEF sobre substrato de Pt (Sora, I.N., et.al., 2006).

Depois de tratados a 1300°C, os filmes não foram totalmente densos e os filmes tratados a 1480°C revelaram significativa microporosidade. A espessura dos filmes ficaram na faixa de 10 – 20 μm e o tamanho médio dos grãos do filme de GLDEM tratado a 1300°C foi de aproximadamente 1 μm, uma ordem de grandeza menor do que no filme tratado a 1480°C (25 μm) (Sora, I.N., et.al., 2006).

Apesar da técnica DEF apresentar baixo custo e impacto ambiental, no estudo realizado por Sora, I.N. e colaboradores (2006), os filmes de GLDEM depositados por DEF sobre substratos de Platina e MLE apresentaram microporosidade, o que inviabiliza sua aplicação como eletrólito em PaCOS.

### 2.7.4 – Deposição por Spray Eletrostático (DSE)

Na deposição por Spray Eletrostático (DSE) uma voltagem é aplicada através do tubo metálico capilar por onde a solução precursora é alimentada. O campo elétrico aplicado carrega a superfície causando uma pressão eletrostática exterior à solução. Esta pressão é diretamente oposta à pressão interna do tubo capilar, a qual é causada pela tensão superficial do líquido, acarretando na atomização da solução precursora. Assim, a solução precursora pode ser atomizada de diversas maneiras, dependendo da voltagem aplicada, da taxa de fluxo da solução e das propriedades físicas do líquido (Taniguchi, I. et.al., 2003).

A figura 2.24 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado por Taniguchi, I. e seus colaboradores (2003) e a descrição de cada componente. O esquema consiste em uma unidade de spray eletrostático, uma unidade de alimentação do precursor líquido e uma unidade de controle da temperatura. A unidade de spray eletrostático é formada por um suprimento de energia de alta tensão DC (3), um bico de aço inoxidável (2) e um porta substrato aterrado e aquecido. O alimentador da solução precursora consiste em um tubo flexível e uma bomba em forma de seringa (1). A unidade de controle de temperatura inclui um elemento de aquecimento (5) e um controlador de temperatura. (Taniguchi, I. et.al., 2003).

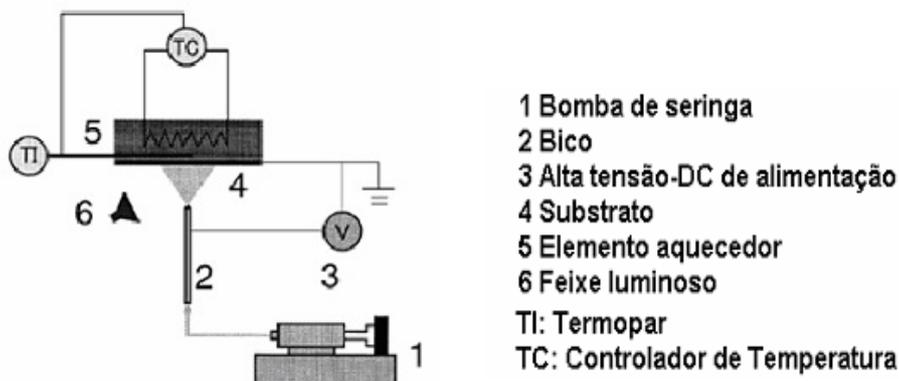


Figura 2.24 – Esquema de um sistema de deposição por DSE. Adaptado de Taniguchi, I. et.al., (2003).

Uma alta tensão positiva é aplicada no bico de aço inoxidável no qual gotículas carregadas positivamente são geradas e direcionadas ao substrato aterrado. A evaporação do solvente, cristalização, secagem, e decomposição térmica do soluto acontecem no substrato ou próximo a ele (Taniguchi, I. et.al., 2003).

A alta tensão positiva aplicada ao bico variou entre 4,1 e 5,2 kV. A distância entre a ponta do bico e o substrato foi de 15 mm, e a temperatura de deposição utilizada ficou na faixa de 260 a 350°C (Taniguchi, I. et.al., 2003).

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura de substrato na cristalinidade, alguns filmes depositados a 350°C foram tratados termicamente em ar por 2h a 600°C, 900°C e 1000°C (Taniguchi, I. et.al., 2003).

A figura 2.25 apresenta os difratogramas de filmes de GLDEM depositados sobre substratos de aço inox 316 a 350°C por 1 hora e tratados a várias temperaturas. Pode-se observar a partir dos padrões de DRX que o filme depositado a 350°C é amorfo, enquanto que os filmes tratados a 900 e 1000°C apresentam a fase perovskita (Taniguchi, I. et.al., 2003).

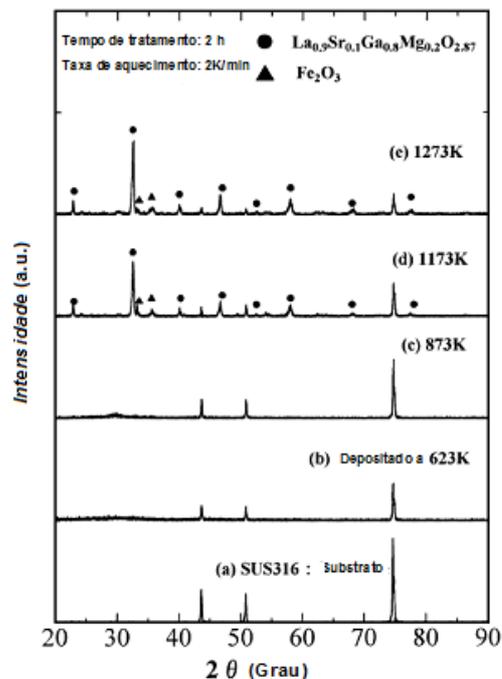


Figura 2.25 – Difratogramas de raios X de filmes de GLDEM depositados por DSE a 350°C e tratados a 600, 900 e 1000°C por 2 horas (Taniguchi, I. et.al., 2003).

A figura 2.26 mostra o efeito das condições do processo, tais como a temperatura de deposição e a taxa do fluxo da solução precursora, sobre a morfologia da superfície dos filmes depositados.

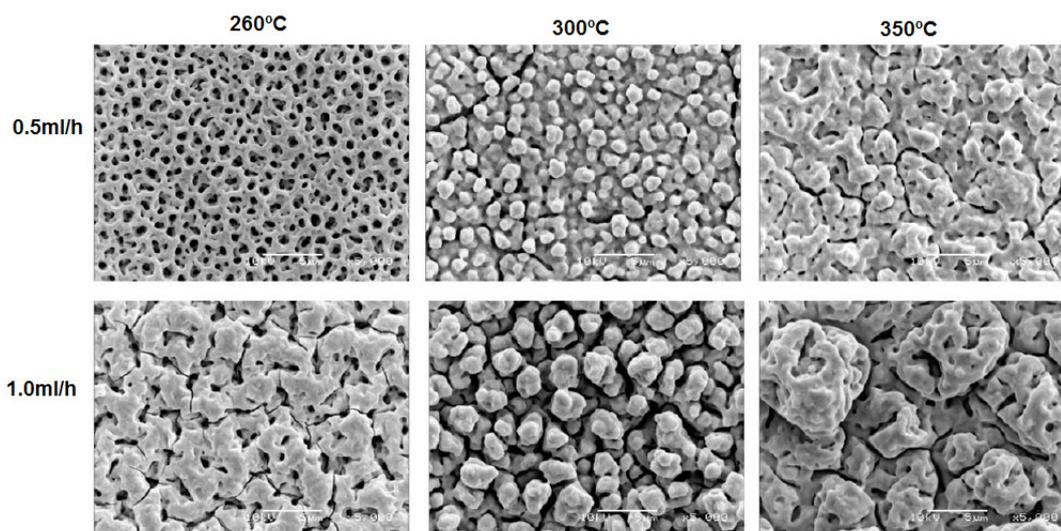


Figura 2.26 – Micrografias da superfície de filmes de GLDEM obtidas por MEV depositados por DSE sobre substrato de aço por 1 hora com temperatura de deposição de 260-350°C, taxa de fluxo da solução de 0,5-1,0ml/h e uma tensão de 4,1-4,3kV (para 0,5ml/h) e 4,9-5,2kV (para 1,0ml/h) (Taniguchi, I. et.al., 2003).

O objetivo dos autores foi demonstrar experimentalmente a viabilidade para a fabricação de filmes de GLDEM usando a técnica DSE. Contudo, foram formados filmes porosos de GLDEM, sendo assim inadequados para utilização como eletrólito em PaCOS-TI.

## 2.8 – Deposição por Spray-Pirólise

O método de deposição de filmes por Spray-Pirólise é uma variante dos processos de deposição química por vapor (CVD) e consiste em aplicar, através de um spray, uma solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc), contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido.

A atomização do precursor é alcançada por um transporte de gás pressurizado, como por exemplo, o ar. A partir do momento que o spray entra em contato com o substrato, ocorrerá a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme. (Ohring, M., 1991). A figura 2.27 demonstra um esquema simplificado desta técnica de deposição.

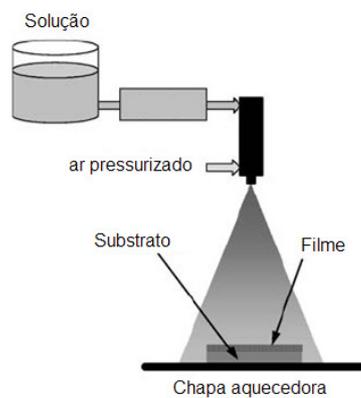


Figura 2.27 – Esquema do sistema de deposição pelo método de Spray-Pirólise (Beckel, D. et.al., 2006).

O sistema de deposição de Spray-Pirólise por gás pressurizado é um processo integrado, constituído das seguintes etapas: atomização do líquido em forma de gotas, viagem das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional. (Patil, B.B. et.al., 2007).

As características dos filmes depositados por Spray-Pirólises são altamente dependentes de alguns parâmetros, como mostrado na tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Parâmetros de deposição empregados na obtenção de filmes por Spray-Pirólise.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>
Temperatura do Substrato	°C
Concentração da solução precursora	M
Fluxo da solução	mL/min
Pressão do gás de arraste	Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	min
Distância entre o bico atomizador e o substrato	cm

Além destes parâmetros, a temperatura de tratamento térmico é um importante fator na definição da estrutura cristalina dos filmes. Os controles dos diferentes parâmetros de deposição possibilitam a obtenção de filmes com as mais diferentes e necessárias características como espessura e porosidade.

Apesar de se tratar de uma técnica simples se comparada a outras existentes na atualidade, este método apresenta certas dificuldades e tem como principal desvantagem a alta dependência do operador, pois mínimos detalhes na operação do sistema, como controle do fluxo e temperatura do substrato podem interferir fortemente nas propriedades dos filmes obtidos.

### **2.8.1 – Vantagens da deposição por Spray-Pirólise**

As principais vantagens do método de deposição por Spray-Pirólise são:

- Simplicidade;
- Versatilidade, por permitir a obtenção de diversos tipos de filmes com diferentes propriedades, variando os componentes da solução e os parâmetros de deposição;
- Baixo custo, pois não faz uso de sistema de vácuo e os gastos energéticos e com materiais são relativamente reduzidos e
- Alta eficiência.

É favorável o incentivo da obtenção de filmes de GLDEM pelo método de Spray-Pirólise pressurizado por não ter sido encontrado na literatura nenhum trabalho referente à aplicação desta técnica para obtenção deste material, além de se tratar de um método simples, versátil, de baixo custo e de alta eficiência, como destacado anteriormente.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

### 3.1 – Metodologia

Os filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio (GLDEM) foram depositados pelo método de Spray-Pirólise em substratos de aço inox do tipo 444. Os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e concentração da solução precursora foram definidos de acordo com as características requeridas dos filmes. Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram sobretudo a obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e densidade adequada características requeridas para o bom desempenho do eletrólito em pilhas PaCOS. O fluxograma da figura 3.1 mostra a seqüência da metodologia empregada para produzir os filmes de GLDEM depositados por Spray-Pirólise, bem como a metodologia empregada para realizar a caracterização elétrica, estrutural e morfológica destes filmes.

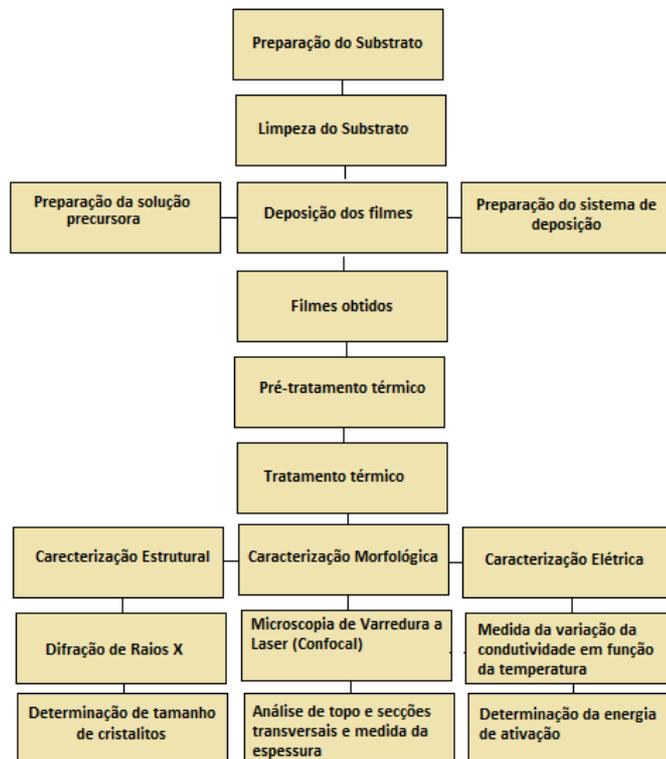


Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de GLDEM.

### 3.1.1 – Preparação e Limpeza dos Substratos

Os substratos utilizados foram de aço inox do tipo 444 devido seu coeficiente de expansão térmica ( $10 - 11,4 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ ) ser compatível com o do GLDEM ( $11,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  entre  $30\text{°C}$  e  $1000\text{°C}$ ) (Handbook Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys - ASM - Vol.1; Xue, J. et.al., 2010).

O procedimento foi iniciado pelo corte da chapa original em pequenas lâminas retangulares cujas dimensões foram de  $10 \times 20$  mm, com espessura de aproximadamente 2,0 mm. Na sequência foi feito o lixamento da superfície dos substratos com uso das lixas abrasivas cujas granulometrias foram 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Após a etapa de lixamento os substratos passam por uma limpeza em um aparelho ultra-som (marca UNIQUE, modelo Maxiclean 1400), durante 15 minutos.

Em seguida foi realizado o polimento abrasivo dos substratos com pasta de alumina com granulometria de  $1,0 \mu\text{m}$ . Após o polimento foi realizada nova limpeza dos substratos. Desta forma, as etapas cumpridas foram descritas abaixo:

- Lavagem dos substratos de aço com água deionizada e detergente neutro;
- Em um recipiente apropriado, as chapas foram submetidas à fervura em água deionizada por aproximadamente 15 minutos;
- Acabado o processo de fervura, as lâminas foram resfriadas e imersas em álcool etílico onde foram levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos e
- A secagem das lâminas foi realizada por sopro de ar comprimido filtrado.

### 3.1.2 – Preparação da solução precursora

Na preparação da solução precursora para a produção de filmes de GLDEM, foram misturados com álcool etílico e água deionizada, na proporção de três partes de álcool para uma parte de água (3:1), na concentração de 0,02M, os seguintes sais:

- Nitrato de lantânio hexahidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com 99% de pureza;

- Cloreto de estrôncio hexahidratado ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com 99% de pureza;
- Nitrato de gálio hidratado ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), com 99,9% de pureza e
- Nitrato de magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com 99% de pureza.

O trabalho realizado por Taniguchi, I. et.al., (2003) serviu como referência para a escolha dos sais e da estequiometria utilizada,  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Todos os produtos foram adquiridos da Sigma-Aldrich do Brasil.

### 3.1.3 – Deposição dos Filmes

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio (GLDEM). A figura (3.2) ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise. A descrição de cada componente é feita a seguir.

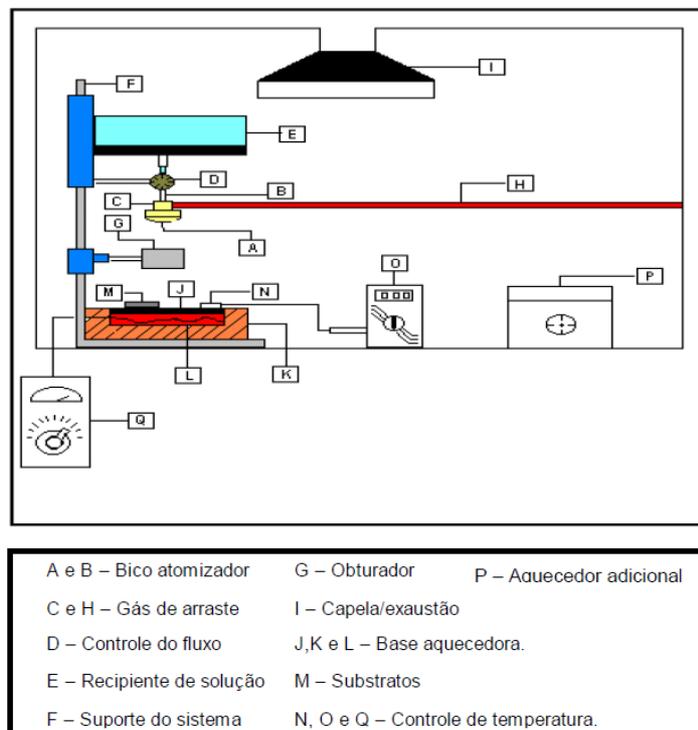


Figura 3.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

Como apresentado na Figura 3.2, no recipiente (E) é colocada a solução química contendo os elementos de interesse. A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Em outra entrada (C), o bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (H) obtido através de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação.

Após sair pela extremidade do bico atomizador, o fluxo da solução recebe o impacto de um fluxo cônico de ar em alta velocidade. A partir de então, tem-se um spray de forma cônica, composto por gotículas extremamente pequenas de solução que incide verticalmente sobre um substrato (M) aquecido sobre uma base aquecedora (J).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Este é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência. O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

Para que sejam evitados choques térmicos é feito um pré-aquecimento do substrato sobre a base aquecedora (P). E movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F) é possível controlar a distância entre o bico atomizador e o substrato.

A liberação ou interrupção do spray para o substrato pode ser controlada posicionando-se adequadamente o obturador (G).

A leitura da temperatura é feita por um termopar (N) do tipo Cromel-Alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O).

Todo o processo de deposição de filmes ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I).

Para a deposição dos filmes de GLDEM, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 3.1.

=====

A escolha das faixas de valores tiveram como referência trabalhos que utilizam o método de deposição Spray-Pirólise pressurizado para a produção de filmes para aplicação em PaCOS (De Souza, J., 2008; Gomes, M. A., 2009; Guimarães, V. F., 2008).

Tabela 3.1 – Parâmetros para a deposição dos filmes de GLDEM por Spray-Pirólise

Parâmetros	Valores
Temperatura de substrato	300, 325, 350 e 375 °C
Concentração da solução	0,02 M
Pressão do gás de arraste	1,5Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	30 min
Distância do bico atomizador e substrato	30 cm
Fluxo da solução	0,5 e 1 mL/min

### 3.2 – Caracterização dos Filmes

#### 3.2.1 – Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi feita através da técnica de difração de raios X na qual é empregado o método do pó, onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável. Com isso, pode-se identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de GLDEM.

O difratômetro de raios X (DRX), modelo SHIMADZU SSX - 550 que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF, possibilitou que as estruturas cristalinas das amostras dos filmes de GLDEM fossem analisadas utilizando radiação CuK $\alpha$ .

Os parâmetros utilizados na análise por difração de raios X para os filmes de GLDEM foram:

- Faixa de varredura: 15 – 85°;
- Velocidade de varredura: 0,5 graus/min;
- Passo: 0,02 graus;
- Tempo contagem em cada passo: 2,4 segundos.

As identificações das amostras analisadas foram obtidas por comparação com o arquivo PDF#24-1102, na literatura, como por exemplo no trabalho realizado por Sun, H. e colaboradores (2012) e através do difratograma de raios X do aço do tipo 444 utilizado como substrato, ver anexos I, II e III.

Foi utilizado o software OriginPro 8 para a análise dos difratogramas dos filmes de GLDEM obtidos.

### 3.2.1.1 – Análise do tamanho de cristalitos

Para a análise quantitativa do tamanho de cristalitos, foi utilizada a fórmula de Scherrer:

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

Onde  $k$  é uma constante, relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material cujo valor adotado foi de 0,9,  $\lambda$  representa o comprimento de onda para a radiação do cobre (Cu) que é 1,54056,  $B_{hkl}$  é a largura de pico a meia altura e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg. Os valores da largura de pico a meia altura ( $B_{hkl}$ ) e o ângulo de difração de Bragg ( $\theta$ ) foram encontrados com a utilização do software Origin 8.0.

### 3.2.2 – Caracterização Morfológica

Para a análise morfológica utilizou-se o Microscópio de Varredura a Laser (Confocal), marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D, operando com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando aumentos da ordem de até 17091 vezes. O equipamento se encontra disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF, com o objetivo de se obter imagens com maiores resoluções para ser possível identificar, por exemplo, micro-rugosidades, micro-defeitos, entre outras características dos filmes de GLDEM.

### 3.2.3 – Caracterização Elétrica

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) foi usada para especificar o caráter elétrico de um material. Ela é simplesmente o recíproco da resistividade ( $\rho$ ) e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. (Neamen, D.A., 2003).

A caracterização elétrica dos filmes de GLDEM foi realizada através da análise da variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura. Como objetivo desta análise, buscou-se determinar a resistividade dos filmes, utilizando-se um sistema de 2 pontas para verificar a influência da temperatura de deposição, do fluxo da solução precursora e do pré-tratamento térmico sobre as propriedades elétricas dos filmes de GLDEM.

Para a medição da condutividade elétrica, foram utilizados dois multímetros. O primeiro de marca ICEL modelo MD-5990, em escala de temperatura, para captação da variação da temperatura e o segundo da marca AGILENT modelo 3458 A, escala de resistência ôhmica, para captação da resistência dos filmes. Foi utilizado também um termopar tipo K e uma chapa aquecedora.

A amostra foi colocada sobre a chapa aquecedora, cuja temperatura foi monitorada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura.

As medidas de resistência foram realizadas a partir da temperatura de 460 °C em intervalos decrescentes de 30 °C até um valor de 160 °C. Os dados obtidos foram transferidos para um software específico (OriginPro 8). Este programa possibilitou construir a curva de logaritmo do produto condutividade pela temperatura versus o inverso da temperatura, para a determinação da energia de ativação (coeficiente angular da reta), conforme a equação 3.2.

$$\ln \sigma T = C - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Esta equação é do tipo Arrhenius, específica para sólidos iônicos polares onde o mecanismo de condução por saltos predomina, ou seja, mecanismo de pequenos *polarons*. Um *polaron* é composto por um elétron e um campo de deformações associado. Quando um elétron se move lentamente pelo interior de um cristal pode produzir uma deformação na rede cristalina que o rodeia ao interagir com os átomos próximos. Esta deformação se liga ao elétron e se movimenta junto a ele através da rede, dando lugar a um *polaron* (Kittel, C., 2005).

#### **3.2.4 – Pré-tratamento térmico**

As propriedades dos filmes de GLDEM apresentam grande 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 a 500 °C por 30 min.

#### **3.2.5 – Tratamento térmico**

O tratamento térmico foi realizado em forno marca EDG modelo 3000L tipo Mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF a 900 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento que inicialmente era de 3°C/min passou a ser utilizada de 2 °C/min. O trabalho realizado por Taniguchi, I. et.al., (2003) serviu como referência para a escolha da faixa de temperatura de tratamento. O tratamento térmico possui o objetivo de se alcançar as fases presentes dos filmes de GLDEM.

## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações realizadas sobre os filmes de galato de lantânio dopados com estrôncio e magnésio (GLDEM) depositados sobre substrato de aço do tipo 444. Foram feitas as caracterizações estrutural, morfológica e elétrica dos filmes depositados.

Os filmes de GLDEM foram depositados em diferentes condições de deposição, como por exemplo, variando-se a temperatura de substrato e fluxo da solução precursora.

### **4.1 – Caracterização Estrutural**

A caracterização estrutural realizada por difração de raios X (DRX) apresentou a intensidade dos picos característicos das fases dos elementos pertencentes aos filmes de GLDEM depositados.

#### **4.1.1 – Análise do efeito do pré-tratamento**

Inicialmente, constatou-se a olho nu que os filmes como depositados apresentavam um aspecto gelatinoso após períodos de armazenamento de poucas horas. Assim sendo, baseando em experiência anterior do grupo de pesquisa (Venâncio, 2005) foi adicionada uma etapa de pré-tratamento térmico a 500 °C por 30 min realizada no próprio aquecedor do sistema de deposição, imediatamente após o término da deposição. Este pré-tratamento propiciou filmes com aspecto estável, ou seja, sem aparentar aspecto gelatinoso até a realização do tratamento térmico.

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas de raios X para filmes de GLDEM depositados a 325 °C, com fluxo de solução de 0,5 mL/min, sem pré-tratamento e pré-tratado a 500 °C por 30 min, respectivamente. Os filmes foram tratados termicamente a 900 °C por 2 h. Com a análise destes dois difratogramas observa-se que:

- O tratamento térmico propiciou a formação da fase da perovskita no filme de GLDEM identificado no difratograma por GLDEM;
- Foram identificados picos pertencentes ao aço utilizado como substrato e picos relacionados à estrutura básica do óxido de galato de lantânio ( $\text{LaGaO}_3$ ) verificados através do padrão PDF #24-1102;
- Também foi possível verificar a presença da fase  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ , verificada através do PDF#45-0637, ver anexo IV. A ocorrência destes picos também foi relatada e relacionada por Sun, H e colaboradores (2012) para filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica e
- O pré-tratamento é importante para eliminar a fase  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  e para estabilizar o filme até a etapa de tratamento térmico.

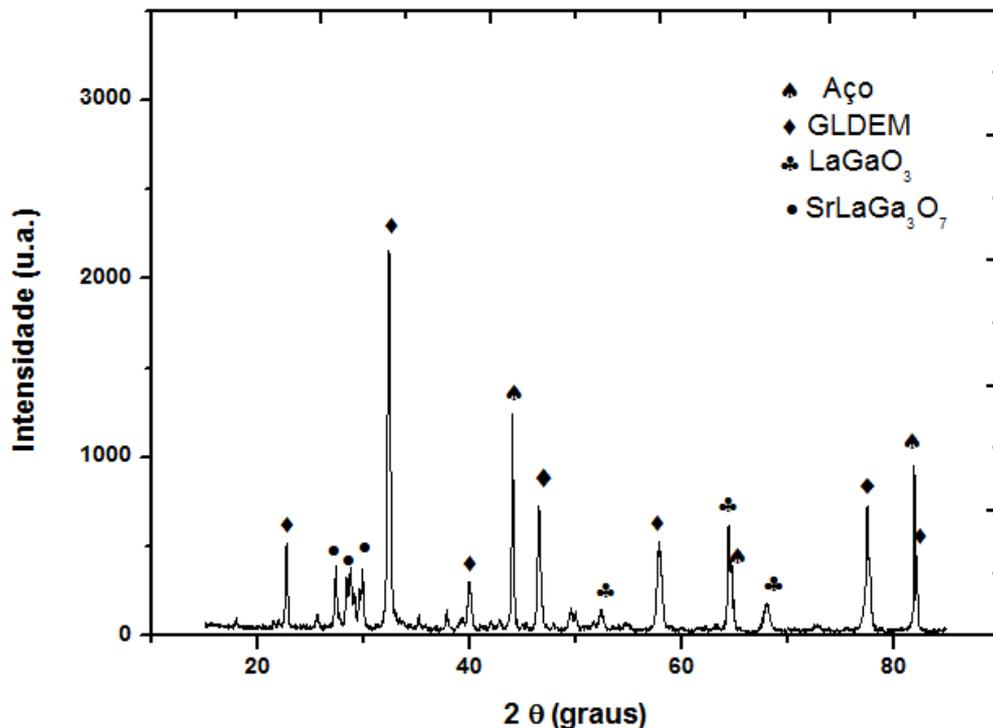


Figura 4.1 – Difratograma de raios X de filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de solução de 0,5 mL/min, sem pré-tratamento e tratado termicamente a 900°C por 2 h.

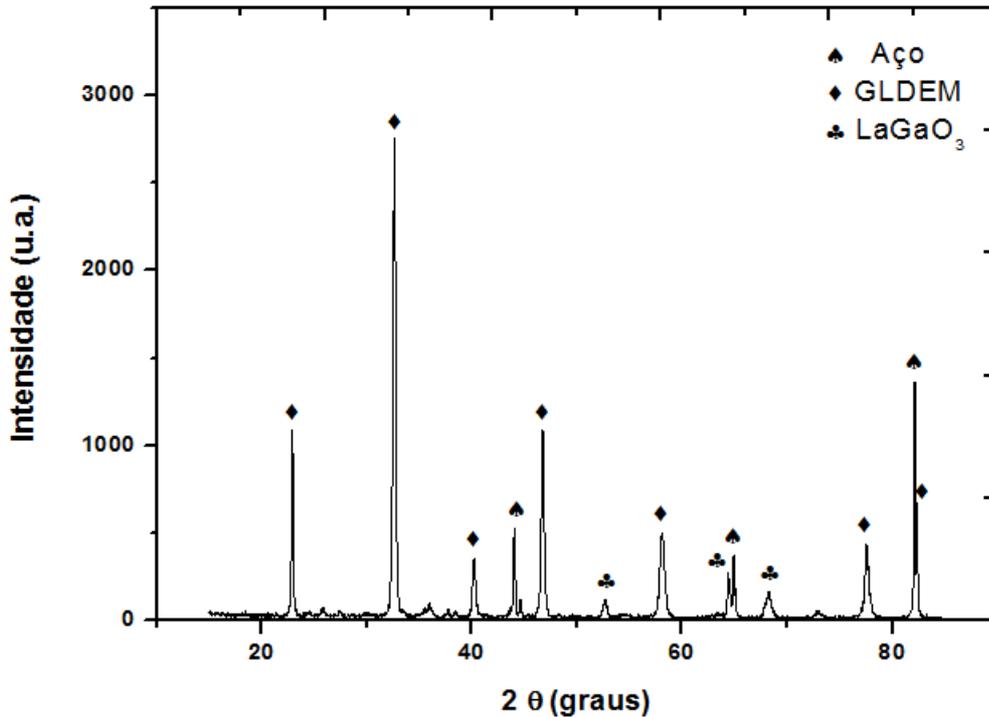


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

#### 4.1.2 – Análise do efeito da temperatura de deposição

Em complemento a figura 4.2, a figura 4.3 apresenta o difratograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 350 °C com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h em atmosfera ambiente. Comparando-se estes dois difratogramas pode-se observar que:

- No difratograma de raios X para o filme de GLDEM depositado a 350 °C, os picos pertencentes ao aço utilizado como substrato foram mais intensos, fato que pode ser explicado pela menor espessura do filme, evidenciando no difratograma os picos pertencentes ao substrato;

- Os picos correspondentes a fase do GLDEM foram mais intensos no difratograma do filme depositado a 325 °C. Isto novamente, se deve a maior espessura do filme, já que na amostra depositada em uma temperatura menor, a quantidade de material que incide sobre o substrato é maior e
- Nas duas figuras existem picos relacionados à estrutura básica do óxido de galato de lantânio (LaGaO<sub>3</sub>).

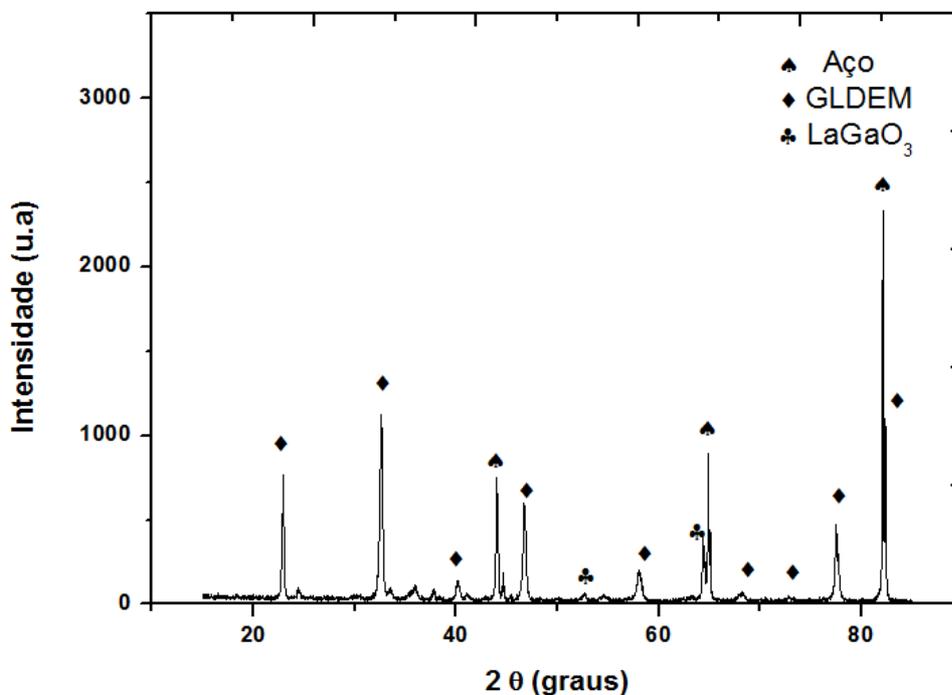


Figura 4.3 – Difratograma de raios X de um filme de GLDEM depositado a 350 °C, com fluxo de 0,5 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

#### 4.1.3 – Análise do efeito do fluxo da solução

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam os difratogramas de raios X para filmes de GLDEM depositados a 325 e 350 °C, respectivamente. Os filmes foram depositados com fluxo da solução precursora de 1,0 mL/min, pré-tratados a 500 °C por 30 min e tratados termicamente a 900 °C por 2 h em atmosfera ambiente. Analisando estes dois difratogramas pode-se observar que:

- Foram identificados picos relacionados à estrutura básica do óxido de galato de lantânio ( $\text{LaGaO}_3$ ) assim como nos demais difratogramas e
- Os difratogramas dos filmes depositados a 325 e 350 °C com fluxo de 1,0mL/min apresentaram picos relacionados à fase do GLDEM mais intensos do que os difratogramas dos filmes depositados na mesma temperatura e fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, ou seja, o fluxo de solução precursora maior propicia um filme mais espesso.

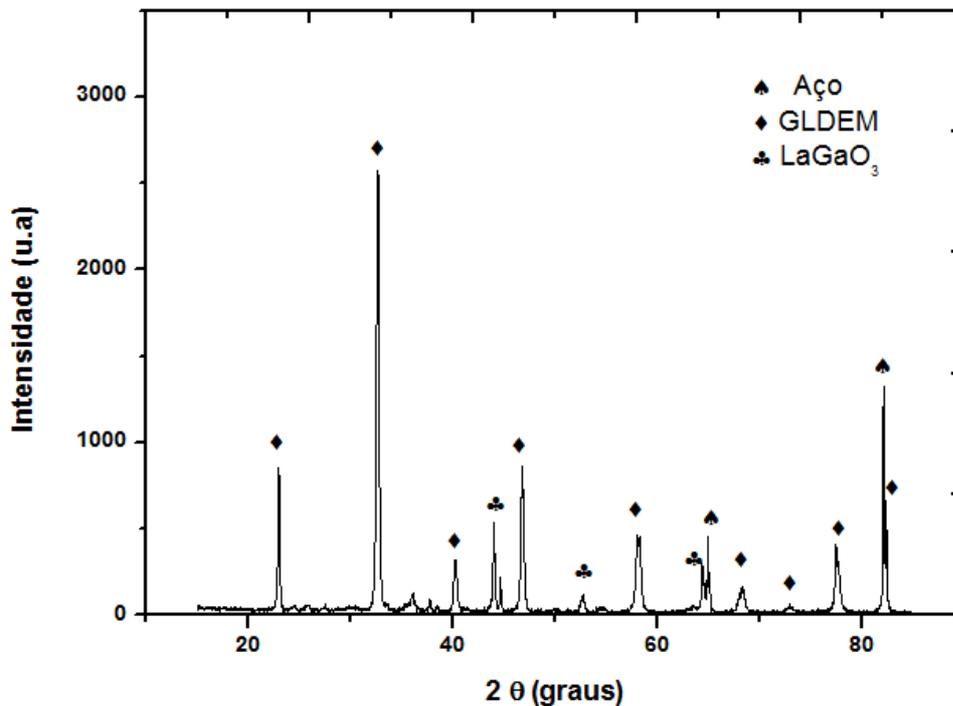


Figura 4.4 – Difratograma de raios X de filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de solução de 1,0 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

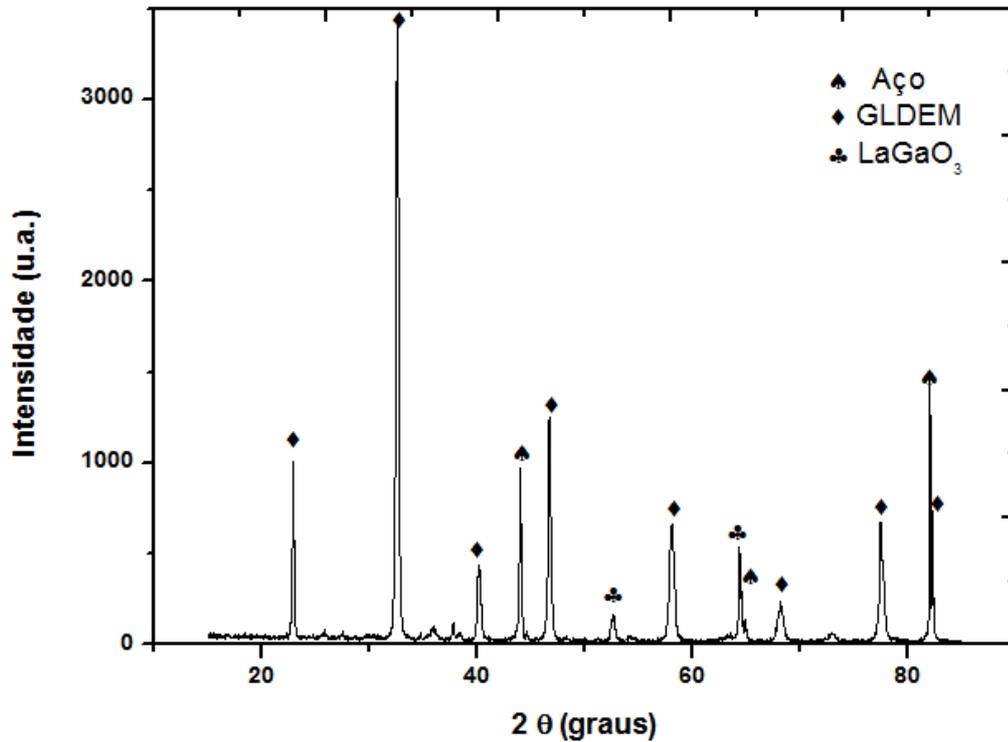


Figura 4.5 – Difratoograma de raios X de filme de GLDEM depositado a 350 °C, com fluxo de solução de 1,0 mL/min, pré-tratado a 500 °C por 30 min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

#### 4.1.4 – Análise do tamanho de cristalitos

Foram calculados os tamanhos dos cristalitos para o pico de maior intensidade de filmes de GLDEM, com temperaturas de deposição de 325 e 350 °C e fluxos da solução precursora de 0,5 e 1,0 mL/min.

Conforme evidenciado nos difratogramas, é possível identificar o pico com maior intensidade, que está localizado aproximadamente em 32,68°. Os valores da largura de pico a meia altura ( $B_{hkl}$ ) e o ângulo de difração de Bragg ( $\theta$ ) foram encontrados com a utilização do software Origin 8.0, onde foram traçadas gaussianas. A figura 4.6 (A-D) demonstra as curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade de cada difratograma. Com o uso das curvas gaussianas foi possível estimar o tamanho de cristalitos destes filmes de GLDEM, como mostra a tabela 4.1.

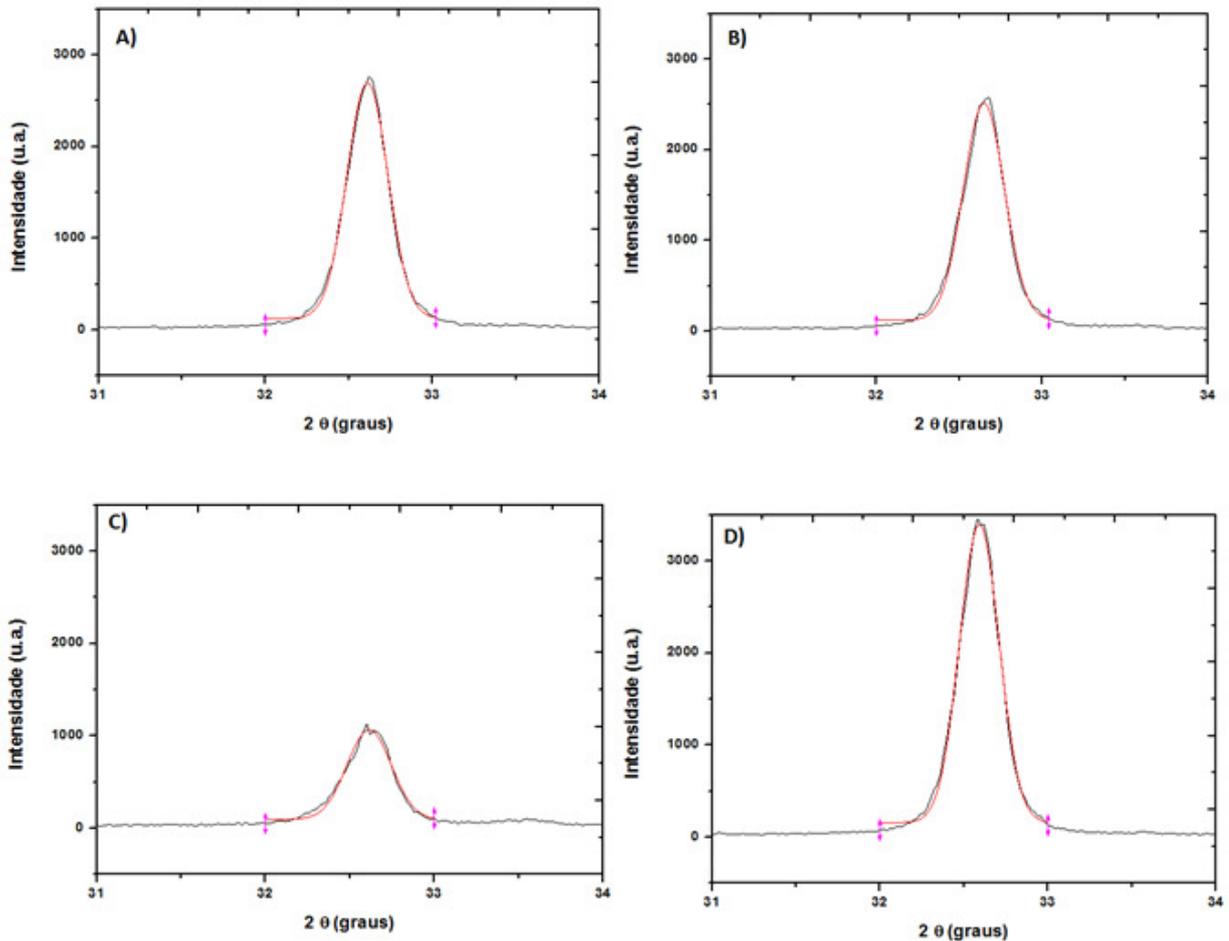


Figura 4.6 – Curvas gaussianas traçadas no pico principal dos difratogramas de raios X dos filmes de GLDEM depositados a: A) 325 °C e 0,5 mL/min, B) 325 °C e 1,0 mL/min, C) 350 °C e 0,5 mL/min e D) 350 °C e 1,0 mL/min.

Através da tabela 4.1 pode-se observar que na temperatura de 325 °C o tamanho do cristalito é aproximadamente constante com o aumento do fluxo. Já na temperatura de 350 °C ocorre uma elevação do tamanho do cristalito de 31,34 para 35,04 nm com o aumento do fluxo. Para o fluxo de 0,5 mL/min a elevação da temperatura de 325 para 350 °C propicia uma redução no tamanho do cristalito de 33,60 para 31,34 nm. Por outro lado, para o fluxo de 1,0 mL/min um comportamento inverso é observado. Assim sendo, não pode ser observado um comportamento padrão dentro deste lote de amostragem. O tamanho médio de cristalito para o pico mais intenso foi de 33,32 nm.

Tabela 4.1 – Tamanho de cristalitos para os filmes de GLDEM calculados pela equação de Scherrer em função da temperatura de deposição e do fluxo da solução precursora.

Temperatura de deposição (°C)	Tamanho de Cristalitos (nm)	Fluxo da solução (mL/min)
325	33,60	0,5
325	33,29	1,0
350	31,34	0,5
350	35,04	1,0

De acordo com a literatura, como por exemplo, o trabalho realizado por Sun, H. e colaboradores (2012), onde foram depositados filmes de GLDEM pelo método de pulverização catódica, quanto maior a temperatura de substrato na faixa de 100 a 300 °C, maior foi o tamanho dos cristalitos, que variou entre 27,57 e 30,96 nm. Assim sendo, pode-se afirmar que o tamanho médio de cristalito de 33,32 nm encontrado neste trabalho é comparável com os resultados relatados por Sun, H. e colaboradores (2012).

## 4.2 – Caracterização Morfológica

Para a caracterização morfológica foi utilizada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal) em amostras de filmes de GLDEM obtidos com a variação da temperatura de deposição e fluxo da solução.

### 4.2.1 – Efeito do pré-tratamento térmico na morfologia dos filmes de GLDEM

As figuras 4.7 (A-C) apresentam as micrografias de topo para filmes de GLDEM pré-tratados termicamente depositados a 325, 350 e 375 °C, respectivamente. Estes filmes foram depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min. Estas micrografias indicam que somente o filme pré-tratado depositado a temperatura de 350 °C não apresenta trincas e tem uma superfície mais homogênea, ou seja, a temperatura de substrato influencia fortemente o aspecto da morfologia das superfícies dos filmes.

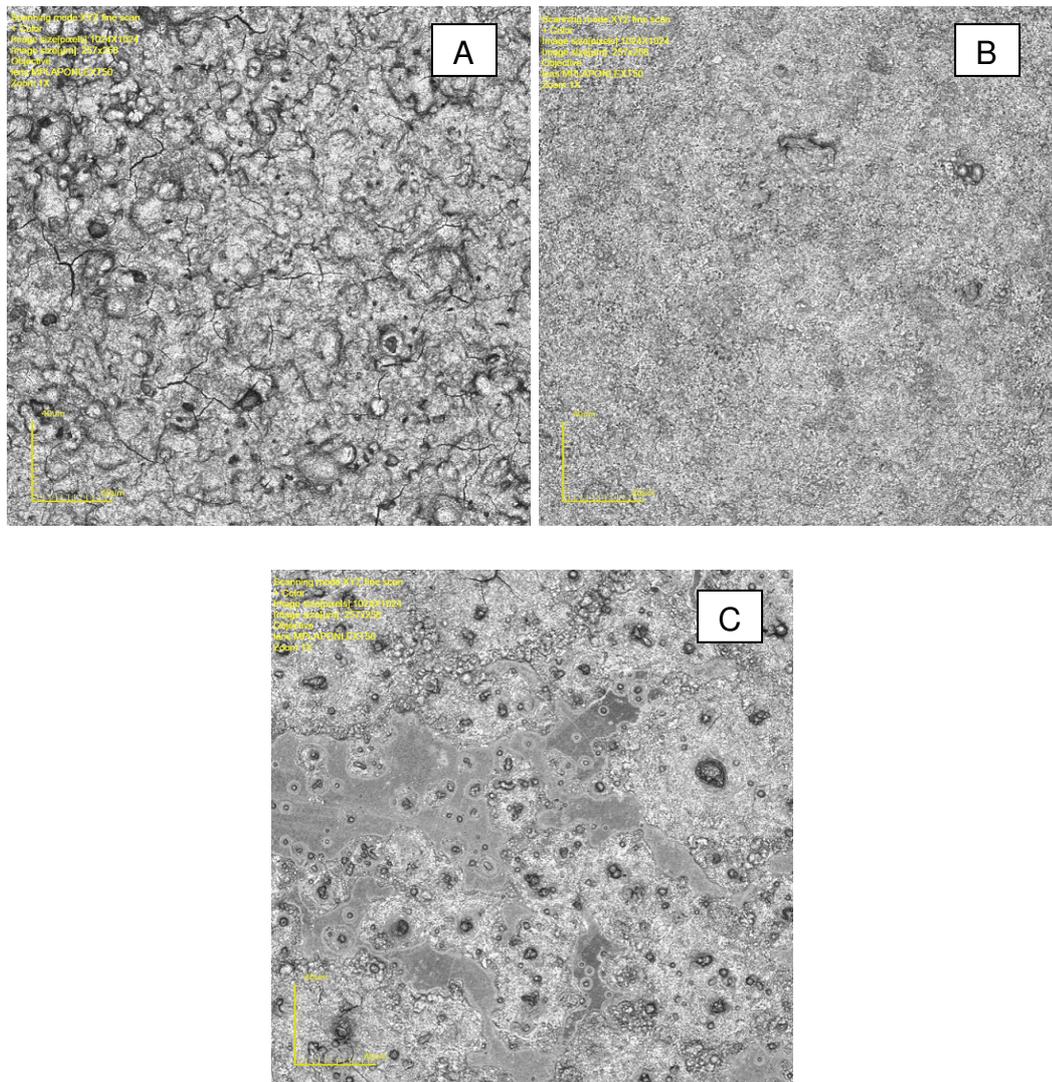


Figura 4.7 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 325 °C, B) 350 °C e C) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min e pré-tratados termicamente.

#### 4.2.2 – Efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de GLDEM

A fim de demonstrar o efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes em adição as figuras 4.7 (A-C) para os filmes pré-tratados termicamente são apresentadas as figuras 4.8 (A-D) para filmes de GLDEM tratados termicamente a 900 °C por duas horas e pré-tratados, depositados a 300, 325, 350 e 375 °C, respectivamente. Estes filmes foram depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min.

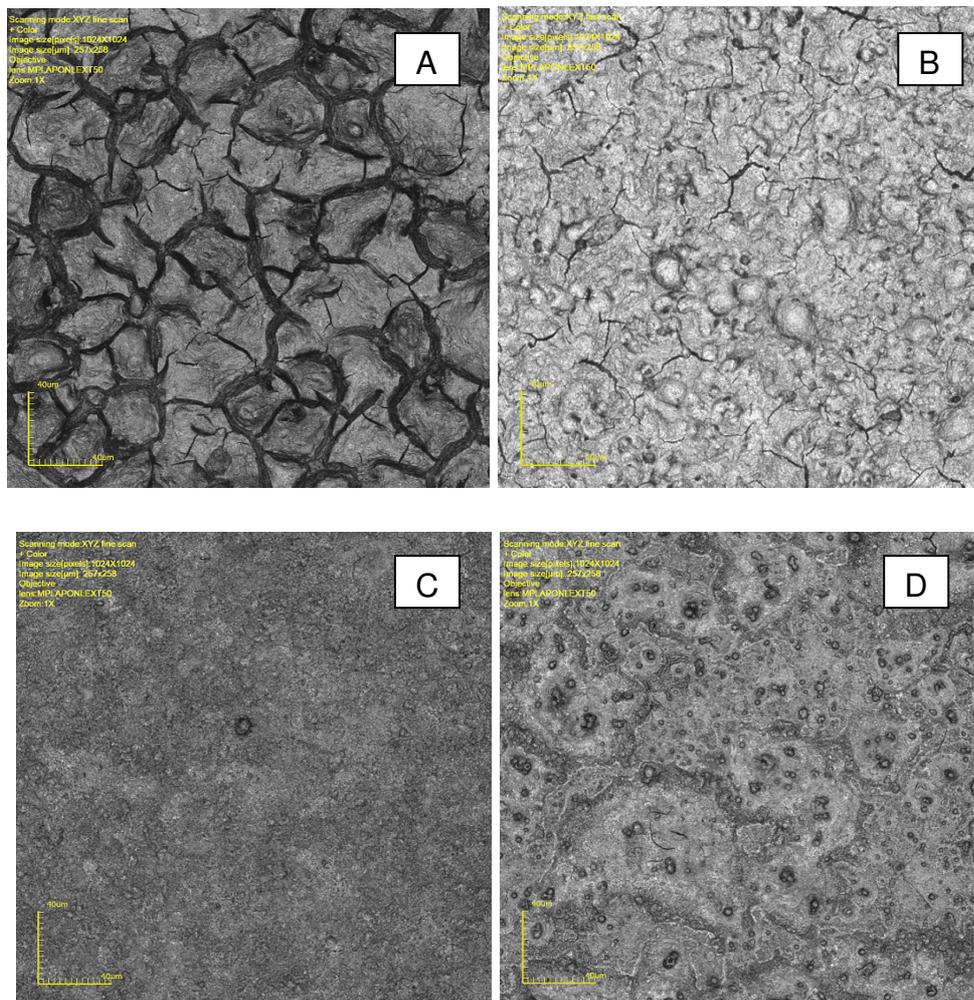


Figura 4.8 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 300 °C, B) 325 °C, C) 350 °C e D) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min, pré-tratados e tratados termicamente.

Pode-se observar através da comparação das figuras 4.7 (A-C) e 4.8 (A-D) que em geral:

- O aumento da temperatura de deposição proporciona a diminuição ou até mesmo a não observação de trincas;
- Uma menor taxa de deposição, ou seja, maior temperatura de substrato resulta em filmes mais homogêneos;
- O tratamento térmico reforça a quantidade das trincas nos filmes que já as apresentam na condição de pré-tratados e

- O filme depositado a 350 °C com fluxo de 0,5 mL/min é aparentemente denso e sem trincas, sendo esta a temperatura ideal para a deposição de filmes de GLDEM sobre substrato de aço do tipo 444 utilizando a técnica de Spray-Pirólise, já que a partir da temperatura de substrato de 375 °C o filme volta a apresentar maior densidade de partículas sobre a superfície.

Também para ilustrar o efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes, são apresentadas na figura 4.9 micrografias 3D da morfologia das superfícies dos filmes de GLDEM depositados a 325, 350 e 375 °C, respectivamente. Os filmes foram depositados com fluxo da solução precursora de 0,5 mL/min, pré-tratados a 500 °C por 30 min e tratados termicamente a 900 °C por 2 h em atmosfera ambiente. Novamente, pode-se observar uma maior homogeneidade no filme depositado a 350°C.

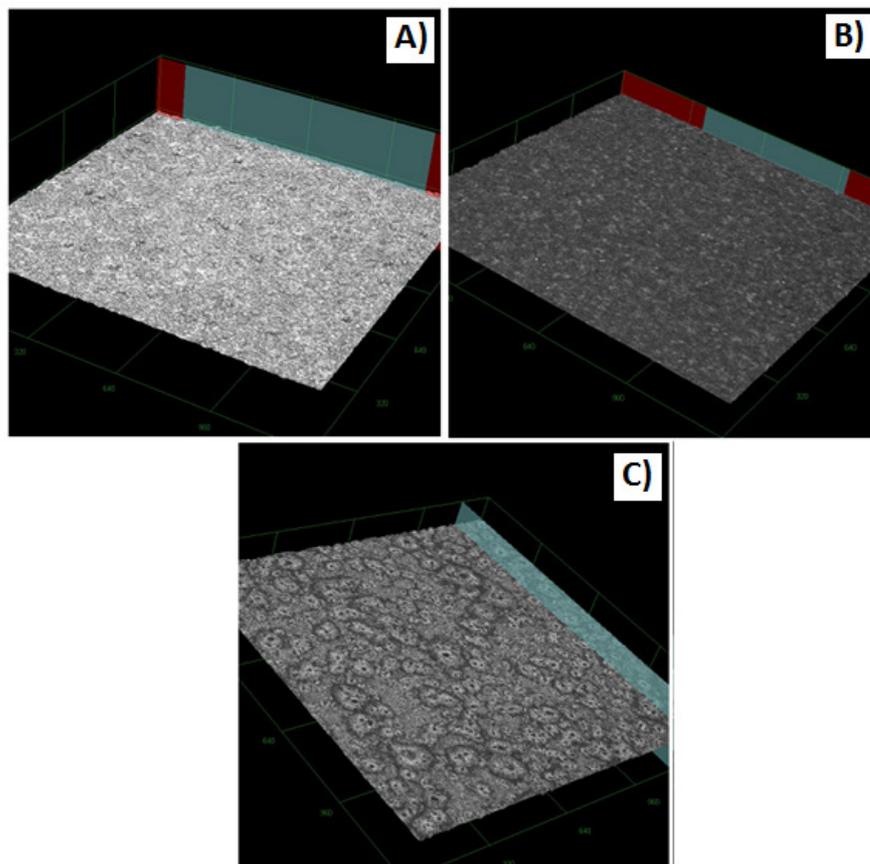


Figura 4.9 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 325 °C, B) 350 °C e C) 375 °C, com fluxo da solução de 0,5 mL/min, pré-tratados e tratados termicamente.

### 4.2.3 – Efeito do fluxo da solução precursoras na morfologia dos filmes de GLDEM

A figura 4.10 apresenta micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia das superfícies de filmes de GLDEM depositados a 300, 325, 350 e 375 °C, respectivamente. Os filmes foram depositados com fluxo da solução de 1,0mL/min, pré-tratados a 500 °C por 30min e tratados termicamente a 900 °C por 2 h em atmosfera ambiente.

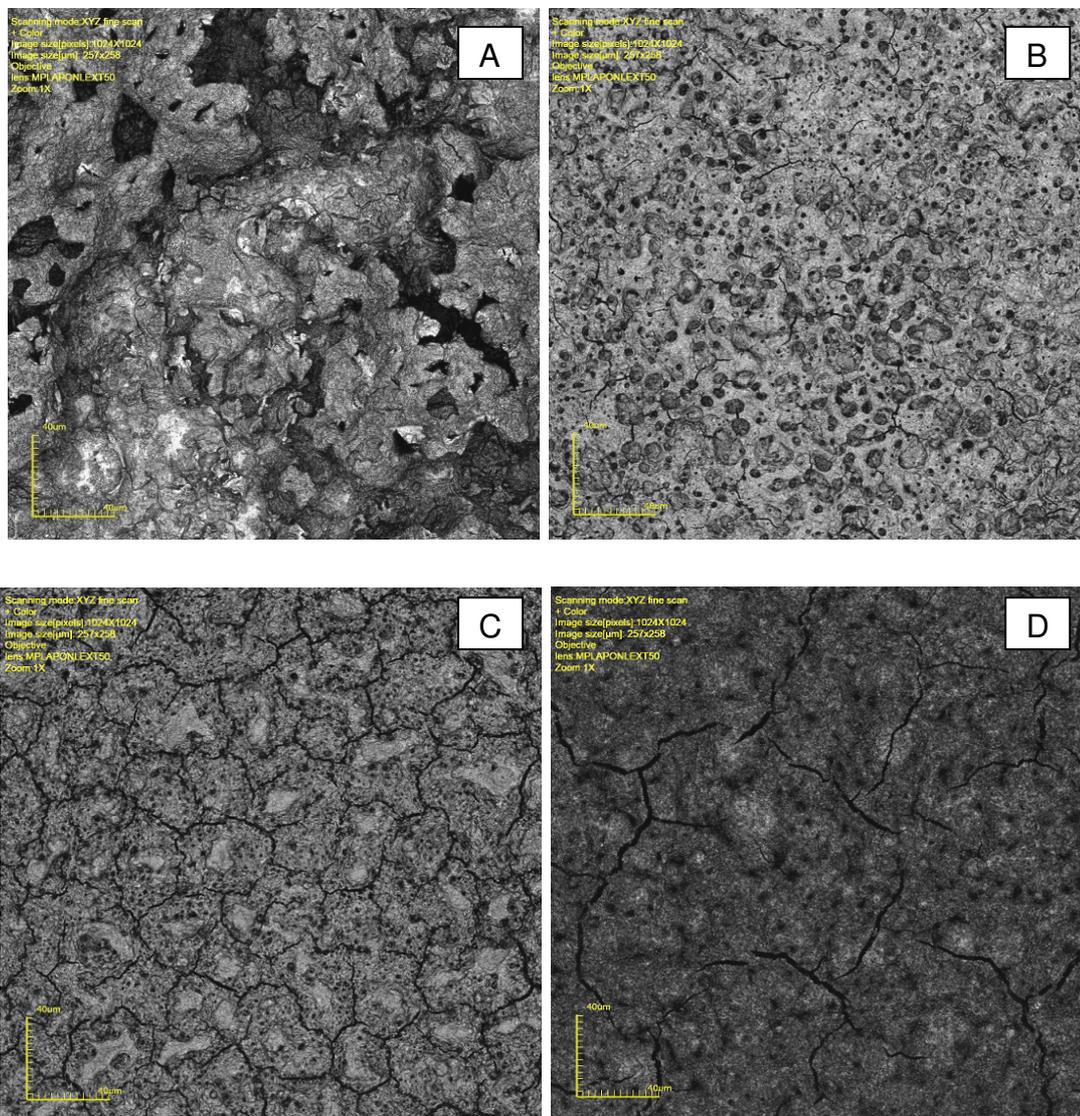


Figura 4.10 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de GLDEM depositados a: A) 300 °C, B) 325 °C, C) 350 °C e D) 375 °C, com fluxo da solução de 1,0 mL/min, pré-tratados e tratados termicamente.

Comparando-se as quatro micrografias da figura 4.10 observa-se que todos os filmes depositados com fluxo da solução de 1 mL/min apresentaram trincas. O efeito da temperatura de substrato continua similar ao observado para os filmes depositados com fluxo de 0,5 mL/min. Em resumo, assim como a elevação da temperatura de substrato, a redução do fluxo implica em menor taxa de deposição, bem como em maior homogeneidade do filme.

#### 4.2.4 – Efeito da temperatura de deposição e fluxo da solução precursora na espessura dos filmes de GLDEM

Foram obtidas micrografias da secção transversal para os filmes de GLDEM com uso do microscópio Confocal para utilização na medida de espessura dos filmes depositados a 300, 325, 350 e 375 °C com fluxo de 0,5 e 1 mL/min e tratados termicamente a 900 °C por 2 h em atmosfera ambiente, ver exemplos nas figuras 4.11-13. Todas as espessuras dos filmes determinadas através das micrografias da secção transversal dos filmes estão relacionadas na tabela 4.2.

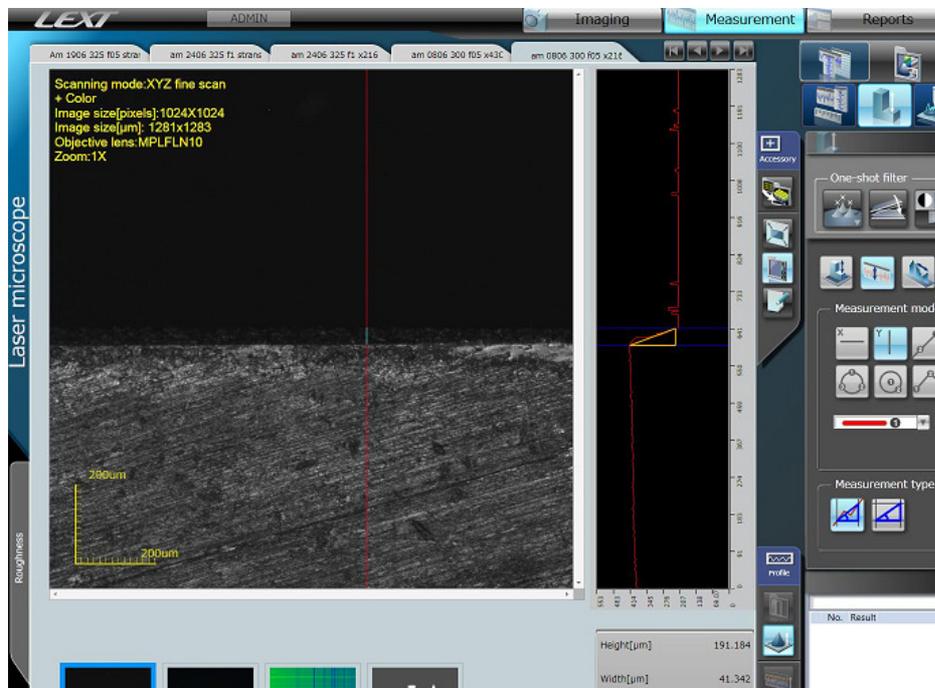


Figura 4.11 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de GLDEM depositado a 300 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

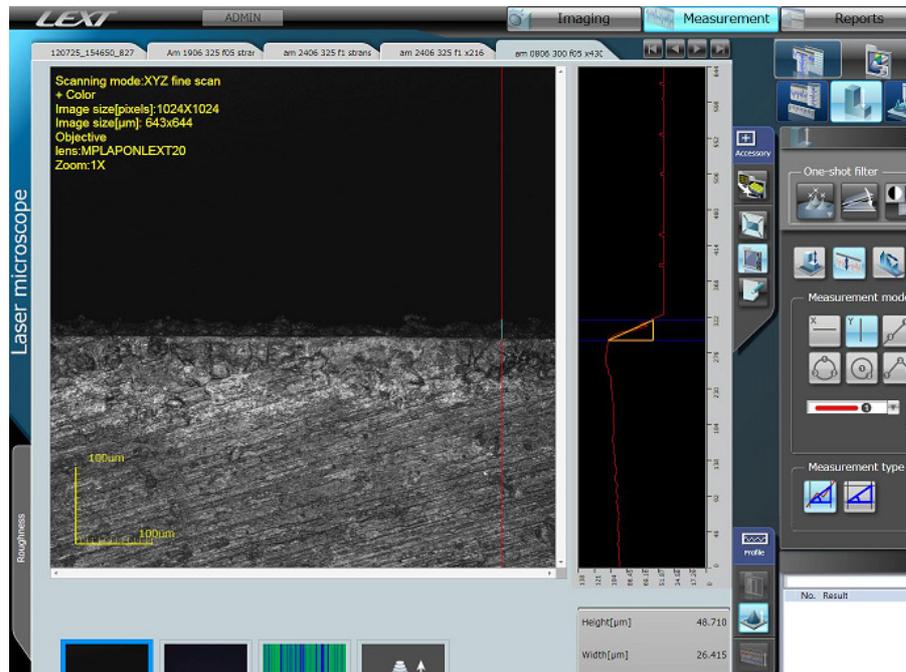


Figura 4.12 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de GLDEM depositado a 325 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

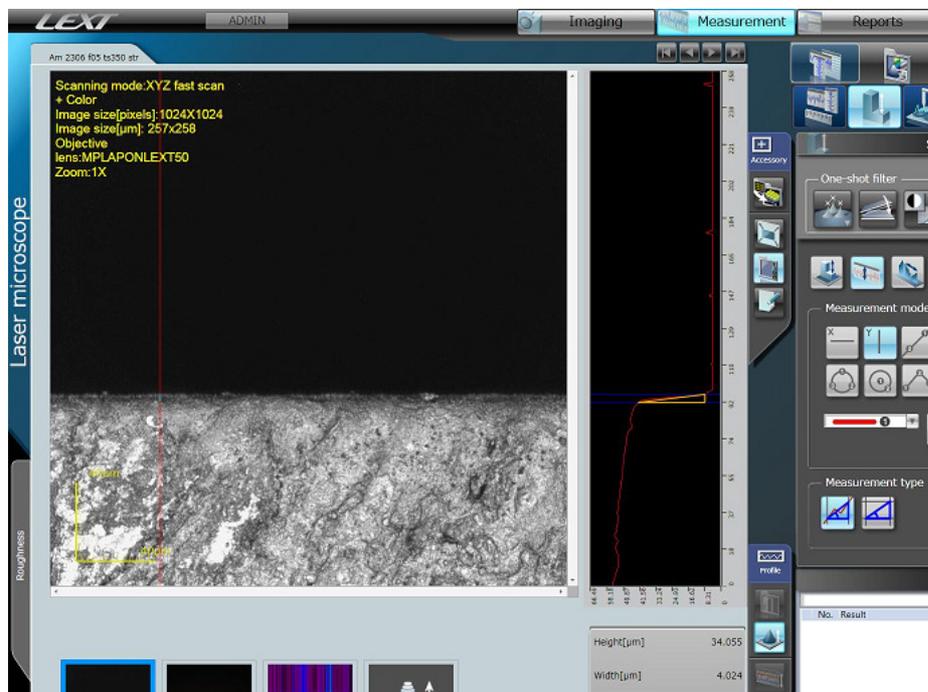


Figura 4.13 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de GLDEM depositado a 350 °C, com fluxo de 0,5 mL/min e tratado termicamente a 900 °C por 2 h.

Tabela 4.2 – Espessuras de filmes de GLDEM em função da temperatura de substrato e fluxo da solução precursora.

Temperatura de Substrato	Fluxo da Solução		
	Unidade: °C	0,5 mL/min	1,0 mL/min
			Espessura do Filme (µm)
300		41,34	170,38
325		26,41	38,83
350		4,02	8,90
375		5,66	6,82

Assim como a microestrutura, a taxa de deposição dos filmes obtidos pela técnica de Spray-Pirólise é muito sensível às condições de deposição, por isso há grande variação na espessura dos filmes. No entanto, é possível verificar o decréscimo da espessura com a elevação da temperatura de substrato e redução do fluxo de solução precursora, havendo assim uma tendência correta nas medidas. Esta tendência também pode ser verificada através do gráfico do logaritmo da espessura pela temperatura de substrato representado na figura 4.14. Observa-se que apenas o filme de GLDEM depositado a 375 °C com fluxo de 1,0 mL/min não seguiu a tendência citada.

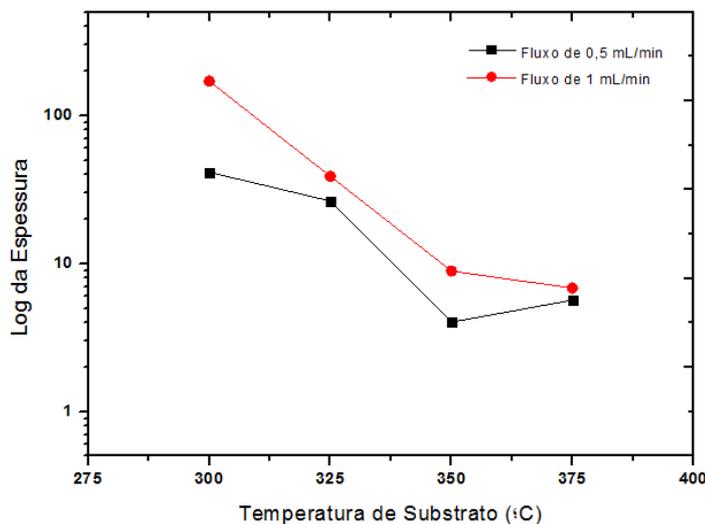


Figura 4.14 – Gráfico do logaritmo da espessura dos filmes de GLDEM em função da temperatura de substrato para filmes depositados com fluxo de solução de 0,5 e 1,0 mL/min.

### 4.3 – Caracterização Elétrica

Foram estudados filmes de GLDEM depositados sobre substrato de aço do tipo 444, variando-se a temperatura de substrato e o fluxo da solução precursora com o objetivo de avaliar a condutividade elétrica e determinar a energia de ativação do processo de condução.

Nas figuras 4.15 (A-D) e 4.16 (A e B) são apresentadas as curvas da variação do  $\ln[T/(R.esp)]$  em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM. Os filmes foram depositados com fluxos da solução precursora de 0,5 e 1,0 mL/min nas temperaturas de substrato de 300, 325, 350 e 375 °C e tratados termicamente a 900 °C por 2 h. A partir dos resultados destas duas figuras pode-se observar que:

- Os filmes de GLDEM depositados com fluxo da solução de 0,5 mL/min obtiveram uma condutividade elétrica maior do que os filmes depositados com fluxo da solução de 1 mL/min em todas as temperaturas de substrato;
- Os filmes depositados a temperaturas mais baixas apresentam condutividade elétrica menor;
- O filme mais homogêneo e sem trincas depositado a 350 °C com fluxo de 0,5 mL/min apresenta a maior condutividade elétrica e
- Em geral, os filmes de GLDEM tratados em atmosfera ambiente apresentaram característica de semicondutor devido o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura.

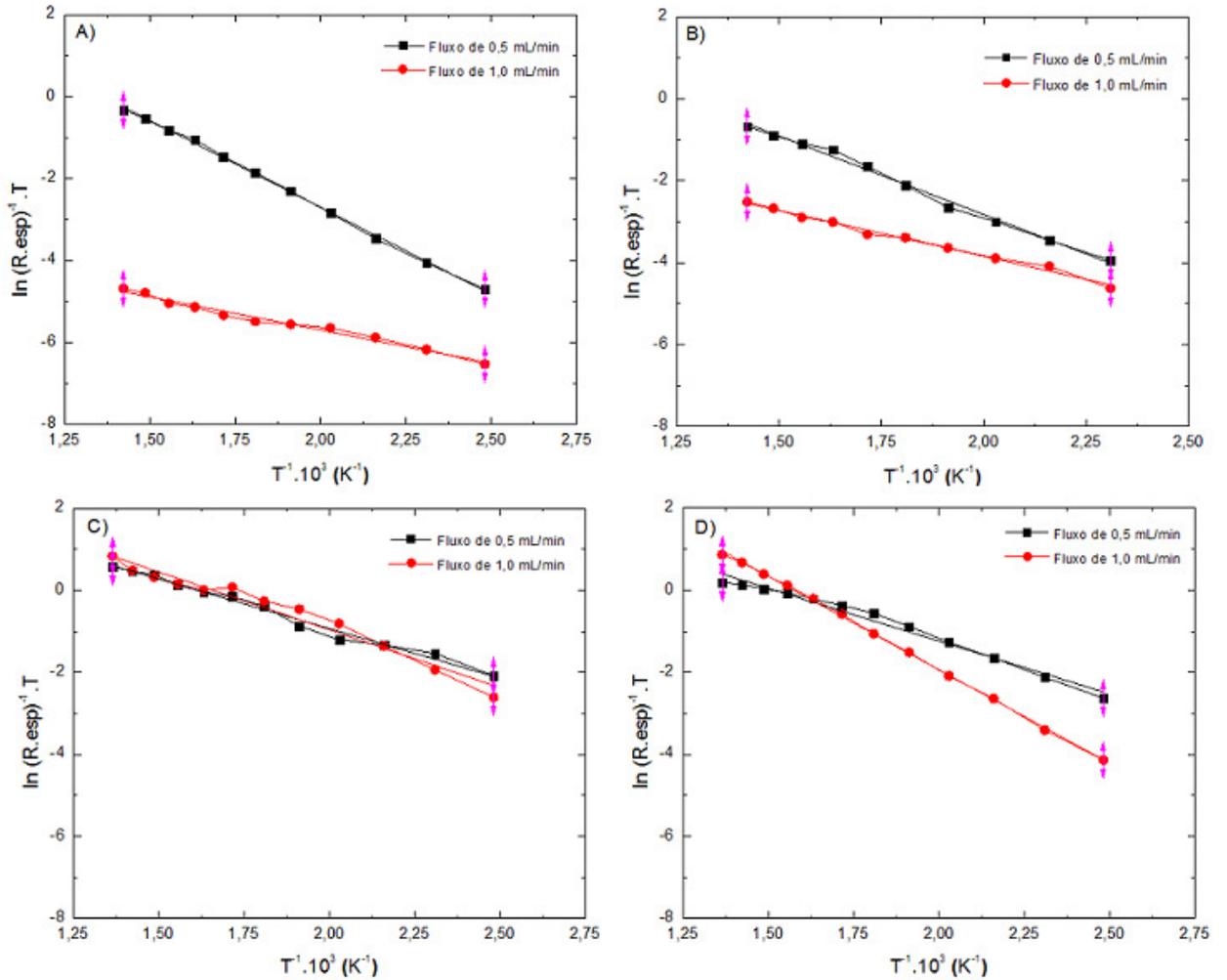


Figura 4.15 - Variação do  $\ln[T/(R.\text{esp})]$  em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados com fluxos da solução precursora de 0,5 e 1,0 mL/min nas temperaturas de substrato de: A) 300, B) 325, C) 350 e D) 375 °C, tratados termicamente a 900 °C por 2 h.

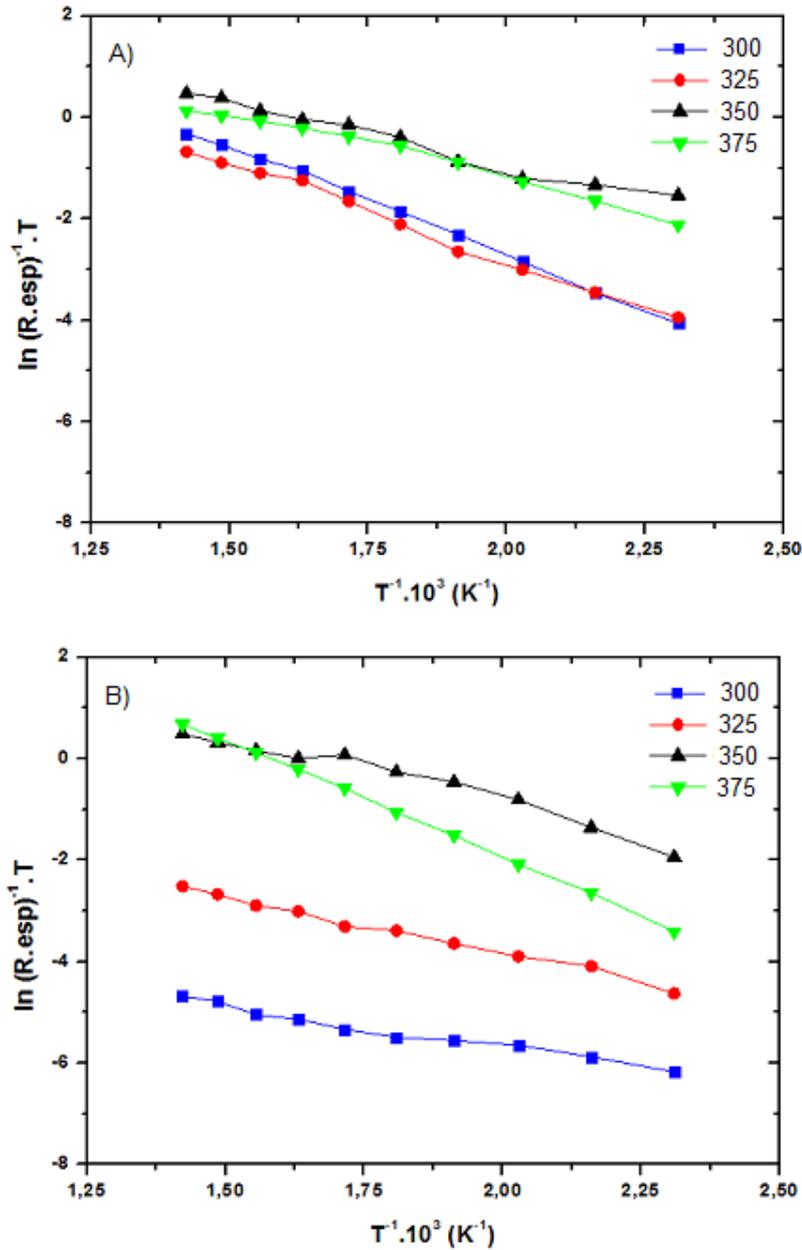


Figura 4.16 - Variação do  $\ln[T/(R.esp)]$  em função do inverso da temperatura de medida para filmes de GLDEM depositados nas temperaturas de substrato de 300, 325, 350 e 375 °C e fluxo da solução precursora de a) 0,5 mL/min e b) 1,0 mL/min, tratados termicamente a 900 °C por 2 h.

A tabela 4.3 apresenta os valores de energia de ativação para os filmes analisados. Nesta tabela observa-se que os valores de energia de ativação estão entre 0,14 e 0,39 eV. Os valores tabelados são representados na figura 4.17.

Deve-se ressaltar que os valores obtidos no presente trabalho para a energia de ativação do processo de condução elétrica foram bem inferiores ao relatado por Liu (2009) que foi de 1,01 eV. Estes autores associaram esta energia a formação e migração de vacâncias de oxigênio.

Tabela 4.3 – Energias de ativação para filmes de GLDEM depositados com fluxo da solução de 0,5 e 1,0 mL/min em função da temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo da solução (mL/min)	Energia de ativação (eV)
300	0,5	0,36
	1,0	0,14
325	0,5	0,33
	1,0	0,19
350	0,5	0,24
	1,0	0,20
375	0,5	0,22
	1,0	0,39

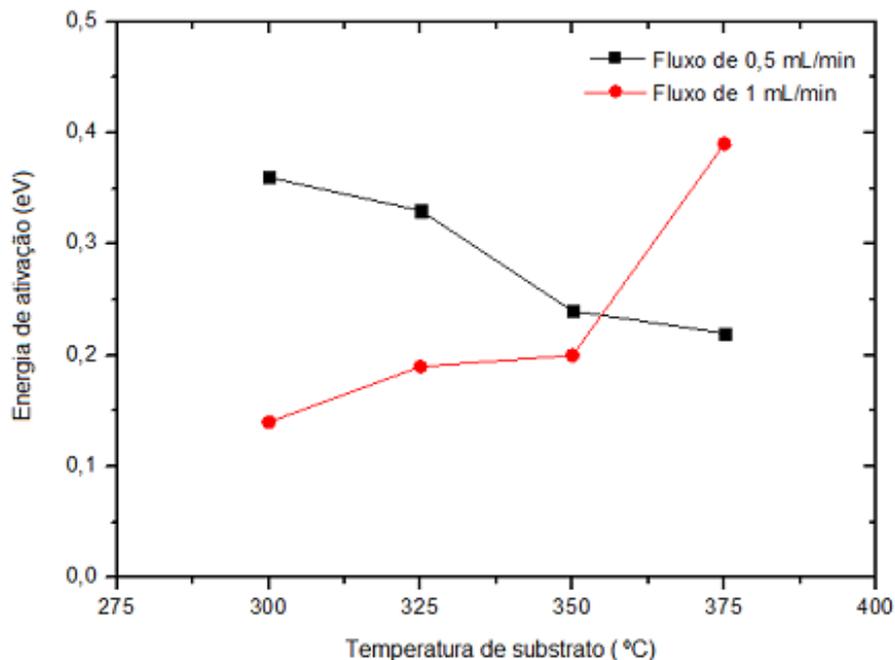


Figura 4.17 - Variação da energia de ativação em função da temperatura de substrato e fluxo de solução.

---

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

### 5.1 – Conclusões

Tomando por base os resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que os parâmetros de deposição, como temperatura de substrato e fluxo da solução precursora, assim como as condições de tratamento térmico, são fatores que influenciam fortemente as propriedades dos filmes de GLDEM para aplicação como eletrólito em pilhas PaCOS.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir ainda que:

- O pré-tratamento térmico é importante para eliminar a fase  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  e para estabilizar o filme até a etapa de tratamento térmico;
- O tratamento térmico propiciou a formação da fase da perovskita nos filmes de GLDEM depositados por Spray-Pirólise. No entanto, o tratamento térmico reforça a quantidade das trincas nos filmes que já as apresentam na condição de como depositados ou pré-tratados. Este tratamento deve ser realizado em taxas de aquecimento e resfriamento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- Dentro da faixa de valores investigada para temperatura de substrato e fluxo da solução, uma temperatura de substrato menor e um fluxo da solução precursora maior proporcionaram um filme mais espesso;
- O filme depositado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  com fluxo de  $0,5\text{ mL}/\text{min}$ , pré-tratado e tratado termicamente é aparentemente denso e sem trincas, sendo esta a condição ideal para a deposição de filmes de GLDEM sobre substrato de aço do tipo 444 utilizando a técnica de Spray-Pirólise. Este filme também apresenta a condutividade elétrica mais elevada e
- Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram pela primeira vez a potencialidade da técnica de deposição de filmes por Spray-Pirólise pressurizado para obtenção de filmes de GLDEM para aplicação como eletrólito em pilhas PaCOS.

## 5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Depositar e caracterizar filmes de GLDEM sobre substratos que correspondam aos materiais utilizados como catodo ou anodo da pilha PaCOS;
- A partir da escolha do conjunto ideal de parâmetros de deposição, considerando principalmente temperatura de substrato e fluxo da solução precursora, realizar um estudo para determinar a influência do tempo de deposição, ou seja, da espessura nas propriedades dos filmes;
- Separar a contribuição das condutividades iônica e eletrônica para a condutividade total do filme, através da medida por espectroscopia de impedância e
- Realizar medidas da densidade e estanqueidade dos filmes de GLDEM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amado, R.S., Mata, L.F.B., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E. (2007), “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações”, *Química Nova* 30, 189 – 197.

Beckel, D., Biebele-Hutter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gaucker, L.J., (2007), “Thin films for micro solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* 173, 325 – 345.

Beckel, D., Dubach, A., Studart, A.R., Gauckler, L.J., (2006), “Spray pyrolysis of  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  thin film cathodes”, *Journal of Electroceramics* 16, 221 – 228.

Besra, L., Liu, M., (2007), “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)”, *Progress in Materials Science* 52, 1 – 61.

Billinge, S.J.L., Di Francesco, R.G., Kwei, G.H., Neumeier, J.J., Thompson, J.D., (1996), “Direct observation of lattice polaron formation in the local structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review Letters* 77:715.

Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H., (2003), “Recent advantages in materials for fuel cell”, *Annual Review of Material Research* 33, 183 – 213.

Charpentier, P., Fragnaud, P., Schleich, D.M., Gehain, E., (2000), “Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature”, *Solid State Ionics* 135, 373 – 380.

De Jonghe, L.C., Jacobson, C.P., Visco, S.J. (2003), “Supported electrolyte thin film synthesis of solid oxide fuel cell”, *Annual Review of Material Research* 33, 169 – 82.

De Souza, J., (2012), “Filmes a base de céria para utilização em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS”. Projeto de Tese de Doutorado . Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.

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

Gelfuso, M.V., Pereira Júnior, F.S., Thomazini, D., (2003), “Influência do defloculante de alumina por eletroforese”, *Cerâmica* 49, 228 – 231.

Giroto, E.M., Santos, I.A., (2003), “Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente”, *Química Nova* vol.25, nº4, 632 – 647.

Gomes, M. A., (2011), “Preparação e caracterização de anodos de NI-ZEI para utilização em PaCOS”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.

Gong, W., Gopalan, S., Pal, U.B., (2006), “Performance of intermediate temperature (600–800 °C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte”. *Journal of Power Sources* vol.160, nº1, 305-315.

Guimarães, V. F., (2008), “Preparação e caracterização de catodos de LSCF para pilhas PaCOS-TI”. Projeto de Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.

Handbook Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys - ASM - Vol.1;

Huang, K., Goodenough, J.B., (2000), “A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer”, *Journal of Alloys and Compounds* 303 – 304, 454 – 464.

Inagaki, T., Nishiwaki, F., Yamasaki, S., Akbay, T., Hosoi, K. (2008), “Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on lanthanum gallate electrolyte”, *Journal of Power Sources* 181, 274 – 280

Kanazawa, S., Ito, T., Yamada, K., Ohkubo, K., Nomoto, Y., Ishihara, T., Takita, Y., (2003), “Preparation of doped LaGaO<sub>3</sub> films by pulsed laser deposition”, *Surface and Coatings Technology* 169 – 170, 508 – 511.

Kittel, C. (2005) *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8. ed. LTC, 356p.

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.

Mauvya, F., Lenormand, P., Lalanne, C., Ansart, F., Bassat, J.M., Grenier, J.C., (2007), "Electrochemical characterization of YSZ thick films deposited by dip-coating process", *Journal Power Sources* 171, 783 – 788.

Minh, N.Q. (1993), "Ceramic Fuel Cell", *Journal of the American Ceramic Society* 76, 563 – 588.

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

Nascimento, A., Mohallen, N., (2009), "Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido", *Cerâmica* 55, 46 – 52.

Neamen, D.A., (2003), "*Semiconductor Physics and Devices*", McGraw-Hill 3ª edição.

Ohring, M., (1991), "The Materials Science of Thin Films", vol. 3 and 4, 79 – 177 and 195 – 243. *Academic Press, Inc.*

Patil, B.B., Pawar, S.H., (2007), "Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) films for solid oxide fuel cell applications", *Applied Surface Science* 253, 4994 – 5002.

Sora, I.N., Pelosato, R., Simone, A., Montanaro, L., Maglia, F., Chiodelli, G., (2006), "Characterization of LSGM films obtained by electrophoretic deposition (EPD)", *Solid States Ionics* 177, 1985 – 1989.

Stone, C., Morrison, A.E., (2002), "From curiosity to power to change the world", *Solid State Ionics* 152, 1 – 13.

Sun, H., Ma, W., Yu, J., Chen, X., Sen, W., Zhou, Y., (2012), "Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{A}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  thin film electrolyte deposited by RF magnetron sputtering on the porous anode support for IT-SOFC", *Vacuum* 86, 1203 – 1209.

Weber, A., Tiffée-Elen, I., (2004), "Materials and concepts for solid oxid fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications", *Journal of Power Sources* 127, 273 – 383.

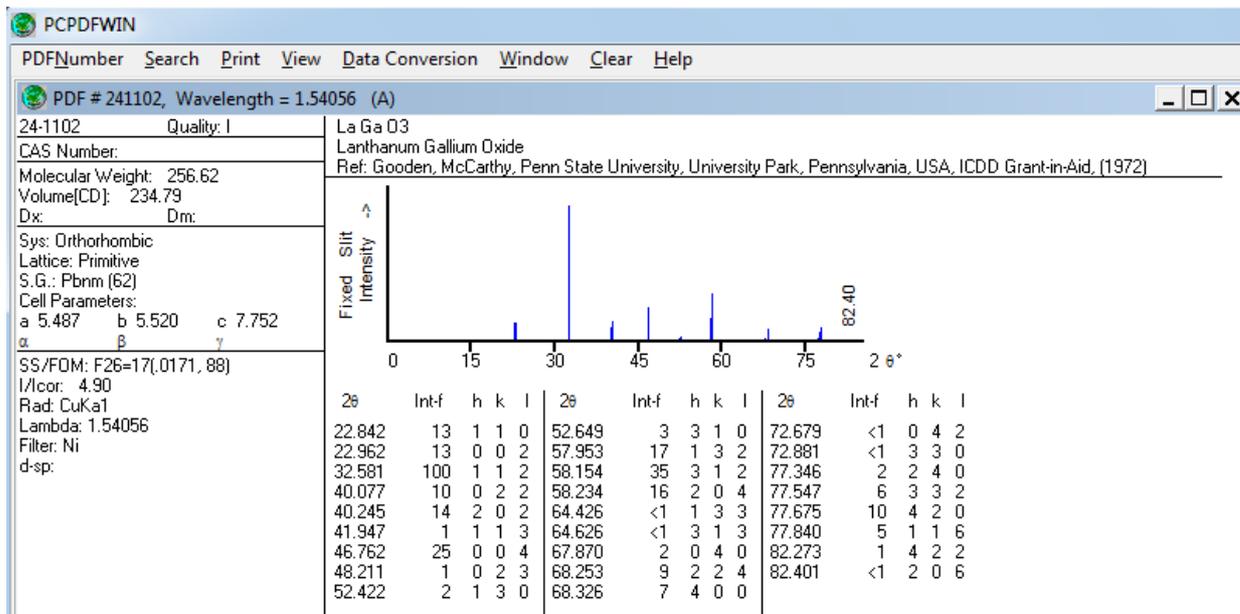
Taniguchi, I., van Landschoot, R.C., Schoonman, J., (2003), "Electrostatic spray deposition of  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.87}$  thin films", *Solid State Ionics* 160, 271 – 279.

Venâncio, S. A. (2005), "Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como catodos em pilhas a combustível de óxido sólido". Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes.

Xue, J., Shen, Y., Zhou, Q., He, T., Han, Y., (2010), "Combustion synthesis and properties of highly phase-pure perovskite electrolyte Co-doped  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  for IT-SOFCs", *Journal of Hydrogen Energy* 35, 294 – 300.

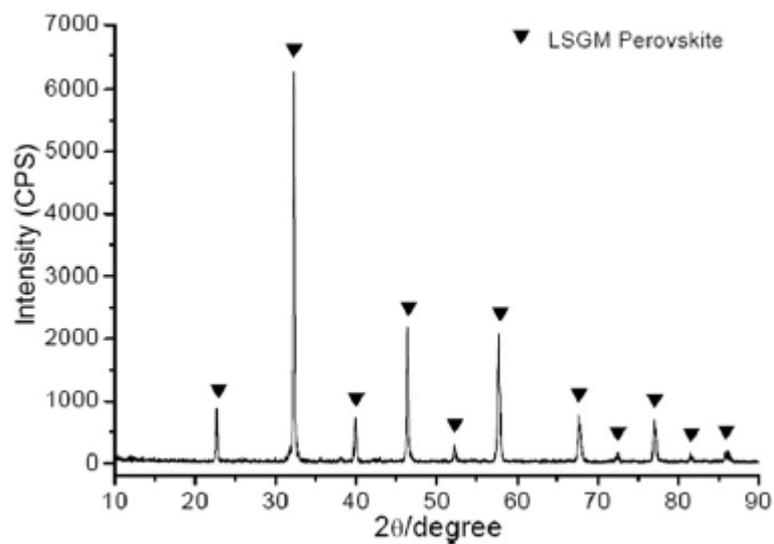
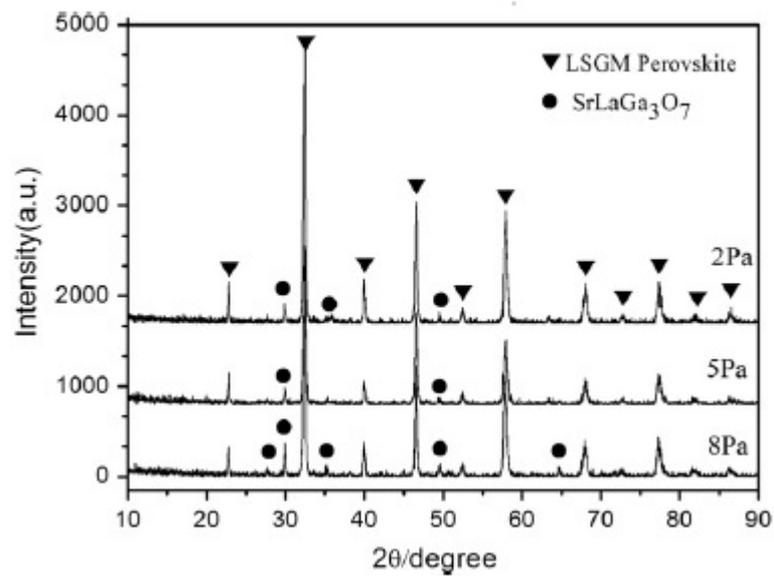
## ANEXO I

### Padrão de difratograma da estrutura do LaGaO<sub>3</sub>:



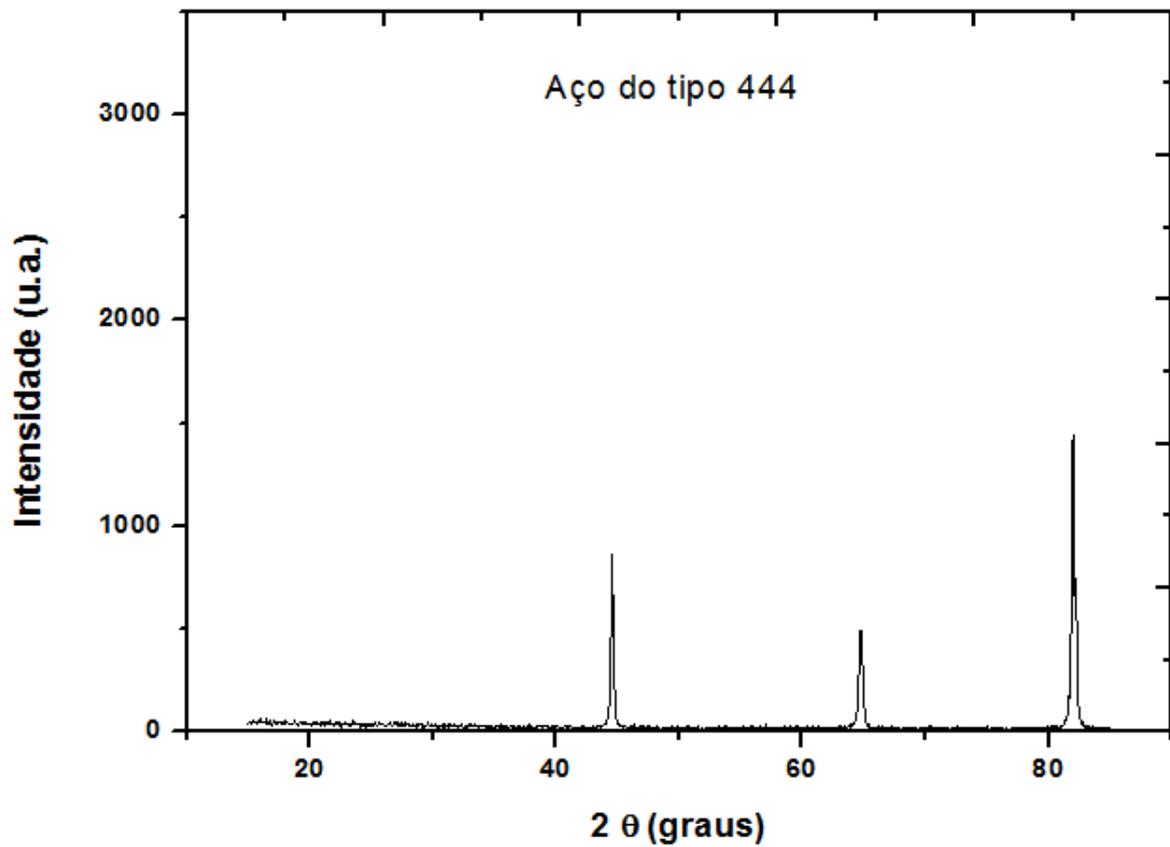
## ANEXO II

Padrões de Difratoformas de raios X encontrados por Sun, H. e colaboradores (2012) de filmes de GLDEM depositados por pulverização catódica.



## ANEXO III

Padrão de Difratoograma de raios X encontrado por Braga, R. (2012) de aço do tipo 444 utilizado como substrato neste trabalho.



## ANEXO IV

### Padrão de difratograma da estrutura do SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>:

