

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE LANTÂNIO DOPADOS COM
ESTRÔNCIO DEPOSITADOS SOBRE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA
(CFLE/ZEI) PARA APLICAÇÃO EM PILHAS PaCOS-TI**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO – 2013**

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE LANTÂNIO DOPADOS COM
ESTRÔNCIO DEPOSITADOS SOBRE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA
(CFLE/ZEI) PARA APLICAÇÃO EM PILHAS PaCOS-TI**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO – 2013**

**FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE LANTÂNIO DOPADOS COM
ESTRÔNCIO DEPOSITADOS SOBRE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA
(CFLE/ZEI) PARA APLICAÇÃO EM PILHAS PaCOS-TI**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 09 de agosto de 2013

Comissão examinadora:

Profa. Ana Lúcia Diegues Skury

(DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF/LAMAV

Prof. Prof. Eduardo Atem de Carvalho

(PhD., Engenharia Mecânica) – UENF/LAMAV

Prof. Josemar de Souza

(DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – UNIVERSO

Prof. Herval Ramos Paes Jr.

(D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF/LAMAV (Orientador)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO – 2013

Dedico este trabalho à minha família e a todos os amigos que souberam compreender as ausências e sempre me incentivaram a romper barreiras, realizar conquistas e alcançar novos horizontes.

AGRADECIMENTOS

Este momento é mais que linha após linha, gratidões e palavras fortes. É mais que perceber nomes ou citar personagens. É saber que é oportunidade de dar significado às ausências e anseios, e dar face à compreensão e incentivos. Buscar a maneira ímpar de dizer agradeco.

Agradeço hoje e sempre a Deus pela presença constante, saúde, sabedoria e caminhos lapidados que me proporciona a cada dia;

Agradeço com veemência a minha esposa “Osmânia” pelo porto seguro que é em minha vida e pelo amor retribuído sempre com carinho singular.

Agradeço fervorosamente a minha mãe, dona “Maria”, pelo estímulo incondicional, a meu pai, Jair Ribeiro Guimarães - Sr. “Lico” (*in memoriam*), pela educação e espírito presente, a todos os meus irmãos pelo zelo fraternal e apoios sinceros, e a toda a minha família que é para mim sempre tão grande em importância e afetos;

Ao longo dessa caminhada muitas pessoas torceram por mim e revigoraram minha dedicação ao trabalho, por isso exalto suas contribuições inigualáveis:

Ao meu professor e orientador Herval Ramos Paes Junior pelos ensinamentos, apoio incessante e confiança depositados, e pelo competente sorriso em atender anseios;

A todos, e todos com carinho enfático, colegas do laboratório de filmes que compartilharam dúvidas mescladas à descontração e rostos que sabem dividir, entender, compartilhar e apoiar;

Agradeço a todos os meus amigos Anderson..., Stênio..., Antônio..., Framir..., Sidnei..., João Marcos, Cesar..., Cláudio André..., e a todos no momento não citados e que não me privo de agradecer, por se fazerem presentes no meu crescimento pessoal e profissional, e em especial ao amigo Josemar que sempre se faz solícito na capacidade de compartilhar; especialíssimo à dona Maria que sabe nos brindar com o alimento da acolhida e do bom humor.

Agradeço com apreço particular a todos os professores que contribuíram para enriquecer e iluminar meus caminhos da cultura, desde a grandiosa E. E. Tomás Aquino Pereira a todos os horizontes de educação porque passei;

Agradeço com especial atenção a direção e colegas do C. E. Rotary por saberem compreender as encruzilhadas vividas pela busca e competência;

Agradeço aos professores Dr. Helion Vargas e Dr. André Guimarães do LCFIS pela parceria nas análises fototérmicas;

Agradecimento importante ao CNPq (CT-Energ) e a UENF pela oportunidade exemplar;

Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese; que sempre sejam retribuídos pela vida por quem a vida faz valer a pena; Meus sinceros agradecimentos!

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

FILMES DE COBALTITA FÉRRICA DE LANTÂNIO DOPADOS COM ESTRÔNCIO DEPOSITADOS SOBRE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (CFLE/ZEI) PARA APLICAÇÃO EM PILHAS PaCOS-TI

Valtency Ferreira Guimarães

09 de agosto – 2013

Orientador: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Jr.

Neste trabalho são estudados os efeitos das condições de deposição e processamento térmico de filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (CFLE) e filmes compósitos (CFLE+ZEI/CFLE) depositados pela técnica de spray-pirólise com utilização de um sistema modificado de deposição. Foram investigadas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas, além da estequiometria dos filmes e propriedades fototérmicas da meia célula CFLE/ZEI visando sua aplicação como catodo em pilhas a combustível do tipo PaCOS-TI. A caracterização por difração de raios X revelou a formação da estrutura perovskita após a etapa de tratamento térmico, não sendo evidenciadas fases secundárias, com tamanho de cristalito variando entre 19,32 - 32,06 nm. A caracterização elétrica exibiu a influência do material compósito, sendo encontrado para a condutividade elétrica valores de $\approx 24 \text{ S.cm}^{-1}$ e $\approx 90 \text{ S.cm}^{-1}$ para filmes de CFLE e CFLE+ZEI, respectivamente, até valores $\approx 155 \text{ S.cm}^{-1}$ para filmes contendo o compósito CFLE+ZEI entre o catodo de CFLE e o substrato de ZEI. A análise fototérmica evidenciou dependência com a espessura dos filmes, sendo encontrados valores de $(0,90 \pm 0,10) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $(0,21 \pm 0,03) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para a condutividade térmica, e valores de $(13 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $(16 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o CET de filmes de CFLE+ZEI e CFLE, respectivamente, confirmando a redução da incompatibilidade termoelástica, levando a concluir que os filmes com intercamada de transição se mostraram mais adequados para aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI.

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

**LANTHANUM FERRIC COBALTITE FILMS DOPED WITH STRONTIUM
DEPOSITED ON YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA (LSCF/YSZ) FOR
APPLICATION IN IT-SOFC**

VALTENCY FERREIRA GUIMARÃES

AUGUST - 2013

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

This work studied the effects of the deposition conditions and thermal processing of ferric cobaltite doped lanthanum strontium films (SOFC) and composite films (SOFC+YSZ/SOFC) deposited by spray pyrolysis using a modified deposition system. Were investigated the structural, morphological, electrical and properties of the films, also stoichiometry and photothermal properties of the half-cell SOFC/YSZ aiming their application as cathode in fuel cells IT-SOFCs. The characterization by X-ray diffraction showed the formation of perovskite phase after the heat treatment and didn't show secondary phases, with crystallite size ranging from 19,32 to 32,06 nm. Electrical characterization denoted the influence of composite material in electric conductivity and found values $\approx 24 \text{ S.cm}^{-1}$ and $\approx 90 \text{ S.cm}^{-1}$ for pure SOFC and composite SOFC+YSZ films, respectively, up to values $\approx 155 \text{ S.cm}^{-1}$ for films containing composite SOFC+YSZ between the cathode and the YSZ substrate. The photothermal analysis showed dependency with the films thickness, finding values of $(0,90 \pm 0,10) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ and $(0,21 \pm 0,03) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for the thermal conductivity, and values of $(13 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $(16 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ to the TEC of the composite films SOFC+YSZ and SOFC, respectively, confirming the reduction of thermoelastic incompatibility, concluding that films with interlayer transition were more appropriate for application in cells type IT-SOFC.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL			I
ÍNDICE DE FIGURAS			IV
ÍNDICE DE TABELAS			XIII
CAPÍTULO	1	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO	2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	2.1	O sistema PaCOS	4
	2.2	O eletrodo catódico no sistema PaCOS	5
	2.3	O eletrodo catódico de CFLE	10
	2.4	O eletrólito de ZEI	13
	2.5	A interface catodo/eletrólito	15
	2.6	Investigação da interface catodo/eletrólito - CFLE/ZEI	21
	2.7	Técnicas de deposição de filmes catódicos para pilhas PaCOS	30
	2.7.1	Deposição de filmes catódicos por spray pirólise (DSP)	30
	2.7.2	Deposição de filmes por spray eletrostático (DSE)	32
	2.7.3	Deposição de filmes por laser pulsado (DLP)	37
	2.7.4	Deposição de filmes por serigrafia	46
	2.8	Análise do Coeficiente de Expansão Térmica (CET) de catodos	47
	2.9	Propriedades Elétricas	57
CAPÍTULO	3	MATERIAIS E MÉTODOS	65
	3.1	Metodologia	65
	3.1.1	Substratos para deposição	66
	3.1.2	Solução precursora dos filmes de CFLE e compósitos de CFLE+ZEI	66
	3.1.3	Deposição dos filmes de CFLE e de CFLE+ZEI por spray pirólise	67
	3.1.4	Condições e Parâmetros Operacionais	69
	3.1.5	Pré-Tratamento Térmico dos Filmes	70
	3.1.6	Tratamento Térmico dos Filmes	70

3.2	Caracterização dos Filmes de CFLE e de CFLE+ZEI	71
3.2.1	Caracterização Estrutural	71
3.2.1.1	Análise dos tamanhos dos cristalitos	73
3.2.2	Caracterização Composicional	73
3.2.3	Caracterização morfológica	75
3.2.4	Caracterização Elétrica	76
3.2.5	Caracterização fototérmica da meia-célula ZEI/CATODO	77
3.2.5.1	Capacidade Térmica Específica (ρc) do sistema ZEI/CFLE	78
3.2.5.2	Difusividade (α) e Condutividade Térmicas (k) do sistema ZEI/catodo	79
3.2.5.2.1	Modelo teórico do sistema ZEI/catodo	81
3.2.5.3	Coeficiente de Expansão Térmica (α_T) dos filmes catódicos	82
CAPÍTULO 4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1	Caracterização estrutural	84
4.1.1	Caracterização estrutural de filmes de CFLE depositados sobre substrato comercial de ZEI	84
4.1.1.1	Análise dos tamanhos de cristalitos dos filmes de CFLE depositados sobre ZEI	86
4.1.2	Caracterização estrutural de filmes compósitos depositados sobre ZEI	89
4.1.2.1	Análise dos tamanhos de cristalitos de filmes compósitos sobre ZEI	91
4.2	Caracterização Morfológica	94
4.2.1	Morfologia de filmes de CFLE depositados sobre ZEI	94
4.2.2	Morfologia de filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados sobre ZEI	99
4.2.3	Morfologia de filmes de CFLE com material compósito de transição depositados sobre ZEI	107
4.3	Caracterização Composicional	113

4.4	Caracterização Elétrica	114
4.4.1	Caracterização elétrica de filmes de CFLE depositados sobre ZEI	115
4.4.2	Caracterização elétrica de filmes compósitos de CFLE+ZEI sobre ZEI	120
4.4.3	Caracterização elétrica de filmes de CFLE com material compósito de transição sobre ZEI	123
4.5	Caracterização Fototérmica	127
4.5.1	Análise de meia célula ZEI/CFLE obtida em sistema tradicional de deposição por spray-pirólise	128
4.5.2	Análise de meias células ZEI/CFLE e ZEI/CFLE+ZEI obtidas em sistema modificado de deposição	140
CAPÍTULO 5	CONCLUSÕES	142
5.1	Conclusões	142
5.2	Sugestões para futuros trabalhos	144
5.3	Trabalhos Publicados	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		145
ANEXO I	Ficha do padrão JCPDS para filmes de CFLE com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	157
ANEXO II	Informações fornecidas pelo fabricante sobre o eletrólito de ZEI (8%mol) utilizado como substrato de deposição	158

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	2.1	Princípio operacional de uma pilha a combustível de óxido sólido convertendo energia química em energia elétrica	5
Figura	2.2	Representação esquemática da célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3	7
Figura	2.3	Modelo da estrutura de CFLE (a) sem e (b) com a vacância de oxigênio e condução do íon oxigênio	8
Figura	2.4	Diagrama esquemático do funcionamento eletroquímico de uma PaCOS unitária	9
Figura	2.5	Tipos de conceito de pilha: (a) conceito de pilha planar convencional com eletrólito como suporte; (b) conceito com o anodo como suporte	15
Figura	2.6	Micrografias obtidas por MEV de pilhas suportadas pelo eletrólito com catodo CFLE (a) catodo simples com espessura de 31,26 μm ; (b) catodo gradual, com espessura de 38,90 μm ; (c) camada interna gradual, com espessura em torno de 10,00 μm	16
Figura	2.7	Propriedades de pilhas PaCOS com catodos de CFLE2864 gradual e simples	17
Figura	2.8	Variação da resistência de polarização interfacial do compósito CFLE/CDS sinterizado a 850 °C durante o teste termo-cíclico realizado entre 100 e 650 °C	18
Figura	2.9	Esquema de (a) amostra de referência e (b) amostra DLP modificada do sistema PaCOS	20
Figura	2.10	Micrografia obtida por MEV da microestrutura do catodo poroso CFLE	20
Figura	2.11	Micrografias das secções transversais obtidas por MEV da (a) pilha simétrica de referência e da (b) pilha com camada de CFLE por deposição por laser pulsado	21
Figura	2.12	Micrografias MEV dos catodos testados (tabela 2.1); (a, b) vista de topo; (c, d) secção transversal da interface catodo/eletrólito	22

Figura	2.13	Comparação das condutâncias de polarização de circuito aberto R_F^{-1} para os eletrodos a diferentes temperaturas (gráfico de Arrhenius)	23
Figura	2.14	Catodos CFL ₅₈ E sinterizados: a) 1040 °C, b) 1080 °C e c) 1120 °C	25
Figura	2.15	Catodos de a) CFL55E e b) CFL60E, sinterizados a 1080 °C, e c) catodo CFL60E sinterizado a 1120 °C	26
Figura	2.16	Gráfico densidade de corrente X voltagem a 750 °C para pilhas simples com catodos CFL58E sinterizados a várias temperaturas incluindo a intercamada de CDG	26
Figura	2.17	Gráficos da densidade de corrente versus voltagem a 700 e 800 °C para pilhas simples do catodo CFLE com diferentes composições no sítio-A, em comparação com pilhas contendo catodos de referência MLE/ZEI	28
Figura	2.18	Difratogramas de raios X de filmes compósitos de CFLE+ZEI (a) como preparada, e testada a 750 °C em diferentes tempos	29
Figura	2.19	Esquema do sistema de deposição pelo método de spray pirólise	30
Figura	2.20	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados a 400 °C com fluxo de 2 mL.min ⁻¹ , tratados termicamente a 800 °C durante: (A) 2 h, (B) 4 h e (C) 6 h	31
Figura	2.21	Diagrama esquemático do padrão experimental para deposição por spray eletrostático	32
Figura	2.22	Tipos de morfologias obtidas por deposição por spray eletrostático: I - filme denso; II - filme denso com partículas incorporadas; III - poroso com camada inferior densa; IV - estrutura fractal porosa	33
Figura	2.23	Estágios iniciais da propagação de uma gota líquida em uma superfície plana e lisa	34

Figura 2.24	Micrografias obtidas por MEV de filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados em substratos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ a 300 °C por 1 h com aumento gradual das distâncias bico-substrato para dois diferentes fluxos da solução	35
Figura 2.25	Micrografias obtidas por MEV de filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados em substratos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ usando fluxo da solução de 1,5 mL/h e aumento gradual da temperatura para duas diferentes distâncias bico-substrato. Na inserção, secção transversal do filme de CFLE	36
Figura 2.26	Diagramas ATD/TG da solução precursora de CFLE, obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min no ar	37
Figura 2.27	Esquema da câmara de evaporação tradicional do sistema de deposição por DLP	38
Figura 2.28	Imagem do eletrólito com borda de alinhamento, catodo e eletrodo de referência na parte superior	39
Figura 2.29	Difratogramas de raios X de diferentes filmes catódicos: (a) CFLE preparado por spray pirólise e (b) CFLE preparado por deposição a laser (DLP)	41
Figura 2.30	Microestruturas catódicas: A) preparado por DLP, B) preparado por spray pirólise, C) spray com adição de formador de poros, D) de dupla camada consistindo de uma fina camada densa preparada por DLP e camada catódica por DSP depositada no topo	42
Figura 2.31	Efeitos na RAE de acordo com a preparação do catodo por DLP, por spray pirólise, com adição de formador de poros e catodo de dupla camada com uma densa camada inferior	43
Figura 2.32	Energias de Ativação (E_a) a partir da RAE para o sistema CFLE em função da fração de volume de CDG	44
Figura 2.33	Gráfico de Arrhenius da Resistência em Área Específica (RAE) para eletrodos compósitos CFLE/CDG	44
Figura 2.34	Resistência em Área Específica (RAE) dos catodos, consistindo de diferentes materiais: CFLE e compósito CFLE/CDG	45

Figura	2.35	Esquema do processo de deposição de filmes por serigrafia	46
Figura	2.36	Imagem de microscopia obtida por MEV de filmes do anodo CFLE e catodo MLE depositados em eletrólito de ZEI por serigrafia	47
Figura	2.37	Coeficiente de Expansão Térmica do eletrólito ZEI em função da temperatura, com várias quantidades de Y_2O_3 medidos por um dilatômetro	51
Figura	2.38	Curvas de expansão térmica linear do catodo $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ em função da temperatura	52
Figura	2.39	Coeficientes de Expansão Térmica linear (tabela 2.5) do catodo $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ em função da quantidade de Fe (mol)	53
Figura	2.40	Gráfico da condutividade elétrica do catodo $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ em função da temperatura de medida	55
Figura	2.41	Gráfico de $\log \sigma T \times 1000/T$ para $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_3$	55
Figura	2.42	Gráfico esquemático do logaritmo da concentração de buracos em função do inverso da temperatura para semicondutor do tipo p	59
Figura	2.43	Arranjo experimental para o método duas pontas	60
Figura	2.44	Curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de estequiometria $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente	61
Figura	3.1	Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes catódicos	65
Figura	3.2	Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray pirólise modificado disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF	68
Figura	3.3	Diagrama esquemático do difratômetro de Raios X disponível no LAMAV/CCT/UENF	72
Figura	3.4	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) por Energia Dispersiva (EDX) disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento	74

Figura 3.5	Montagem experimental para a determinação da capacidade térmica específica (ρc) à pressão constante disponível no LCFIS/CCT/UENF	78
Figura 3.6	Montagem esquemática do espectrômetro fotoacústico disponível no LCFIS/CCT/UENF	80
Figura 3.7	Montagem esquemática da seção transversal da célula fotoacústica aberta - CFA	81
Figura 4.1	Difratogramas de raios X do substrato de ZEI comercial e de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 400°C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min ⁻¹ , tratados termicamente por 4 horas nas temperaturas: 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C	85
Figura 4.2	Deconvolução dos picos dos filmes de CFLE depositados em substrato comercial de ZEI à temperatura de 400 °C, tratados termicamente por 4 h: (A) 600 °C, (B) 700 °C, (C) 800 °C, (D) 900 °C, (E) 1000 °C	88
Figura 4.3	Tamanhos de cristalito dos filmes de CFLE depositados sobre substrato comercial de ZEI, em função da temperatura de tratamento térmico	89
Figura 4.4	Difratogramas de raios X de filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE+ZEI/CFLE depositados sobre ZEI comercial por diferentes tempos na temperatura de substrato de 400°C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min ⁻¹ , tratados termicamente por 4 horas na temperatura de 800°C	90
Figura 4.5	Deconvolução dos picos dos filmes compósitos de CFLE+ZEI (A) td 20 min, (B) td 30 min, e de CFLE+ZEI/CFLE (C) td 20 min, (D) td 30 min, depositados em substrato comercial de ZEI à temperatura de 400 °C, tratados termicamente por 4 h a 800 °C	92
Figura 4.6	Tamanhos de cristalito dos filmes compósitos depositados sobre substrato comercial de ZEI, em função da composição e tempo de deposição	93

- Figura 4.7 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE em diferentes aumentos, depositado a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X 96
- Figura 4.8 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção transversal de filmes de La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} depositados sobre ZEI a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C por 4 h durante: (A) 10 min, (B) 20 min, (C) 30 min e (D) 40 min, respectivamente 97
- Figura 4.9 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEI depositado a 400 °C por 15 min: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X 100
- Figura 4.10 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEI depositado a 400 °C por 20 min: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X 101
- Figura 4.11 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEI depositado a 400 °C por 30 min: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X 102
- Figura 4.12 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filmes compostos CFLE+ZEI, depositados a 400 °C com fluxo de 1 mL.min⁻¹, tratados a 800 °C por 4 h: (A) por 20 min (10682X), (B) por 30 min (10682X) 103
- Figura 4.13 Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme composto CFLE+ZEI depositado por 20 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X 104

Figura 4.14	Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme composto CFLE+ZEI depositado por 30 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min ⁻¹ , tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X	105
Figura 4.15	Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE com material composto de transição (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X	108
Figura 4.16	Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme de CFLE com camada funcional do composto CFLE+ZEI, depositado por 20 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min ⁻¹ , tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X.	110
Figura 4.17	Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme de CFLE com camada funcional do composto CFLE+ZEI, depositado por 30 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min ⁻¹ , tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X	111
Figura 4.18	Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE com material composto de transição, depositado por 20 min a 400 °C com fluxo de 1 mL.min ⁻¹ , tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 10682X, (B) 17091X	112
Figura 4.19	Variação da concentração em porcentagem atômica dos elementos nos filmes de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados sobre ZEI comercial em função da temperatura de tratamento térmico	114
Figura 4.20	Variação do produto σT em função da temperatura de medida para filmes de CFLE depositados em substratos comerciais de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas	116

Figura	4.21	Condutividade elétrica (σ) estimada a 800 °C para filmes de CFLE depositados em substrato de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas	119
Figura	4.22	Variação do produto σT em função da temperatura de medida para filmes compósitos CFLE+ZEI depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas a 800 °C	121
Figura	4.23	Condutividade elétrica (σ) para filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos e tempos, tratados termicamente por 4 horas a 800 °C	122
Figura	4.24	Variação do produto σT em função da temperatura de medida para filmes de CFLE com camada gradual de CFLE+ZEI, depositados sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas	124
Figura	4.25	Condutividade elétrica (σ) para filmes de CFLE com camada gradual de CFLE+ZEI, depositados sobre substrato de ZEI comercial com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas	126
Figura	4.26	(a) Amplitude fotoacústica em função da frequência de modulação; (b) Amplitude fotoacústica em função da raiz quadrada da frequência	129
Figura	4.27	Diagrama da temperatura em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) do substrato comercial de zircônia estabilizada com ítria (ZEI)	130
Figura	4.28	Diagrama da temperatura em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) da meia célula CFLE/ZEI	130
Figura	4.29	Sinal fotoacústico em função da frequência para filmes com diferentes espessuras: (a) 1,73 μm , (b) 3,06 μm , (c) 9,44 μm e (d) 14,7 μm	131

Figura 4.30	Diagrama da fase fotoacústica em função da frequência de modulação para filmes de CFLE com diferentes espessuras: 1,73 μm (círculos), 3,06 μm (quadrados), 9,44 μm (losangos) e 14,7 μm (triângulos)	132
Figura 4.31	(a) Difusividade térmica (α) de filmes de CFLE em função da espessura; (b) Coeficiente de expansão térmica (α_T) de filmes de CFLE em função da espessura	133
Figura 4.32	Medida fotoacústica na amostra de ZEI: logaritmo natural da amplitude (triângulos) e fase normalizada (quadrados) como função da raiz quadrada da frequência de modulação	135
Figura 4.33	Amplitude do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação para o filme compósito CFLE+ZEI	137
Figura 4.34	Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras de filmes compósitos CFLE+ZEI, considerando apenas a faixa de frequência em que a contribuição termoelástica é predominante	138
Figura 4.35	Difusividade efetiva das amostras para filmes do compósito CFLE+ZEI (símbolos abertos) e CFLE puro (símbolos cheios) como função da fração $L_1/(L_1+L_2)$ da espessura	139
Figura 4.36	Coeficiente de expansão térmica efetivo para amostras de filmes (a) do compósito CFLE+ZEI e (b) de CFLE puro, como função da fração $L_1/(L_1+L_2)$ da espessura	140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	2.1	Composição e dados de preparação dos eletrodos analisados por Bebelis, et. <i>al.</i> (2007) - adaptado	22
Tabela	2.2	Dados dos materiais catódicos analisados por Mai et. <i>al.</i> (2005) - adaptado	24
Tabela	2.3	Densidade de corrente (A/cm^2 , a 700 mV) e Resistência em Área Específica ($m\Omega cm^2$) de pilhas simples com catodos CFL58E em função da temperatura de sinterização T_S	27
Tabela	2.4	Dados selecionados por Tshipis e Kharton (2008) da condutividade total e CETs para o catodo $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ no ar - adaptado	49
Tabela	2.5	Valores de CETs calculados a partir das curvas de expansão térmica linear	53
Tabela	2.6	Condutividade eletrônica e CET de diferentes catodos de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$	56
Tabela	2.7	Óxidos tipo perovskita: expansão térmica ($CET_{30-1000^\circ C}$), condutividades eletrônica (σ) e iônica (σ_o) a 800 °C no ar	57
Tabela	2.8	Valores típicos das energias de ativação para filmes de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ depositados à temperatura de 400 °C e fluxo de $2 mL.min^{-1}$, tratados termicamente a 800 °C	62
Tabela	3.1	Precursores utilizados na preparação da solução catódica, procedência e pureza	67
Tabela	3.2	Precursores utilizados na preparação dos filmes de ZEI, procedência e pureza	67
Tabela	3.3	Parâmetros de deposição por spray pirólise para os filmes de CFLE e CFLE+ZEI em substratos eletrólitos de ZEI	70
Tabela	4.1	Espessuras de filmes de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ tratados termicamente à temperatura de 800 °C em função do tempo de deposição	98

Tabela	4.2	Energias de ativação de filmes de CFLE depositados a 400 °C sobre substratos comerciais de ZEI, tratados termicamente por 4 h em diferentes temperaturas	118
Tabela	4.3	Energias de ativação de filmes compósitos CFLE+ZEI depositados a 400 °C sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos e tempos, tratados termicamente por 4 horas a 800 °C	122
Tabela	4.4	Energias de ativação de filmes de CFLE com camada com o material compósito de transição CFLE+ZEI, depositados por 20 min sobre substrato de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas	125
Tabela	4.5	Propriedades térmicas em função do tempo de deposição e espessura do filme de CFLE	134
Tabela	4.6	Difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), e coeficiente de expansão térmica (α_T) dos materiais analisados	141

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

A Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) é considerada uma tecnologia promissora para a geração de energia elétrica, devido à elevada eficiência de operação e à flexibilidade no uso de diferentes combustíveis (Venâncio et. *al.*, 2008; Zivkovic et. *al.*, 2011). São dispositivos de conversão de energia que produzem eletricidade por combinar eletroquimicamente um combustível e um oxidante através de um eletrólito óxido condutor iônico (Minh, 2004). Pode ser considerada uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (Marinha et. *al.*, 2011; De Florio et. *al.*, 2004).

A principal característica de uma PaCOS é a sua capacidade para converter a energia química diretamente em energia elétrica sem a necessidade de combustão, proporcionando maior eficiência na conversão que a maioria dos métodos convencionais termomecânicos (por exemplo, turbinas a vapor). Assim, as pilhas a combustível têm emissões de dióxido de carbono muito mais baixas do que tecnologias baseadas em combustíveis fósseis para a mesma potência (Tu e Stimming, 2004).

Uma das características das pilhas PaCOS é seu funcionamento na faixa de temperaturas entre 600 e 1000 °C, possibilitando altas taxas de reações, tanto química como eletroquímica, sem a utilização de catalisadores nobres (Silva et. *al.*, 2007). Porém, significativos esforços ainda são necessários para desenvolver geradores comercialmente viáveis, em particular para aumentar sua estabilidade a longo prazo e reduzir custos.

Esses problemas podem ser parcialmente resolvidos através da diminuição da temperatura de operação para 500 - 800 °C (PaCOS-TI); o que pode tornar possível a utilização de materiais mais baratos na sua confecção, suprimir a degradação causada pela alta temperatura de operação e pela ciclagem térmica, facilitar a miniaturização e melhorar a eficiência (Tsipis e Kharton, 2008). Assim, são importantes os notáveis esforços que têm sido feitos na análise do mecanismo de degradação global do sistema PaCOS (Yokokawa et. *al.*, 2008).

A fabricação de catodos para o sistema PaCOS na forma de filmes insere-se como uma pesquisa recente, mas muito difundida nos meios científicos e os resultados relatados ainda não apresentaram características ideais para sua aplicação em pilhas do tipo PaCOS. Além disso, a produção desses filmes com utilização da técnica de spray pirólise é ainda menos difundida, não existindo condições otimizadas para sua preparação.

Nesse sentido, surgem cada vez mais pesquisas para otimização de materiais que permitam a operação de pilhas com alta geração de energia a baixas temperaturas, e investigações das técnicas de deposição de filmes como forma de processamento. É promissor aperfeiçoar o desempenho do catodo através da seleção de novas composições (Fu et. *al.*, 2005), otimizar a interface catodo/eletrólito e alcançar compatibilidade de coeficientes de expansão térmica (CET) para permitir ciclos térmicos rápidos (Tucker, 2010).

Quanto aos materiais, a perovskita Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio (CFLE) tem se destacado como um dos mais promissores materiais catódicos para PaCOS-TI (Beckel et. *al.*, 2007; Vargas et. *al.*, 2007; Houa et. *al.*, 2010), e sua combinação com o eletrólito Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) tem apresentado excelentes resultados (Fisher II e Chuang, 2009).

Assim, o enfoque no estudo da produção de filmes de CFLE pela utilização da técnica de deposição por spray pirólise visando sua aplicação como eletrodo catódico em pilhas do tipo PaCOS-TI se faz muito importante. As propriedades elétricas, estruturais, morfológicas e a caracterização das propriedades térmicas dos filmes devem ser alvos de pesquisa. Os efeitos das condições de tratamento térmico, bem como sua influência no possível descasamento térmico dos filmes com o eletrólito de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) utilizado como substrato para crescimento dos filmes também deve ser objeto de estudo.

Neste contexto, este trabalho visa à preparação e análise de filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio dopados com Estrôncio (CFLE) como eletrodo catódico de pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS), depositados pelo método de spray pirólise sobre eletrólitos comerciais de Zircônia Estabilizada com Ítria 8%mol (8ZEI), através de medidas de condutividade elétrica, caracterização morfológica, análise de estequiometria, estrutural e fototérmica.

Foram realizadas análises variando a temperatura de tratamento térmico dos filmes depositados sobre ZEI (600 a 1000 °C), além da investigação de filmes compósitos CFLE+ZEI e de filmes de CFLE contendo uma camada de transição do compósito. Foram, também, realizados estudos dos coeficientes de expansão térmica (CET) dos filmes de CFLE e filmes compósitos de CFLE+ZEI, bem como estudos das propriedades térmicas da meia célula catodo/eletrólito - CFLE/ZEI.

É importante destacar que esta tese inova no estudo da incompatibilidade termoelástica entre o filme catódico e o substrato eletrólito de uma pilha a combustível, buscando confirmar que a confecção de filmes compósitos pode ser um processo bem sucedido com relação à melhoria na incompatibilidade térmica dos componentes, analisando filmes com intercamada de transição e, portanto, mais adequados para a aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI.

Destaca-se ainda que esta tese insere-se na tentativa de viabilizar um sistema de deposição modificado da técnica de spray pirólise, que permita a combinação de diferentes soluções precursoras, bem como a otimização da deposição de filmes compósitos obtendo, se necessário, camadas com variação gradual de composição.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O sistema PaCOS

As Pilhas (células) a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS, SOFC - “Solid Oxide Fuel Cell”) são os dispositivos conhecidos mais eficientes para a conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica (Ramesh e Raju, 2012; Singhal e Kendall, 2004). Como é considerado um sistema com capacidade de geração de energia elétrica mais eficiente, versátil e menos poluente, a pilha PaCOS tem sido fortemente estudada nos últimos anos (Lim et. *al.*, 2012; Ramesh e Raju, 2012; Ruiz-Morales et. *al.*, 2006).

A pilha PaCOS oferece uma tecnologia para geração eletroquímica de eletricidade de baixa poluição e eficiência elevada (Amado et. *al.*, 2007; Fan et. *al.*, 2010). Significantes progressos vêm ocorrendo no desenvolvimento do sistema, porém ainda apresenta dificuldades para alcançar uma viabilidade comercial devido aos problemas de degradação a longo prazo associados às altas temperaturas de funcionamento. Em adição ao custo e desempenho, a durabilidade a longo prazo é um dos requisitos mais importantes para a sua comercialização (Lim et. *al.*, 2012).

Devido às altas temperaturas de operação e fabricação dos materiais componentes, degradações associadas com, por exemplo, envelhecimento térmico, incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e sinterização, são apontadas como críticas para o desenvolvimento desta tecnologia (De Florio et. *al.*, 2010).

Recentes esforços têm sido destinados para diminuir o custo da pilha PaCOS diminuindo a temperatura de operação a 700 °C ou menos (Liu et. *al.*, 2010; Lee et. *al.*, 2010), uma vez que as PaCOS convencionais são usualmente operadas em temperaturas em torno de 1000 °C (Yamaji et. *al.*, 2004). A redução da temperatura de operação para temperaturas intermediárias (TI) (500-700 °C) não apenas pode prolongar a durabilidade dos componentes da pilha como também trazer diversas vantagens, como a seleção de materiais mais baratos para interconectores e coletores, simplificando selantes e problemas de corrosão (Haanapel et. *al.*, 2005), permitindo a utilização de procedimentos de menor custo de fabricação.

Uma pilha unitária de óxido sólido consiste, essencialmente, de dois eletrodos porosos (catodo e anodo) separados por um eletrólito cerâmico denso condutor iônico (Dos Santos et. *al.*, 2012; Patil e Pawar, 2007; Li et. *al.*, 2010).

No anodo o combustível (hidrogênio ou gás natural) é oxidado, reagindo com os íons oxigênio provenientes do eletrólito, liberando elétrons e formando água e/ou dióxido de carbono (Amado et. *al.*, 2007; Beckel et. *al.*, 2007). Os elétrons produzidos no anodo são transportados pelo circuito externo até o catodo onde o oxigênio é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao anodo, completando a reação. O trabalho elétrico é realizado pelos elétrons do circuito externo (De Florio et. *al.*, 2010). A figura 2.1 mostra o esquema operacional da pilha PaCOS.

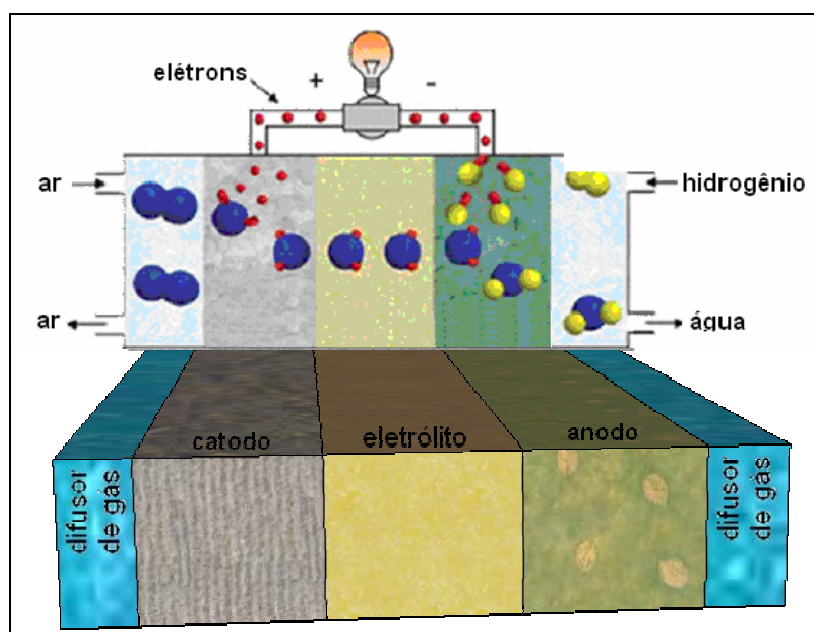


Figura 2.1 - Princípio operacional de uma pilha a combustível de óxido sólido convertendo energia química em energia elétrica.

2.2 - O eletrodo catódico no sistema PaCOS

O eletrodo catódico em um dispositivo PaCOS deve possuir características de condutividades iônica e eletrônica, estabilidade química e estrutural e expansão térmica compatíveis com o eletrólito e o interconector, com os quais o eletrodo fica em contato e, ainda, porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito. Segundo Amado et. *al.* (2007), condutividade iônica de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$, condutividade eletrônica entre 10^2 e 10^3 S.cm^{-1} ,

energia de ativação do processo de condutividade menor que 1 eV e porosidade de em torno de 30 %.

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

Materiais comumente utilizados como catodo, por exemplo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ (MLE), perdem a sua atividade eletrocatalítica em temperaturas intermediárias/baixas, de modo que a resistência à polarização catódica interfacial torna-se predominante sobre a resistência de polarização anódica e a resistência ôhmica. Assim, o desenvolvimento de um novo eletrodo catódico de alto desempenho é essencial (Lee et. *al.*, 2010). Os materiais cerâmicos com estrutura cristalina perovskita do tipo ABO_3 , com substituições dos íons dos sítios “A” por Sr e dos sítios “B” por Fe, vêm sendo atualmente muito estudados e têm suas características e comportamento funcional, como eletrodos deste tipo de pilha, cada vez mais difundidos.

Atualmente diversos grupos de pesquisa (Liu et. *al.*, 2012; Hardy et. *al.*, 2012) referem que o material perovskita Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (CFLE) tem se mostrado um excelente candidato a compor o dispositivo PaCOS-TI como eletrodo catódico, por apresentar melhor condução mista iônica-eletrônica, com x e y escolhidos de forma a oferecer maior faixa de temperatura de operação compatível com o equivalente coeficiente de expansão térmica (CET) do eletrólito (Houa et. *al.*, 2010), e por ser capaz de aumentar a condutividade iônica e eletrônica e a superfície de troca do oxigênio, explicada pelo maior número de vacâncias O_2 e buracos eletrônicos.

A Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio possui estrutura cristalina ortorrômbica de uma estrutura perovskita, como pode ser visto na figura 2.2. As esferas vermelhas são átomos de oxigênio, a esfera azul é o cátion menor e as amarelas, os cátions maiores.

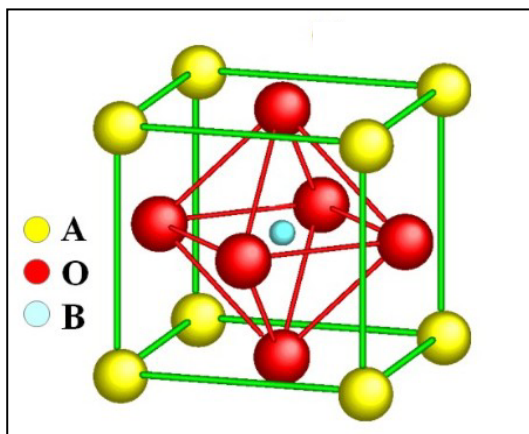


Figura 2.2 - Representação esquemática da célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 (<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>).

Um modelo da estrutura CFLE sem e com vacância de oxigênio é apresentado na figura 2.3 (a) e (b). Em CFLE com vacâncias de oxigênio, figura 2.3 (b), análises feitas por Itoh e Nakayama (2012) constataram que as vacâncias de oxigênio devem se localizar preferencialmente ao redor dos átomos de Co, ou seja, íons Co são armadilhas para as vacâncias de oxigênio. Segundo esses autores, para óxidos perovskita contendo Co e Fe, a migração de oxigênio é aprimorada com o aumento da quantidade de íons Co, apesar do efeito armadilha da vacância de oxigênio. Assim, o papel dos íons Co é o de aumentar o número de vacâncias de oxigênio, bem como melhorar a migração do oxigênio à sua volta.

Ressalta-se, no entanto, que a migração de íons oxigênio é controlada pelo íon óxido associado ao íon Fe, uma vez que a maioria dos sítios B (80%) é constituída por íons de Fe, de modo que a vacância de oxigênio tem que passar através da vizinhança dos íons Fe. Itoh e Nakayama (2012) apresentaram um modelo esquemático de uma estrutura do catodo CFLE com seus átomos denotados por cores, em destaque azul o íon cobalto, sem a evidência da condução do íon oxigênio, figura 2.3-a, e também destacando a vacância de oxigênio e condução do íon oxigênio, mostrado na figura 2.3-b.

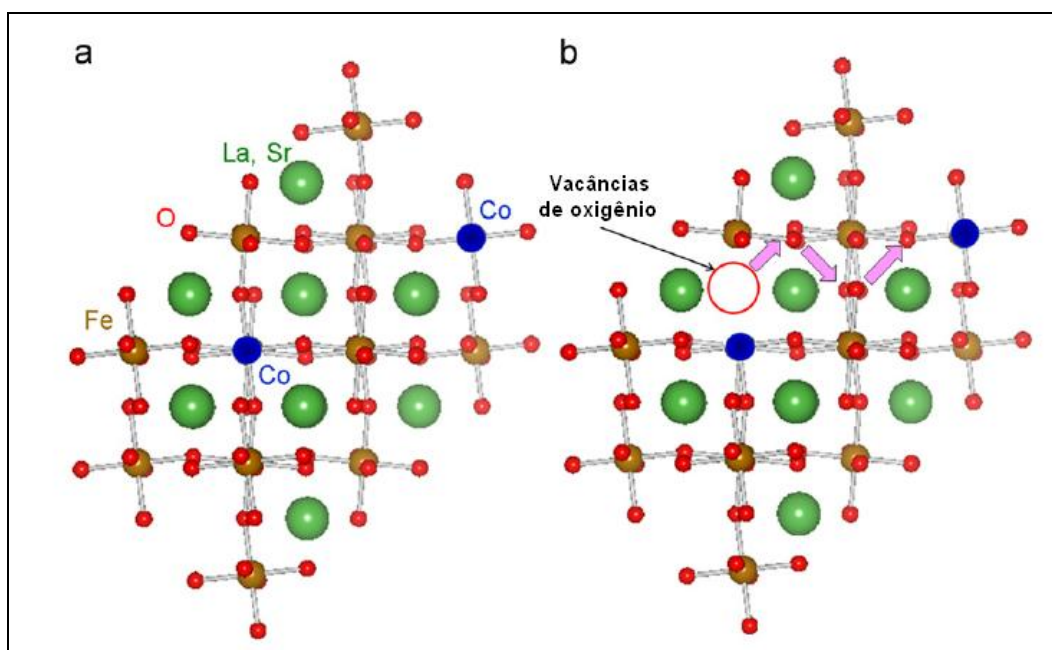


Figura 2.3 - Modelo da estrutura de CFLE (a) sem e (b) com a vacância de oxigênio e condução do íon oxigênio (Itoh e Nakayama, 2012).

O “design” microestrutural do filme catódico é um importante fator a ser considerado para a otimização de seu desempenho (Holtappels e Bagger, 2002). Uma combinação de microestrutura porosa e de pequenos tamanhos de partículas melhora as propriedades catalíticas, melhorando a difusão do gás e ampliando as áreas de superfície reativa. A possibilidade de produzir diferentes tipos de microestruturas utilizando as técnicas de síntese dos materiais torna-se, portanto, interessante para um estudo sistemático correlacionando a morfologia de filmes e suas propriedades eletroquímicas, ao limitar a quantidade de variáveis, tais como diferença de composição (Marinha et. al., 2009).

O eletrodo catódico de uma pilha a combustível tem como principal função catalisar as reações de redução do oxigênio, formando íons $O^=$ e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Beckel et. al., 2007; Vargas et. al., 2007). Além disso, deve ter adequada condutividade eletrônica e iônica, alta atividade catalítica para a redução do oxigênio, microestrutura estável mais porosa, estabilidade química, interações relativamente baixas com o eletrólito e alta compatibilidade com outros componentes da pilha (Li et. al., 2010). Os materiais que são utilizados como catodo PaCOS devem satisfazer às condições citadas a

altas temperaturas (entre 500 e 1000 °C, porém mais tipicamente em torno de 800 °C) (Fuel Cell Handbook, 2004).

Nas pilhas PaCOS as reações eletroquímicas de oxidação do combustível e de redução do oxidante ocorrem na interface gás (combustível ou oxidante) condutor eletrônico/condutor iônico, chamada de contorno de tripla fase ou tripla fase reacional. A condutividade iônica do oxigênio pode ser atribuída à concentração da relação transporte O_2 - vacância O_2 ; sendo a condutividade do íon óxido aumentada pela criação de mais vacâncias O_2 (Qiang et. *al.*, 2007).

Na Figura 2.4 é apresentado o esquema de funcionamento eletroquímico de uma PaCOS unitária.

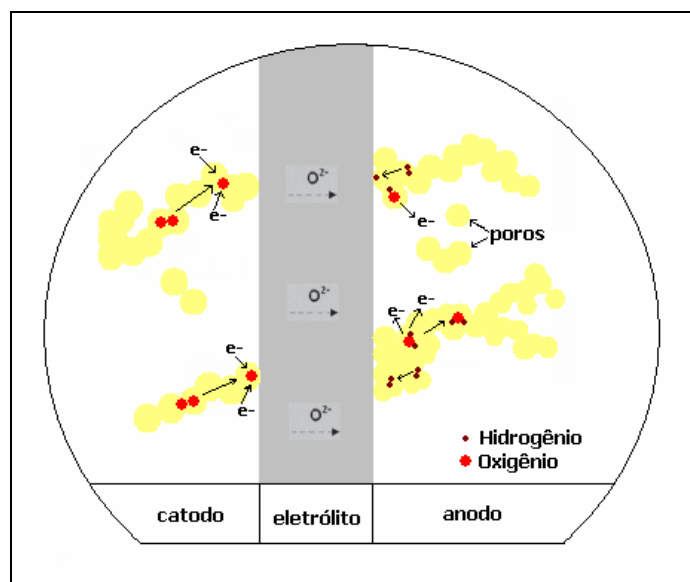


Figura 2.4 - Diagrama esquemático do funcionamento eletroquímico de uma PaCOS unitária.

Segundo Svensson (1996) e colaboradores, uma fração significativa das perdas de potencial da pilha parece ocorrer no lado do catodo, e ainda não está claro se estas perdas são devido à resistência ôhmica, à polarização de concentração ou ao sobrepotencial de ativação (ver item 2.3). Uma das causas de complicação nos resultados são as dificuldades em controlar diretamente a transferência de carga e os processos de troca que ocorrem nas superfícies, respectivamente, no catodo, eletrólito e interfaces ar-catodo.

De acordo com o grupo de Svensson (1996), as primeiras etapas da redução do oxigênio são a adsorção e dessorção de oxigênio monoatômico neutro nas interfaces gás/catodo e gás/eletrólito. Em seguida, o átomo de oxigênio adsorvido combina-se com uma vacância para formar íons oxigênio.

2.3 - O eletrodo catódico de CFLE

Pilhas do tipo PaCOS com catodos de CFLE vêm sendo desenvolvidas com sucesso e reprodutibilidade de potência a 800 °C utilizando o hidrogênio como combustível gasoso (Mai et. *al.*, 2006; Haanappel et. *al.*, 2006). Comparadas com catodos convencionais baseados em manganitas de lantânio (MLE), as altas densidades de potência vêm permitindo uma redução na temperatura de operação de cerca de 100 °C, mantendo o desempenho a níveis dos catodos MLE (Steinberger-Wilckens et. *al.*, 2003).

Segundo Tietz et. *al.* (2006) o desempenho das pilhas PaCOS com catodos CFLE é fortemente dependente do processamento e da microestrutura. As propriedades físicas básicas do material (La, Sr)(Co, Fe)O_{3-δ} (CFLE), isto é, a troca de oxigênio entre o volume e atmosfera circundante, a concentração de vacâncias de íons oxigênio e propriedades de transporte, bem como a condutividade elétrica, desempenham um papel importante.

Uma barreira a ser considerada para as pilhas a combustível óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS - TI) é a alta resistência de polarização dos eletrodos, a qual acarreta degradação do rendimento da pilha. Segundo Amado et. *al.* (2007) e Zhen et. *al.* (2008) os mecanismos responsáveis por essas perdas por polarização nos eletrodos são: polarização química, associada com a energia de ativação das etapas dos processos eletroquímicos, diretamente relacionada com a velocidade das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos; polarização de concentração, devido a diferentes velocidades de consumo de reagentes nos eletrodos pelas reações eletroquímicas, acarretando perda de potencial devido à formação de um gradiente associado com a difusão dos reagentes e dos produtos ao redor dos eletrodos; polarização ôhmica ou de resistência, relacionada com resistências ao fluxo de elétrons através dos eletrodos. Para superar estes problemas busca-se desenvolver materiais alternativos que apresentem

condutividade mista iônica-eletrônica em temperaturas intermediárias e minimizem a resistência de polarização dos eletrodos, otimizando a interface eletrodo/eletrólito, assim como as propriedades requeridas dos eletrodos.

Liu et. *al.* (2007) afirmam que, idealmente, a melhor estrutura funcional para o catodo nas pilhas PaCOS deve possuir gradiente de composição e gradiente de porosidade, consistindo de grãos finos e, conseqüentemente, alta área superficial, próxima da superfície eletrodo/eletrólito, e grãos grandes, maiores tamanhos de poros, no lado do ar/oxigênio. A estrutura do catodo gradual, fina na interface próximo do eletrólito e grosseira na região longe do eletrólito, deve minimizar a polarização por ativação e a polarização por concentração, respectivamente.

Nos últimos anos, esforços consideráveis têm sido empregados no estudo de eletrodos para pilhas do tipo PaCOS contendo catodos do material perovskita Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio (CFLE) na forma de filmes (Simrick et. *al.*, 2012). Isso se deve a resultados que confirmaram que perovskitas do tipo ABO_3 com composições contendo mais de dois tipos iônicos de metais de transição no sítio B são sempre mais reativas (por redução de oxigênio) do que outras com apenas um tipo de íon de metal de transição (De Florio et. *al.*, 2004).

Segundo Ullmann et. *al.* (2000), para este tipo de óxido um modelo de vacância de oxigênio é aceito. Neste modelo, as vacâncias de oxigênio surgem (i) da substituição de A^{3+} por A^{2+} e (ii) da redução parcial ou decomposição térmica do B^{3+} ou B^{4+} para B^{2+} e B^{3+} , respectivamente. A mobilidade do oxigênio através das vacâncias é a base da condutividade do íon óxido. Em algumas composições de óxidos do tipo perovskita utilizados como catodo as condutividades do óxido iônico são tão elevadas como em eletrólitos sólidos.

Assim, composições de CFLE com teores mais altos de Sr e Co podem apresentar maior permeabilidade do oxigênio, o que pode exceder em mais de uma ordem de grandeza outros materiais eletrodos. Isso ocorre porque o Sr no sítio A da rede do CFLE age como um receptor, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio. Além disso, os íons de Co no sítio B parecem ter uma menor energia de ligação com o oxigênio do que com os íons Fe. Portanto, é esperado um maior grau de deficiência de oxigênio em composições de CFLE com um teor mais elevado de Co (Tai et. *al.*, 1995).

Deste modo, além de uma alta condutividade eletrônica, o material catódico CFLE exibe também alta condutividade de íons oxigênio; o que pode ampliar a área onde a reação de oxigênio pode acontecer (Fleig, 2002), e elevar o coeficiente de troca de oxigênio na superfície, contribuindo para uma cinética mais rápida na interface gás/catodo (Bebelis et. *al.*, 2007).

Segundo Scott et. *al.* (2002) a reação no catodo pode ser considerada como:



Em que V_{O} é uma vacância de oxigênio com carga $2+$, e' é um defeito eletrônico e O_{O} é um oxigênio da rede. Esta reação ocorre quando há uma forte concentração de vacâncias de oxigênio móveis, que variam em função da temperatura, composição e pressão parcial do oxigênio ($p\text{O}_2$). O grupo de Scott et. *al.* (2002) constataram que o grau de estequiometria do oxigênio no catodo CFLE aumenta com o aumento da temperatura, diminuição da pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) e aumento da quantidade de Sr e Co, e que certas estequiometrias podem apresentar características superiores de transporte de oxigênio.

Com relação ao “design” microestrutural, filmes catódicos de CFLE têm apresentado desempenho otimizado pela possibilidade de combinar quantidade de poros e porosidade na etapa de tratamento térmico, com adequação da temperatura e tempo de tratamento. Beckel (2008) e colaboradores verificaram que a quantidade de defeitos nos filmes provavelmente controla a nucleação de poros, e que o número de defeitos é determinado pelo processo de deposição dos filmes; sendo que a técnica de spray pirólise conduz à maior porosidade do que outras, como deposição por laser pulsado (DLP), sob mesmas condições de tratamento térmico.

Esforços buscando melhoria no desempenho dos filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio dopados com Estrôncio têm levado ao aperfeiçoamento da microestrutura através de uma camada dupla e gradual para o catodo, otimizando o casamento dos coeficientes de expansão térmica (CET) da camada interfacial e desempenho eletroquímico entre catodo e eletrólito (McCoppin et. *al.*, 2012; Liu et. *al.*, 2007).

Para uma comparação significativa do desempenho eletroquímico de catodos CFLE, Mai et. *al.* (2005) demonstraram a possibilidade da obtenção de uma melhor relação dos CETs para este catodo e o eletrólito de ZEI, através da aplicação de diferentes temperaturas de sinterização ajustadas para cada um dos materiais. Este estudo será discutido no item 4.5 desta tese.

2.4 - O eletrólito de ZEI

A escolha do eletrólito a ser utilizado deve ser vista como uma importante etapa para a confecção da pilha PaCOS (Liu et. *al.*, 2012), uma vez que a reatividade com o eletrodo catódico deve ser minimizada, assim como a existência de incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica (CET) destes componentes da pilha (Amado, 2007; Hamedani et. *al.*, 2008).

A conversão de energia em uma pilha a combustível envolve uma variedade de processos em conjunto. Alguns, como o transporte de elétrons e difusão de gás, variam pouco com a temperatura. Outros, como o transporte de íons e reações de oxidação e redução, são termicamente ativadas e podem exigir mudanças significativas para efetivar a diminuição da temperatura de operação. Perdas de transporte de íons no eletrólito podem ser reduzidas pelo aumento da condutividade ou reduções na espessura.

Embora uma variedade de materiais eletrólitos seja investigada, como estudos dos CETs do conjunto catodo/eletrólito Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio/Céria Dopada com Gadolínio (CFLE/CDG) por Santillán et. *al.* (2008), talvez o eletrólito mais comum seja a Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) devido à sua excelente estabilidade química; podendo contribuir para o aumento de esforços na redução de sua espessura (Bieberle-Hutter et. *al.*, 2008), o que pode beneficiar também a sua interface e condutividade.

A qualidade do eletrólito em pilhas a combustível de óxido sólido depende significativamente do processo de preparação e, quando preparado pela síntese de pós, depende das propriedades dos pós do nanomaterial ou da mistura de pós comerciais. Segundo Menzler et. *al.* (2003) a caracterização cuidadosa dos pós é a base para uso como componente eletrólito, especialmente informações sobre os tamanhos, crescimento e taxa de crescimento dos grãos, são necessárias para

otimizar os parâmetros de sinterização do eletrólito em combinação com os outros componentes da pilha, por exemplo, o catodo.

Investigações sobre nanomateriais como aditivos comercialmente disponíveis para Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) podem ser úteis para melhorar a estanqueidade ou a condutividade iônica do contorno de grão de eletrólitos para PaCOS. Para Cheikh et. *al.* (2001) a estabilidade da fase cúbica da zircônia é necessária porque somente nesta fase existe condutividade iônica aceitável para a temperatura de operação da pilha.

Foi verificado que a diminuição da temperatura de operação reduz a condutividade do eletrólito e a cinética do eletrodo, comprometendo o desempenho da pilha em temperatura baixa/intermediária. Para restringir o aumento da resistência do eletrólito, devido à diminuição da temperatura de operação, uma alternativa comum tem sido buscar materiais eletrólitos com condutividade iônica elevada e/ou diminuir a espessura do eletrólito de ZEI (Leng et. *al.*, 2008).

O grupo de Tu e Stimming (2004) verificou duas maneiras de minimizar as perdas ôhmicas no eletrólito em temperaturas de operação inferiores a 800 °C; uma vez que, à medida que a temperatura de operação da PaCOS é reduzida, a condutividade iônica do eletrólito diminui, resultando na rápida degradação do desempenho da pilha. Uma maneira é a utilização de materiais com maior condutividade (céria dopada e galato de lantânio); no entanto, pode resultar em incertezas a longo prazo de estabilidade e compatibilidade de materiais. Outra maneira é a utilização do eletrólito de ZEI na forma de filmes, como propõe o grupo de Leng et. *al.* (2008).

Foi demonstrado por Tu e Stimming (2004) que, convencionalmente em pilhas planares, o eletrólito pode ser utilizado como suporte para eletrodos menos espessos em ambos os lados; o que limita a espessura mínima do eletrólito (cerca de 150 μm). Ao se empregar um anodo estrutural espesso como substrato, a estabilidade mecânica da pilha é transferida do eletrólito para o anodo. Se eletrodos com microestrutura otimizada são utilizados, experimentos eletroquímicos mostraram que em temperaturas entre 600 - 800 °C é fácil satisfazer um requisito mínimo de 0,2 W/cm² a uma tensão de funcionamento de 0.7 V, com anodo como

suporte. Esforços já vêm sendo feitos por pesquisadores para desenvolver esta tecnologia de anodo substrato (Buchkremer et. *al.*, 1997).

A figura 2.5 mostra os dois tipos de conceito de pilha citados por Tu e Stimming (2004).

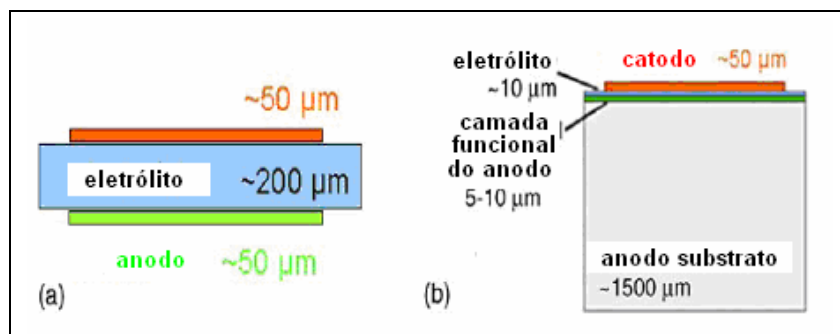


Figura 2.5 - Tipos de conceito de pilha: (a) conceito de pilha planar convencional com eletrólito como suporte; (b) conceito com o anodo como suporte (Tu e Stimming, 2004).

2.5 - A interface catodo/eletrólito

O desenvolvimento de pilhas PaCOS mecanicamente confiáveis com um arranjo complexo composto de múltiplas camadas de pilhas e interconexões enfrenta ainda vários problemas, relacionados principalmente a diferenças no comportamento dos materiais envolvidos a elevadas temperaturas e possíveis incompatibilidades termoquímica e termomecânica na composição da pilha (Malzbender e Steinbrech, 2007).

Projetos de pilhas com adição de camadas funcionais nas interfaces dos componentes (catodo, eletrólito e anodo), ou gradiente nas propriedades dos materiais foram desenvolvidos (Tietz et. *al.*, 2002). Também o casamento dos coeficientes de expansão térmica (CET) da camada interfacial entre catodo e eletrólito com materiais apresentando transição gradual têm sido empregados para alcançar propriedades únicas (Liu et. *al.*, 2007).

Para operação no regime de temperatura intermediária (500 - 800 °C), eletrólitos na forma de filmes menos espessos de ZEI e/ou óxidos com maior condutividade iônica têm sido utilizados. Recentes progressos no desempenho eletroquímico também foram conseguidos com catodos melhorados. De fato,

catodos compósitos (catodo + ZEI) apontaram o aumento do número de sítios eletroquimicamente ativos para a redução do oxigênio (fronteira de tripla fase eletrólito/catodo/ar) (Haanappel et. *al.*, 2005). Também novos materiais catódicos de composição (La,Sr)(Co,Fe)O₃ (CFLE) revelaram desempenho superior se comparados a catodos tradicionais de MLE (Tietz et. *al.*, 2006).

Liu et. *al.* (2007) reportaram a otimização do catodo funcional de Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio (CFLE) investigando a utilização de uma camada gradual na interface com eletrólitos de ZEI. Este grupo conseguiu a composição gradual em porosidade pela preparação de pós do material catódico por diferentes métodos. Verificou-se que o catodo com camada gradual bem aderido ao eletrólito fez a transição gradual, reduzindo a polarização de ativação e melhorando o processo de transferência de carga na fronteira de tripla fase; o que beneficia a transferência gasosa e redução da polarização por concentração. A figura 2.6 apresenta micrografias eletrônicas de varredura para as pilhas investigadas por este grupo.

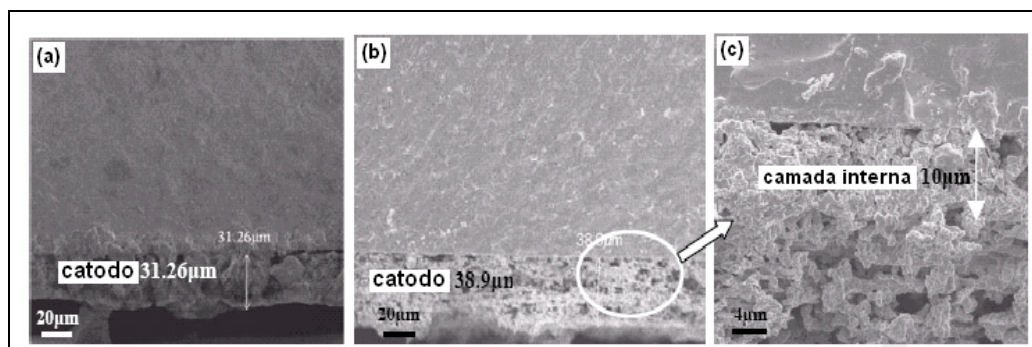


Figura 2.6 - Micrografias obtidas por MEV de pilhas suportadas pelo eletrólito com catodo CFLE (a) catodo simples com espessura de 31,26 μm; (b) catodo gradual, com espessura de 38,90 μm; (c) camada interna gradual, com espessura em torno de 10,00 μm (Liu et. *al.*, 2007).

O desempenho de PaCOS com catodo gradual e catodo simples estudado pelo grupo de Liu et. *al.* (2007) é apresentado na Figura 2.7. A densidade de potência da pilha com catodo gradual na temperatura de operação de 950 °C foi cerca de 46 % maior do que a pilha com camada única, 197 mW/cm² e 135 mW/cm², respectivamente. Nestas condições de operação, as resistências em área específica (RAE) das pilhas com catodo gradual e simples foram iguais a 1,490 Ω·cm² e

$1,850 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Para o eletrólito de ZEI com cerca de $300 \mu\text{m}$ de espessura a RAE foi de cerca $0,375 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A RAE do anodo pôde ser ignorada por contribuir com um valor relativamente baixo em relação ao total. Como resultado, a resistência em área específica dos catodos gradual e de camada única ficaram em torno de $1,115 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $1,475 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente.

Assim, a RAE de pilhas com catodo gradual reduziu cerca de 32 % em comparação com pilhas de catodo com camada única. Entretanto, a área de polarização de ativação mostrou que a tensão da célula de catodo gradual diminuiu mais lentamente com o aumento da densidade de corrente do que a de pilhas com catodo simples, como pode ser visto na figura 2.7.

Percebe-se que a Resistência em Área Específica do catodo deveria elevar-se com o aumento de sua espessura, mas a inserção da camada de ativação de $10 \mu\text{m}$ provocou sua queda. Assim, a camada de ativação próxima ao eletrólito foi capaz de diminuir a polarização de ativação do catodo na PaCOS de forma eficiente. Desse modo, o estudo feito por Liu et. al., 2007 mostrou que a polarização de ativação do catodo mostrou ter grande efeito sobre as propriedades dos catodos.

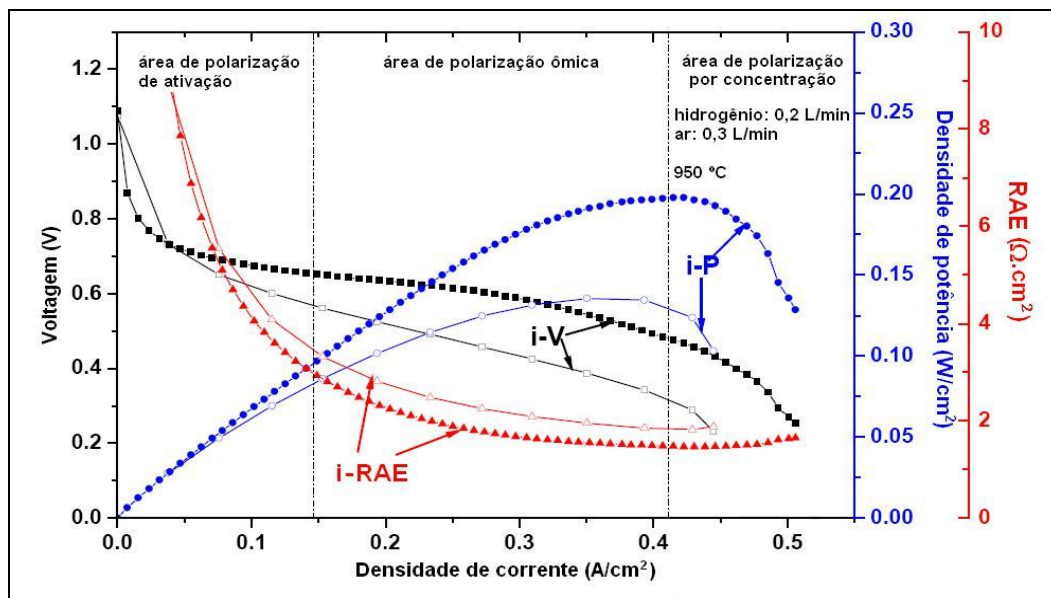


Figura 2.7 - Propriedades de pilhas PaCOS com catodos de CFLE2864 gradual e simples. Os símbolos cheios indicam propriedades da pilha contendo catodo gradual e os símbolos vazios indicam propriedades da pilha contendo catodo de camada única (Liu et. al., 2007).

Lee (2010) e colaboradores desenvolveram o compósito catodo/eletrólito $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-d}$ (CFLE/CDS) pela síntese de pós e verificaram, através de análises de teste termocíclico, que foi alcançado um alto desempenho duradouro em temperaturas intermediárias.

O catodo composto desenvolvido com uma microestrutura bem controlada manteve uma resistência de polarização interfacial praticamente constante durante o teste acelerado eletroquimicamente de 30 ciclos termocíclicos. Durante o ensaio de ciclagem térmica, a resistência de polarização não apenas permaneceu quase constante como até diminuiu um pouco. Sakito et. *al.*, (2008) constatou que possivelmente este fato se deve à ativação térmica da microestrutura do catodo.

Essa invariância da resistência de polarização durante a análise de longa duração sugeriu que catodos compósitos podem apresentar superior estabilidade eletroquímica. A variação da resistência de polarização na interface do catodo é ilustrada na figura 2.8.

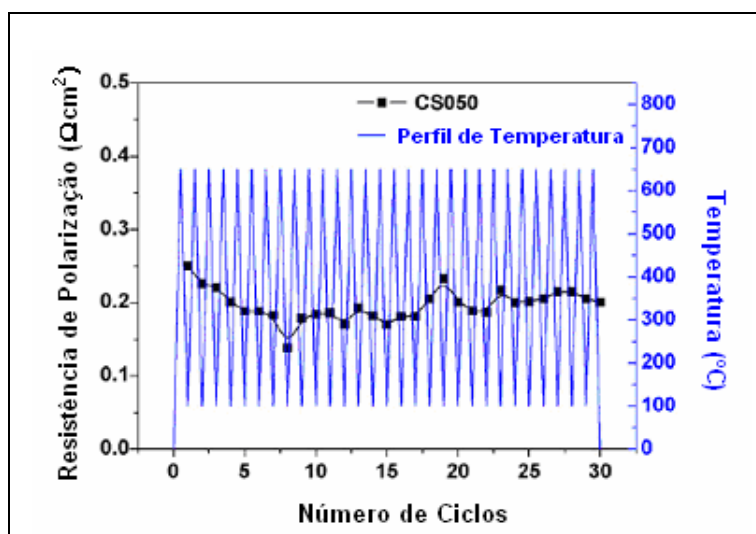


Figura 2.8 - Variação da resistência de polarização interfacial do compósito CFLE/CDS sinterizado a 850 °C durante o teste termo-cíclico realizado entre 100 e 650 °C (Lee et. *al.*, 2010).

Hildenbrand (2010) e sua equipe, em trabalho sobre melhoria da interface catodo/eletrólito para PaCOS, avaliaram o desempenho eletroquímico do catodo poroso CFLE ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$) pelo aprimoramento através da inserção de

uma camada densa de CFLE, aqui chamada amostra DLP modificada, comparando os resultados com o desempenho de catodo de camada única obtido pela técnica de serigrafia.

Este grupo de pesquisa inseriu uma fina camada de 200 nm depositada sobre um substrato eletrólito pela técnica de deposição por laser pulsado (DLP), que será discutida mais à frente neste trabalho. O grupo constatou que este procedimento aumentou a aderência da camada porosa do catodo para o eletrólito, permitindo uma menor temperatura de sinterização, o que reduziu o crescimento de grãos durante o processo. Uma diminuição da resistência de polarização com um fator de 3 foi observada para os eletrodos sinterizados a 1100 °C. A resistência do eletrólito também foi reduzida com a camada densa. Uma mudança notável na dependência da PO_2 foi observada, indicando uma possível mudança no mecanismo de transferência de oxigênio.

Ainda no trabalho de Hildenbrand (2010), pilhas ou estruturas simétricas de dois eletrodos foram preparadas pelos processos de colagem de fita (tape-casting) e serigrafia (screen-printing). Zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3ZEI, Tosoh) foi usada como eletrólito no primeiro processo, e céria dopada com ítria (CDI, Praxair) foi utilizada como intercamada depositada por serigrafia e sinterizada a 1400 °C em ambos os lados da fita do eletrólito 3ZEI. Dois eletrodos porosos idênticos de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (CFLE, Praxair) foram impressos por serigrafia nos dois lados do eletrólito e sinterizados a 1100 °C para completar a amostra de referência.

Para a amostra DLP modificada, densas camadas finas de CFLE foram depositadas por deposição por laser pulsado na intercamada de Céria Dopada com Ítria (CDI), antes da impressão em tela (serigrafia) do eletrodo poroso de CFLE. A deposição por laser pulsado foi realizada com laser excimer KrF, usando uma fluência de $2,6 \text{ J/cm}^2$ e uma frequência de 20 Hz, em uma câmara de vácuo com ambiente de oxigênio 0,02 mbar. Os substratos CDI/3ZEI/CDI foram aquecidos a 750 °C durante a deposição. A representação esquemática das duas amostras é apresentada na figura 2.9.

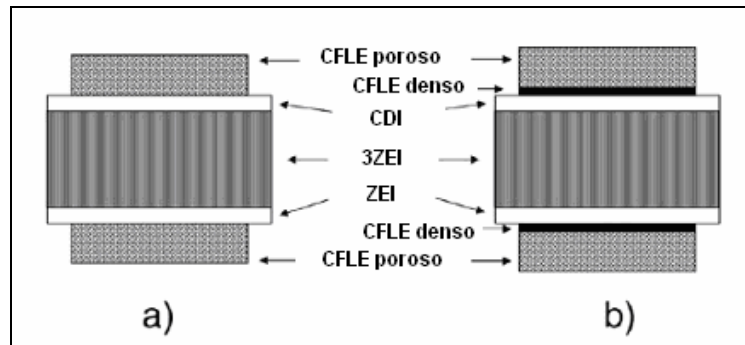


Figura 2.9 - Esquema de (a) amostra de referência e (b) amostra DLP modificada do sistema PaCOS (Hildenbrand et. *al.*, 2010).

Micrografias MEV da microestrutura do catodo poroso CFLE e das seções transversais de uma célula simétrica típica de referência, além de uma célula com uma camada de CFLE depositada por laser pulsado, são mostradas na figura 2.10 e figuras 2.11 (a) e (b), respectivamente.

Na pilha de referência, a espessura do eletrólito foi de 92 μm e dos eletrodos, em ambos os lados da célula, 53 μm . O eletrodo e o eletrólito são separados por uma intercamada de céria dopada com ítria (CDI) de cerca de 3 μm de espessura. O tamanho médio de grão do catodo poroso CFLE sinterizado a 1100 $^{\circ}\text{C}$ foi de 0,50 μm . Na amostra modificada, a camada densa DLP-CFLE apresentou espessura de 200 nm, cobrindo completamente a superfície rugosa de CDI.

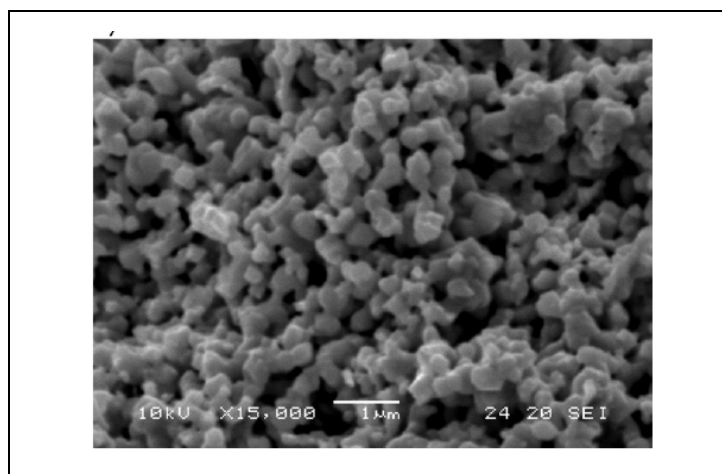


Figura 2.10 - Micrografia obtida por MEV da microestrutura do catodo poroso CFLE (Hildenbrand et. *al.*, 2010).

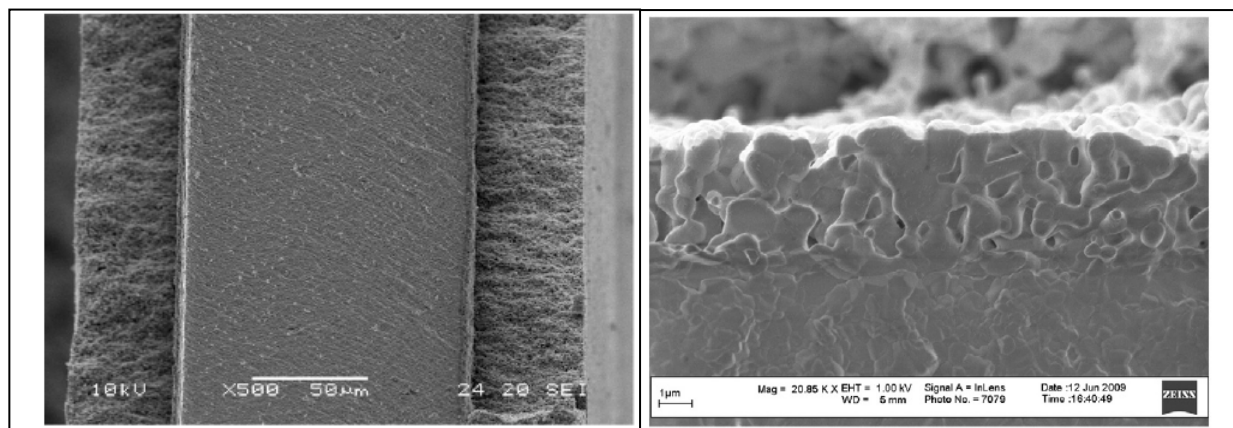


Figura 2.11 - Micrografias das secções transversais obtidas por MEV da (a) pilha simétrica de referência e da (b) pilha com camada de CFLE por deposição por laser pulsado (Hildenbrand et. *al.*, 2010).

O grupo de pesquisa de Hildenbrand (2010) concluiu que a interface catodo/eletrólito desempenha um papel importante no desempenho global do catodo. A introdução da fina e densa camada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ por deposição por laser pulsado (DLP) na interface catodo/eletrólito melhorou a aderência do catodo ao eletrólito e permitiu a utilização de uma temperatura mais baixa durante o processo de sinterização.

2.6 - Investigação da interface catodo/eletrólito - CFLE/ZEI

Bebelis et. *al.* (2007) avaliaram o desempenho eletroquímico do catodo CFLE, em diferentes estequiometrias, sobre eletrólito de dupla camada feita de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CDG) e ZEI na faixa de temperatura de 600 - 850 °C. Este grupo usou medições de espectroscopia de impedância, que pode correlacionar-se diretamente com sua atividade eletrocatalítica. Foram utilizados pós da perovskita sintetizados com utilização da técnica de secagem por spray (spray-drying) a partir de precursores nitratos, sinterizados a 900 °C para desenvolver a fase perovskita, depositados sobre o eletrólito sólido pela técnica de serigrafia (screen-printing). Após a deposição, os discos dos eletrodos de aproximadamente de 1,6 cm² foram sinterizados a 1060 ou 1100 °C.

A tabela 2.1 apresenta a composição e preparação dos eletrodos de teste, e a figura 2.12 mostra as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície e das secções transversais dos eletrodos e da interface eletrodo/eletrólito.

Tabela 2.1 - Composição e dados de preparação dos eletrodos analisados por Bebelis et. *al.* (2007) - adaptado.

Eletrodo	Composição do Eletrodo	Eletrólito	Temperatura/Tempo de sinterização
CFL78E/CDG/ZEI	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	CDG/8ZEI ^b	1060 °C (3 h)
CFL58E/CDG/ZEI	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	CDG/8ZEI ^a	1100 °C (3 h)

^aDisco de 8ZEI comercial (Kerafol) (espessura 0,4 - 0,5 mm, diâmetro 20 mm).

^bDisco de 8ZEI preparado por prensagem (Tosoh, pressão 70 kN) e sinterizado a 1500 °C por 5 h (espessura 1 mm, diâmetro 20 mm).

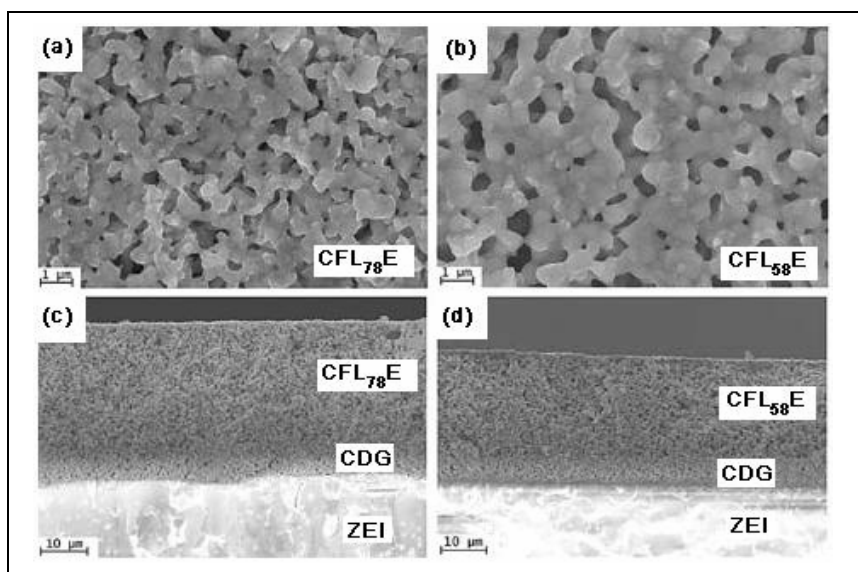


Figura 2.12 - Micrografias MEV dos catodos testados (tabela 2.1); (a, b) vista de topo; (c, d) secção transversal da interface catodo/eletrólito (Bebelis et. *al.*, 2007).

Este grupo de pesquisa concluiu através dos dados de impedância de circuito aberto que na faixa de temperatura entre 600 - 850 °C na pressão parcial de oxigênio $PO_2 = 21$ kPa o eletrodo CFL₇₈E/CDG/ZEI exibe mais baixa resistência de

polarização em área específica R_F (aproximadamente igual a $0,4 \Omega\text{cm}^2$ a 850°C) ou equivalentemente, mais alta condutância de polarização. As energias de ativação E_a encontradas para os eletrodos não diferiram substancialmente, o que pode implicar em um mecanismo similar para redução do oxigênio, pelo menos próximo da condição de circuito aberto.

A figura 2.13 mostra o gráfico de Arrhenius das condutâncias de polarização de área específica de circuito aberto R_F^{-1} (expresso em $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$) para todos os eletrodos testados, determinadas a partir de medidas de impedância em circuito aberto, e comparadas a diferentes temperaturas ($600 - 850^\circ\text{C}$). A condutância de polarização R_F foi determinada para cada intersecção do eixo do espectro de impedância no gráfico de Nyquist com o eixo Z_{re} .

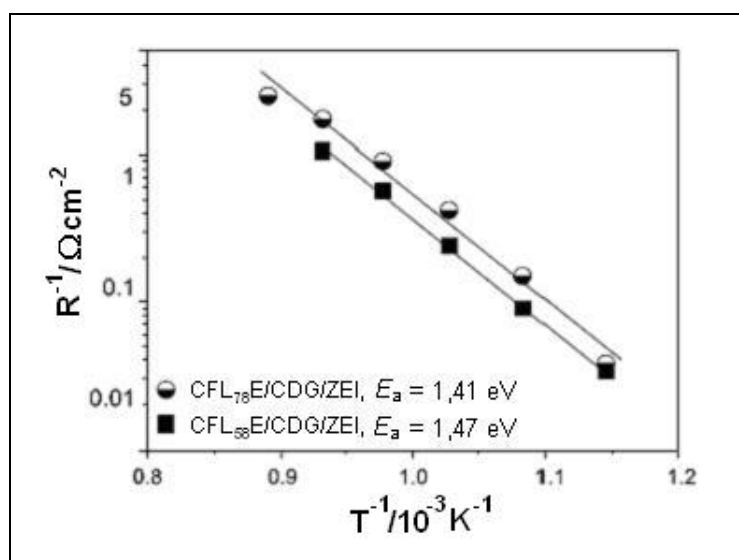


Figura 2.13 - Comparação das condutâncias de polarização de circuito aberto R_F^{-1} para os eletrodos a diferentes temperaturas (gráfico de Arrhenius) (Bebelis et. al., 2007 - adaptado).

Mai (2005) e colaboradores também realizaram análises dos desempenhos eletroquímicos de pilhas com catodos CFLE, feitas por diferentes eletrodos catódicos, entre eles Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio em diferentes estequiometrias, com investigação de pilhas planares suportadas pelo anodo com eletrólito de ZEI 8 % mol (8ZEI), com intercamada de composição $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-6}$ entre o catodo e eletrólito para prevenir possíveis reações químicas

entre os materiais. As temperaturas de sinterização dos catodos foram adaptadas de acordo com os materiais para obtenção de microestruturas similares.

Os materiais catódicos usados foram sintetizados usando secagem por spray, sendo que os pós de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ foram sintetizados pela rota do complexo citrato (Pechini, 1976), todos calcinados a 700 - 900 °C para formação da fase perovskita. As estequiometrias dos pós foram controladas por espectroscopia de emissão ótica (ICP-OES), enquanto a composição da fase foi avaliada por difração de raios X usando um aparelho Siemens D500 equipado com fonte de radiação monocromática Cu K_α .

A tabela 2.2 apresenta a abreviação usada por esse grupo de pesquisa para as diferentes estequiometrias estudadas, destacando também os valores dos coeficientes de expansão térmica (CET) determinados de acordo com Tietz (1999).

Tabela 2.2 - Dados dos materiais catódicos analisados por Mai et. al. (2005) - adaptado.

Abreviação	Composição	CET ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (30 - 1000 °C)	Temperatura de sinterização
MLE	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	12,3	1100 °C
CFL55E	$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	17,1	1080 °C
CFL58E	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	17,4	1080 °C
CFL60E	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	17,5	1200 °C
CFL78E	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	13,8	1060 °C
CFL80E	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	14,8	1150 °C

Todos os materiais catódicos foram testados em pilhas unitárias suportadas pelo anodo constituídas de um substrato anódico (Ni/8ZrEI) com espessura média de cerca de 1,5 mm. Substratos com tamanho de 50 x 50 mm² foram produzidos por prensagem a quente utilizando um material chamado Coat-Mix. Uma camada funcional anódica eletroquimicamente ativa (Ni/8ZrEI, espessura aproximada de

10 μm) e um eletrólito (8ZEI, espessura aproximada de 10 μm) foram depositados sob vácuo por colagem de fita aos substratos e depois aquecidos a 1400 °C. Detalhes sobre o processo de fabricação podem ser encontrados em Stöver et. al. (2003). As camadas subsequentes foram preparadas por serigrafia usando pastas bases de pós cerâmicos, um aglutinante etilcelulose e um solvente a base de terpineol. A área das camadas dos catodos foram 40 x 40 mm².

A figura 2.14 mostra as micrografias das três camadas de catodo composto por CFL58E sinterizados em 1040, 1080 e 1120 °C, por 3 h cada. Em todas as amostras foi possível perceber um aumento da rugosidade da microestrutura com o crescimento da temperatura devido à maior sinterização das partículas dos pós. No entanto, a atividade de sinterização dos materiais se mostrou diferente quando a estequiometria é ligeiramente alterada.

O efeito da deficiência de material catódico no sítio A é devido à atividade de sinterização sendo apresentado na figura 2.15. Embora o pó de CFL₆₀E não tenha formado qualquer pescoço de sinterização a 1080 °C, as partículas CFL55E mostraram contato adequado umas às outras, parecendo semelhantes ao catodo CFL58E mostrado na figura 2.14-b. A sinterização do catodo CFL60E a 1200 °C levou a uma microestrutura similar à CFL58E e também a de catodos CFL55E sinterizados a 1080 °C, como é mostrado na figura 2.15-c.

Todas as micrografias mostram o catodo na parte superior seguido de uma intercamada de CDG e do eletrólito de ZEI.

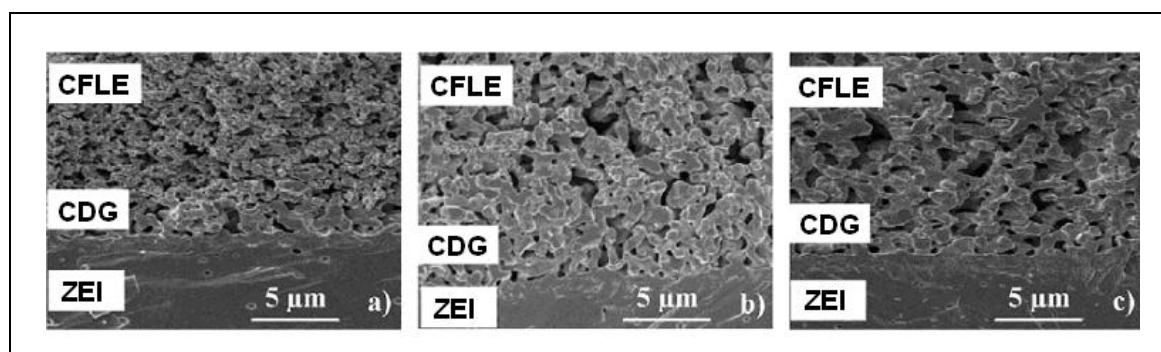


Figura 2.14 - Catodos CFL₅₈E sinterizados: a) 1040 °C, b) 1080 °C e c) 1120 °C (Mai et. al., 2005).

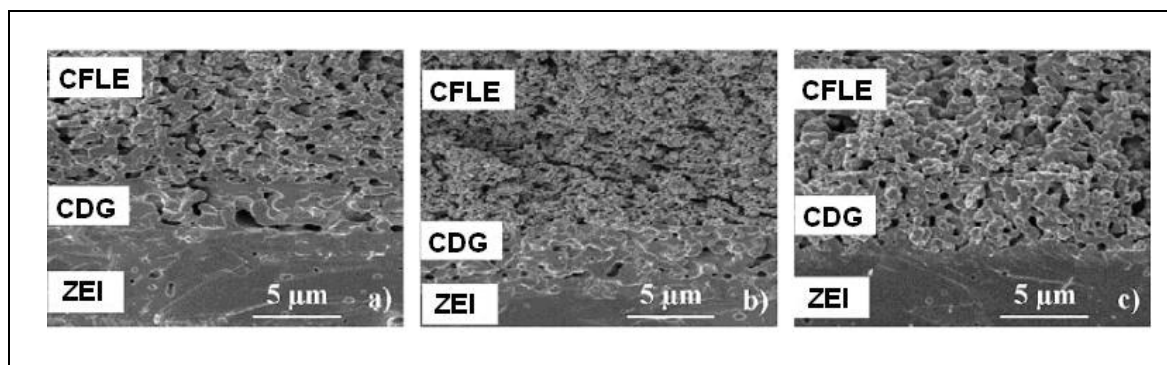


Figura 2.15 - Catodos de a) CFL55E e b) CFL60E, sinterizados a 1080 °C, e c) catodo CFL60E sinterizado a 1120 °C (Mai et. *al.*, 2005).

Tendo a temperatura de sinterização forte influência sobre a microestrutura do catodo e, portanto, no desempenho eletroquímico das células (Ahmad-Khanlou et. *al.*, 2001), o grupo de Mai et. *al.* (2005) avaliou o desempenho eletroquímico das pilhas com catodo CFL58E sinterizados a 1040, 1080 e 1120 °C com intercamada de CDG (tamanho médio de partícula de 0,89 µm e espessura de 5 µm) para encontrar o melhor desempenho eletroquímico.

A figura 2.16 e a tabela 2.3 demonstram que a performance eletroquímica é significativamente menor após sinterização a 1120 °C que após a 1080 °C, o que se explica pela menor área de superfície do catodo devido ao crescimento das partículas.

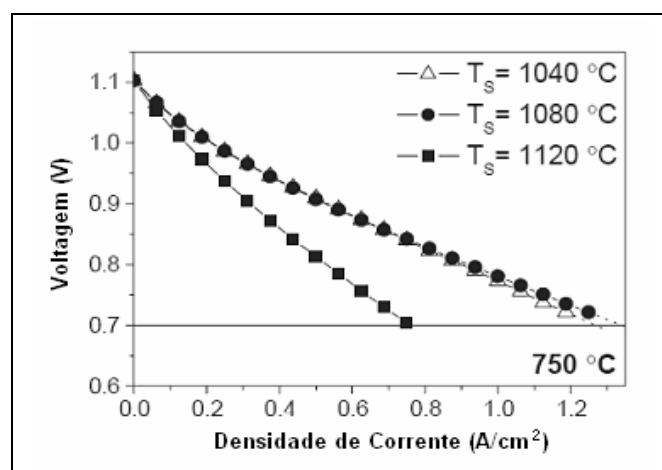


Figura 2.16 - Gráfico densidade de corrente X voltagem a 750 °C para pilhas simples com catodos CFL58E sinterizados a várias temperaturas incluindo a intercamada de CDG (Mai et. *al.*, 2005).

Tabela 2.3 - Densidade de corrente (A/cm^2 , a 700 mV) e Resistência em Área Específica ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$) de pilhas simples com catodos CFL58E em função da temperatura de sinterização T_s .

Temperatura (°C)	Densidade de Corrente (A/cm^2 , 700 mV)		
	$T_s = 1040\text{ °C}$	1080 °C	1120 °C
800	$1,51 \pm 0,12$	$1,60 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,10$
750	$1,26 \pm 0,10$	$1,31 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,09$
700	$0,93 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,05$
650	$0,60 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$

Temperatura (°C)	Resistência em Área Específica ($\text{m}\Omega\text{ cm}^2$)		
	$T_s = 1040\text{ °C}$	1080 °C	1120 °C
800	215 ± 2	195 ± 3	307 ± 2
750	272 ± 3	239 ± 3	409 ± 4
700	360 ± 7	326 ± 4	638 ± 7
650	511 ± 7	531 ± 16	1275 ± 37

Segundo Mai et. al. (2005), a menor temperatura de sinterização (1040 °C) levou a uma densidade de corrente ligeiramente menor a 800 °C e um pouco superior a 650 °C. Isso pode ser explicado por uma menor adesão entre o catodo e a intercamada, ou entre as próprias partículas do catodo; o que compensa o efeito de uma maior área superficial para as amostras sinterizadas a temperatura mais baixa. No entanto, segundo esse grupo de pesquisa, a diferença entre os dois é pequena demais para tirar conclusões definitivas e necessita de maiores investigações.

Tietz et. al. (2006) realizaram ensaios eletroquímicos em pilhas PaCOS suportadas pelo anodo, em que o material catódico foi sintetizado também com utilização de secagem por spray (spray-drying), sendo inserida uma camada intermediária de CDG sinterizada a 1300 °C. Foram usadas para comparação pilhas

contendo o material catódico Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio MLE ($\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$) com uma camada catódica funcional MLE/ZEI.

O desempenho eletroquímico de diferentes catodos de Cobaltita Férrica de Lantânio dopada com Estrôncio (CFLE) foi tomado em comparação com o estado da arte do catodo de manganita (MLE), como pode ser visto na figura 2.17.

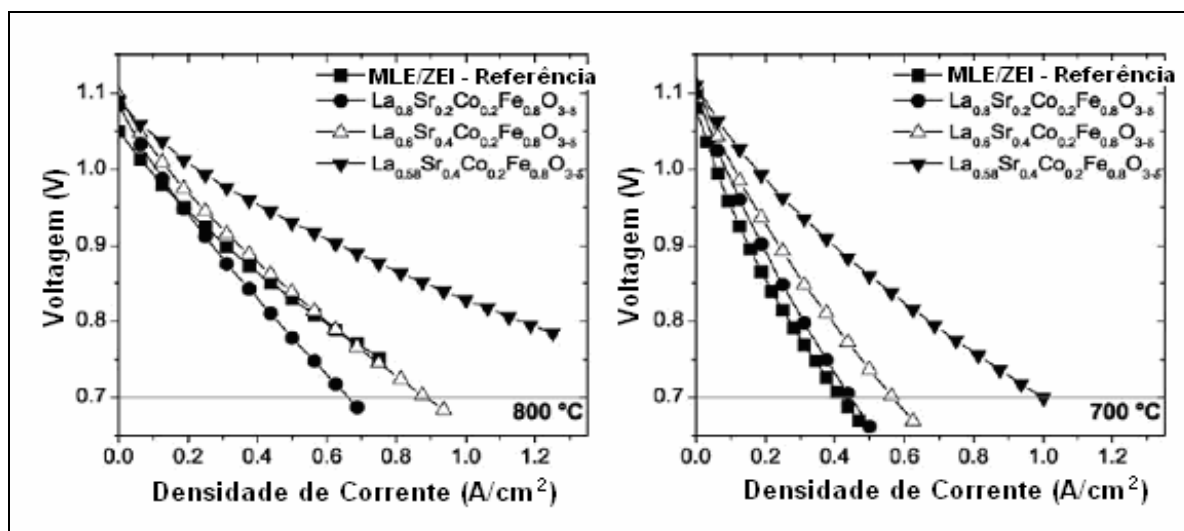


Figura 2.17 - Gráficos da densidade de corrente versus voltagem a 700 e 800 °C para pilhas simples do catodo CFLE com diferentes composições no sítio-A, em comparação com pilhas contendo catodos de referência MLE/ZEI (Tietz et. al., 2006).

Segundo esse grupo, comparando os dois materiais sem deficiência no sítio A ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$), o desempenho foi melhor com maior teor de estrôncio (Sr). A maior quantidade de íons Sr^{2+} em lugar do lantânio trivalente no sítio A é conhecida por aumentar a condutividade iônica e eletrônica e a troca de oxigênio da superfície, o que pode ser explicado pelo maior número de vacâncias de oxigênio e buracos eletrônicos, como já discutido anteriormente. No entanto, segundo Ullmann et. al., (2000) o coeficiente de expansão térmica (CET) também aumenta com maior teor de Sr, o que pode causar problemas mecânicos.

Em termos do desempenho, a comparação do material CFLE ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) com o estado da arte do catodo compósito MLE/ZEI, as

densidades de corrente em 800 °C das pilhas com o catodo CFLE mostraram-se quase duas vezes maior do que para o catodo MLE/ZEI.

Portanto, com foco na dependência da temperatura, os resultados apresentados na figura 2.17 evidenciaram a elevação da atividade eletrocatalítica dos compósitos CFLE em comparação com o catodo de MLE. A diferença de desempenho entre as diversas composições CFLE foi quase a mesma para 800 e 700 °C, enquanto o desempenho das pilhas de MLE/ZEI mostrou forte dependência da temperatura, resultando em crescimento acentuado do sobrepotencial com a diminuição da temperatura.

Com relação a filmes compósitos de CFLE+ZEI, Yihui (2012) e colaboradores realizaram análises por DRX em filmes preparados por serigrafia e verificaram uma quantidade insignificante de fase secundária de SrZrO_3 a $2\theta = 31^\circ$. Segundo esse grupo de pesquisa, a fase de SrZrO_3 pode ter sido formada possivelmente devido às reações transitórias que acompanham a conversão da solução de CFLE para o estado sólido. A figura 2.18 apresenta o difratograma obtido por esses pesquisadores.

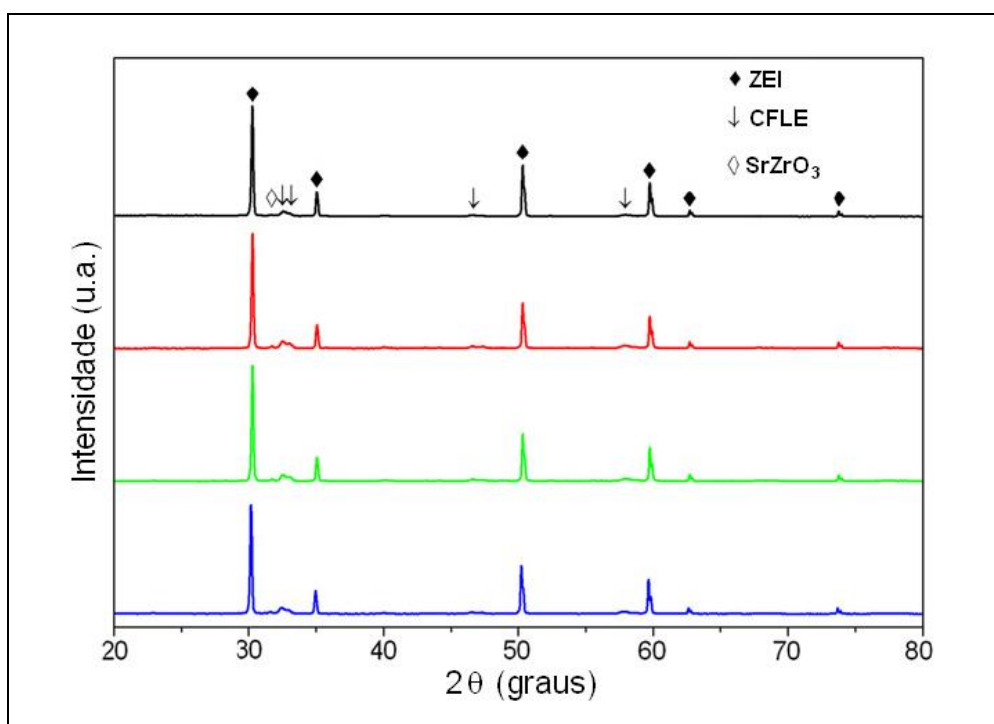


Figura 2.18 - Difratogramas de raios X de filmes compósitos de CFLE+ZEI (a) como preparada, e testada a 750 °C em diferentes tempos (Yihui et. al., 2012).

2.7- Técnicas de deposição de filmes catódicos para pilhas PaCOS

2.7.1 - Deposição de filmes catódicos por spray pirólise (DSP)

O método de deposição de filmes por spray pirólise consiste em incidir um spray de uma solução aquosa (acetatos, nitratos, cloretos, acetilacetanoatos, etc), contendo os cátions de interesse, sobre um substrato previamente aquecido; sendo que a atomização do precursor é alcançada por um transporte de gás pressurizado, por exemplo, o ar. Quando o spray entra em contato com o substrato aquecido, ocorre a vaporização dos compostos voláteis e, conseqüentemente, uma decomposição térmica na superfície do substrato, formando o filme.

A deposição de spray pirólise por gás pressurizado é um processo integrado, que consiste em três passos consecutivos: atomização do líquido em forma de gotas, viagem das gotas com a atomização por gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil e Pawar, 2007; Beckel et. al., 2007).

A figura 2.19 demonstra um esquema simplificado da técnica de deposição como descrita. Os principais parâmetros de deposição envolvidos nesta técnica são a concentração e o fluxo da solução precursora (Φ_s), o tipo e a temperatura do substrato (T_s), a distância entre o bico atomizador e o substrato (d), a pressão do gás de arraste (p), e o tempo de deposição (t); além de se levar em consideração o tipo de solvente e sal utilizado.

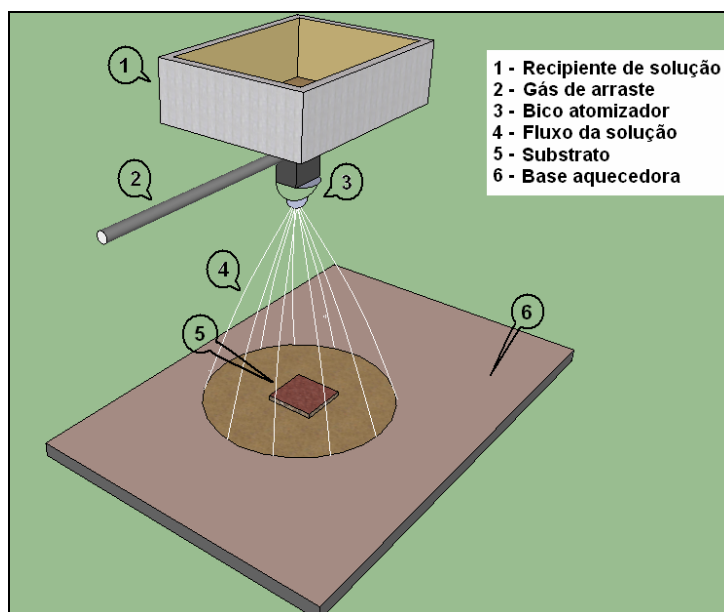


Figura 2.19 - Esquema do sistema de deposição pelo método de spray pirólise.

Para deposição de filmes com menor espessura, o jato da solução precursora em forma de cone é preferido por produzir monogotículas na faixa de vários micrômetros (Perednis et. *al.*, 2005). Dado que a dinâmica da evaporação e reações de decomposição são fortemente dependentes da temperatura, a temperatura do substrato desempenha um papel importante na técnica de spray pirólise.

É importante destacar que esse método de deposição apresenta grande vantagem em relação a outros métodos devido à facilidade de manuseio do equipamento, ao baixo custo e à não necessidade de utilização de vácuo durante a deposição (Regragui et. *al.*, 2000), além da possibilidade do uso de múltiplos componentes. Apesar de se tratar de uma técnica bem mais simples que outras existentes na atualidade, o método de deposição por spray pirólise apresenta certas dificuldades e tem como principal desvantagem a expressiva dependência do operador.

Em dissertação de mestrado sobre filmes de CFLE, Guimarães (2009) analisou a influência do tratamento térmico na morfologia de filmes depositados pela técnica de spray pirólise com a estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. Foram comparadas micrografias de filmes depositados à temperatura de substrato de 400 °C e fluxo da solução precursora de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, tratados a 800 °C durante 2, 4 e 6 horas, apresentadas na figura 2.20.

Os resultados evidenciaram que o aumento no tempo de tratamento, na temperatura adotada, proporciona a diminuição de particulados na superfície dos filmes, aumentando, porém, a presença de trincas, provavelmente devido ao maior descasamento térmico.

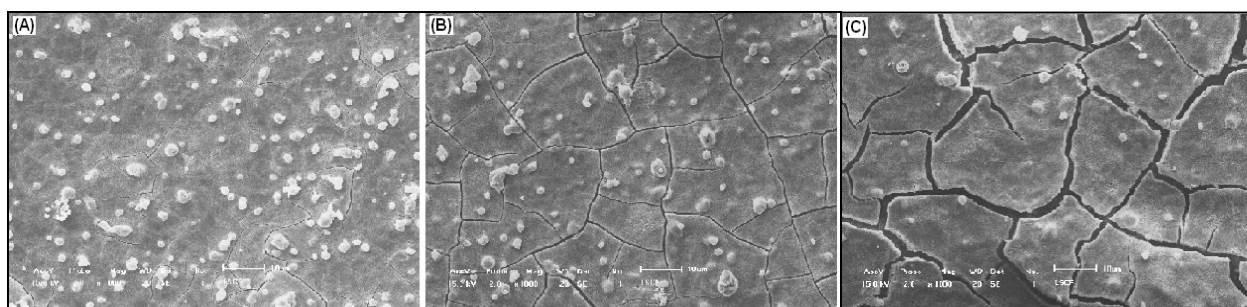


Figura 2.20 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura da superfície de filmes de CFLE depositados a 400 °C com fluxo de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, tratados termicamente a 800 °C durante: (A) 2 h, (B) 4 h e (C) 6 h (Guimarães, 2009).

2.7.2 - Deposição de filmes por spray eletrostático (DSE)

A descrição da técnica de deposição por spray eletrostático pode ser encontrada com detalhes em Beckel et. al. (2007) e em Fu et. al. (2005). Basicamente, nesta técnica, a solução precursora contida em um reservatório é bombeada a uma baixa velocidade através de um tubo flexível para o extremo de um bocal, um capilar feito de aço inoxidável com uma ponta inclinada.

Devido à intensidade de um campo elétrico imposta por uma fonte DC entre o bocal e substrato, a solução na extremidade do bocal é rompida pela força eletrostática para formar gotas finas de aerossol. As gotas são atraídas para a base do substrato aquecido onde evaporação, molhamento, secagem e decomposição acontecem para formar camadas do óxido desejado. A figura 2.21 mostra o esquema de deposição de filmes empregado no método de spray eletrostático.

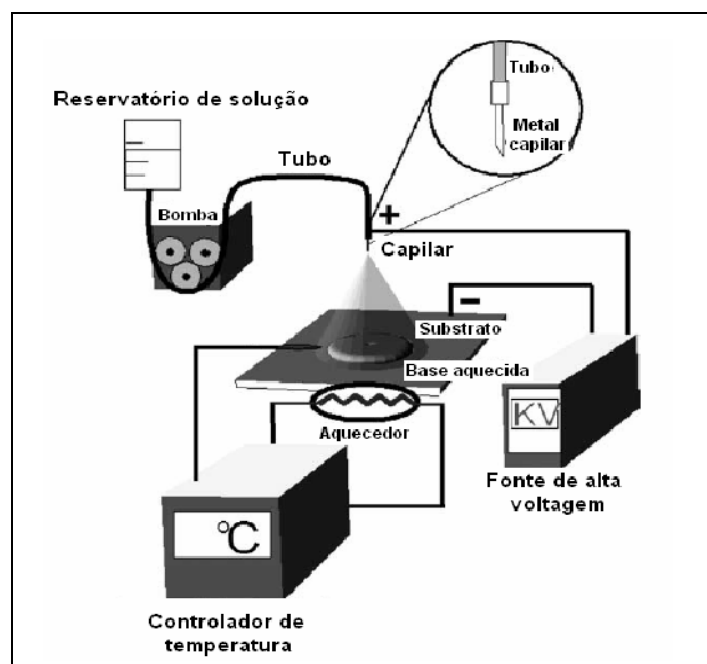


Figura 2.21 - Diagrama esquemático do padrão experimental para deposição por spray eletrostático (Fu et. al., 2005).

Segundo Neagu (2006) e colaboradores, a deposição por spray eletrostático (DSE) envolve muitos processos que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente. Os mais importantes são geração e transporte dos aerossóis, evaporação do solvente, impacto das gotas com propagação consecutiva, e decomposição do precursor. Sendo a dinâmica da evaporação e reações de

decomposição fortemente dependentes da temperatura, a temperatura do substrato desempenha um papel importante em spray pirólise.

Em um estudo sobre a deposição de filmes finos de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) que comparou duas técnicas de spray pirólise, deposição por spray eletrostático (DSE) e deposição por spray pressurizado (DSP), Perednis et. *al.* (2005) relatou quatro tipos de morfologias de filmes: denso, denso com partículas incorporadas, camada porosa com camada inferior densa, e fractal poroso. Estes quatro tipos são esquematicamente mostrados na figura 2.22.

Em seu trabalho, Perednis (2005) e seus colaboradores concluíram que o principal parâmetro que determina a morfologia do filme é a temperatura do substrato, tendo a concentração da solução precursora um efeito menor; e que em altas concentrações a precipitação de sal tornou-se mais significativa, levando a dificuldades de conseguir filmes homogêneos.

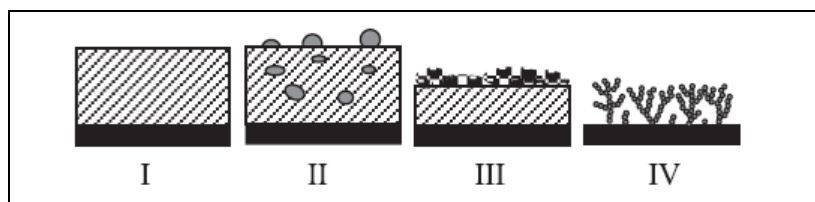


Figura 2.22 - Tipos de morfologias obtidas por deposição por spray eletrostático: I - filme denso; II - filme denso com partículas incorporadas; III - poroso com camada inferior densa; IV - estrutura fractal porosa (Perednis et. *al.*, 2005).

Foi relatado pelo grupo de Perednis que a propagação das gotículas é determinada por sua tensão superficial e rugosidade do substrato a ser revestido. Foram citadas por este grupo de pesquisa referências de investigação da influência do gás de transporte, da composição do substrato, da temperatura e tempo sobre a morfologia dos filmes (Chen et. *al.*, 1996; Ruiz et. *al.*, 1997; Aranovich et. *al.*, 1979; Oh e Kim, 1996).

Os parâmetros considerados mais importantes nas citações foram a temperatura de deposição e o tamanho das gotas que, por sua vez, depende do gás de arraste. Também foi referido que a porosidade do substrato influencia substancialmente na morfologia do filme. Isto foi atribuído à menor evaporação do

solvente durante o transporte e espalhamento das gotas sobre o substrato que, conseqüentemente, leva à menor precipitação.

Segundo Marinha et. al. (2009) se a gota estiver relativamente seca no momento da deposição sobre o substrato, irá ocorrer pouca exposição, correspondendo à etapa (a) na figura 2.23, e a microestrutura final será semelhante à apresentada na figura 2.24-a. Por outro lado, se a gota mantém bastante solvente, a força do impacto faz com que ela se espalhe na superfície antes de secar e solidificar-se a partir de qualquer uma das configurações mostradas na figura 2.23 (a-h), de acordo com a secagem e/ou taxas de ebulição. Assim, a reticulação de gotículas necessita reter bastante líquido após o impacto com o substrato e pode ser associada à solidificação no estágio (f).

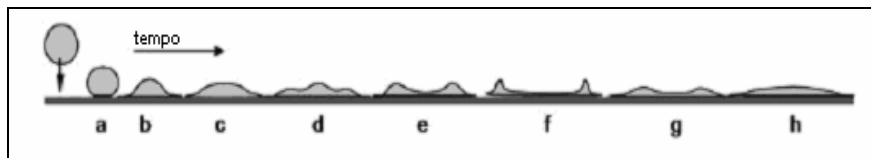


Figura 2.23 - Estágios iniciais da propagação de uma gota líquida em uma superfície plana e lisa (Marinha et. al., 2009).

O grupo de Marinha et. al. (2009) estudou a fabricação de filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ em substratos $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ por deposição por spray eletrostático (DSE) através da caracterização da dependência da microestrutura com as condições de deposição. A correlação entre os parâmetros de deposição e microestruturas resultantes foram estudadas e evidenciadas nas figuras 2.24 e 2.25.

Uma grande variedade de microestruturas que variam de densas para porosas, com características específicas, tais como reticulação e microporosidade, foram obtidas através da variação dos parâmetros de deposição: distância bico-substrato (15, 30, 43, 45, e 58 mm), fluxo da solução (0,34 e 1,50 mL/h) e temperatura do substrato (300, 350, 400 e 450 °C).

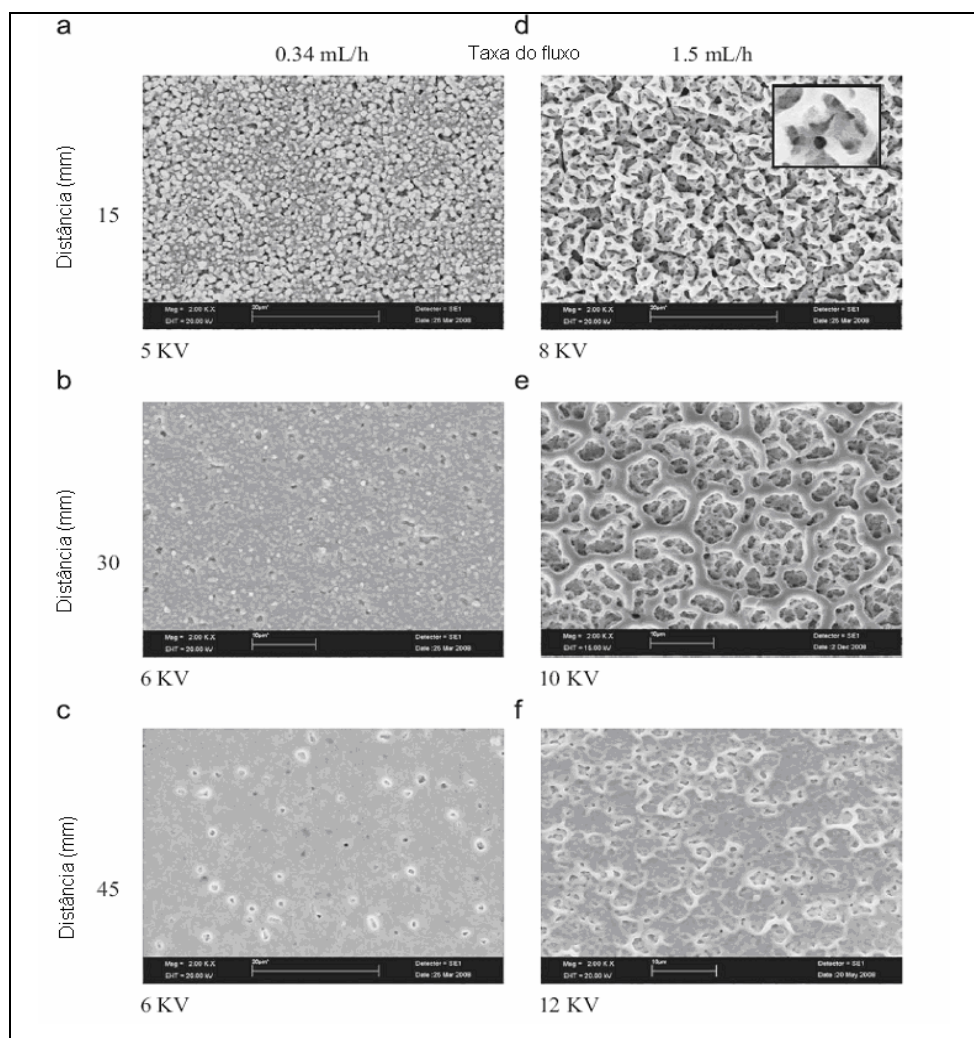


Figura 2.24 - Micrografias obtidas por MEV de filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados em substratos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ a 300 °C por 1 h com aumento gradual das distâncias bico-substrato para dois diferentes fluxos da solução (Marinha et. al., 2009).

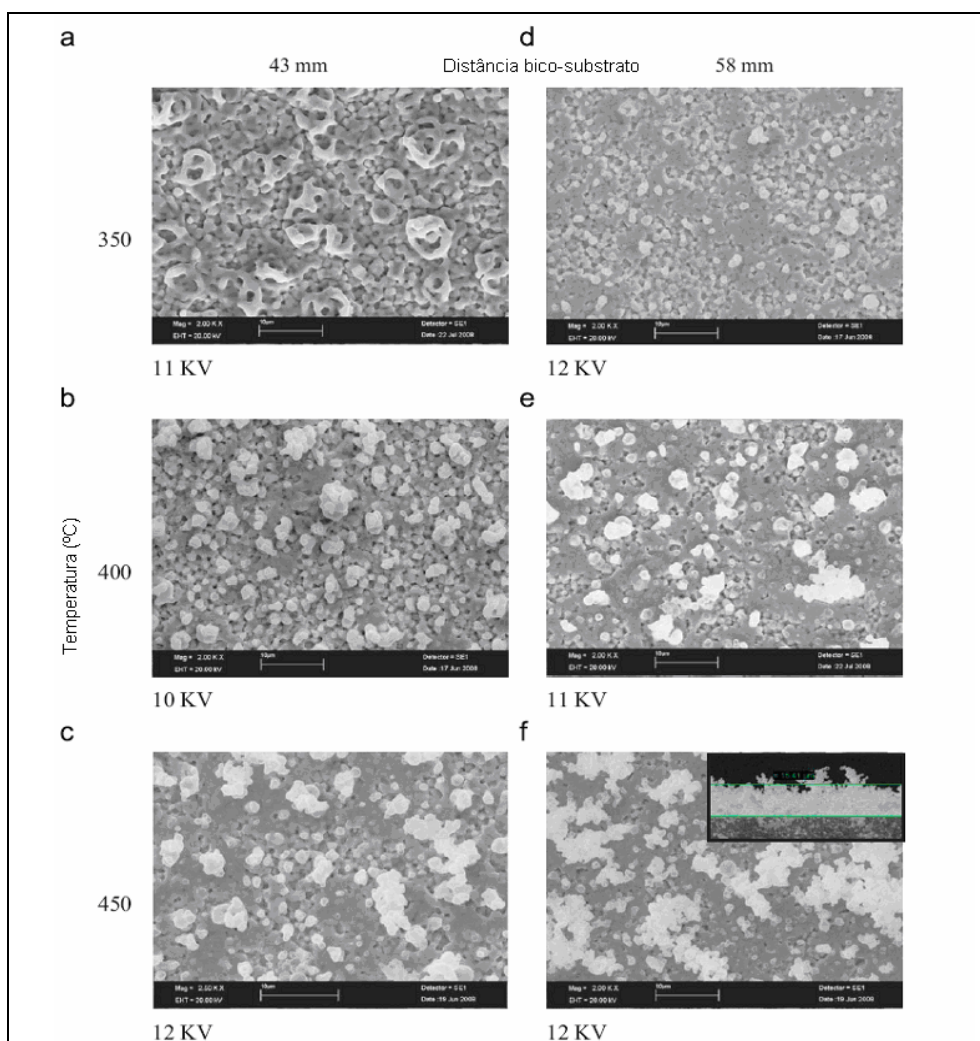


Figura 2.25 - Micrografias obtidas por MEV de filmes de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados em substratos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ usando fluxo da solução de 1,5 mL/h e aumento gradual da temperatura para duas diferentes distâncias bico-substrato. Na inserção, secção transversal do filme de CFLE (Marinha et. al., 2009).

Este grupo de pesquisa realizou ainda análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica ATD/TG da solução precursora para obtenção do catodo CFLE analisado, como mostrado na figura 2.26. Foram detectados dois principais picos endotérmicos em 121 e 245 °C, correspondentes à evaporação total do solvente utilizado na preparação da solução (etanol e butil-carbitol), respectivamente. Foi concluído, portanto, que para induzir a formação de porosidade nos filmes, a temperatura de deposição deve ser maior do que a temperatura de evaporação do solvente.

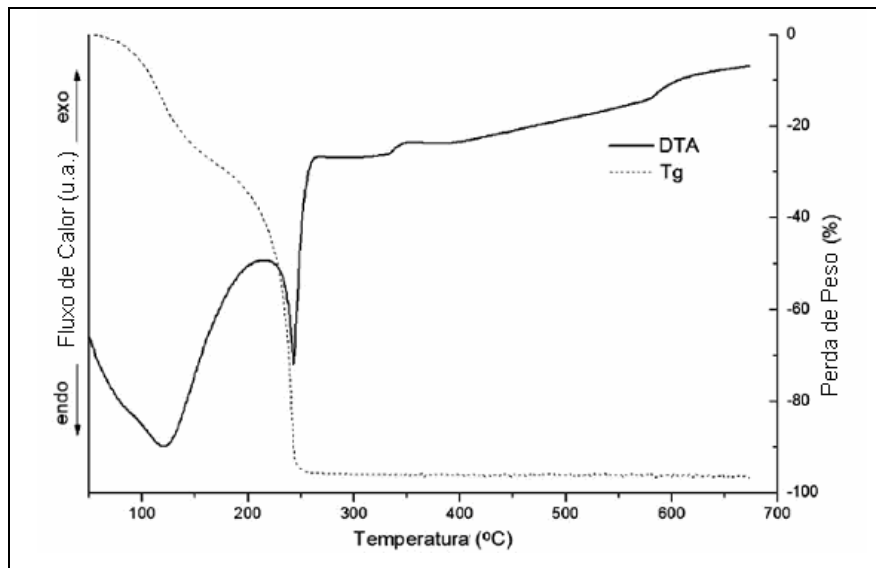


Figura 2.26 - Diagramas ATD/TG da solução precursora de CFLE, obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min no ar (Marinha et. *al.*, 2009).

2.7.3 - Deposição de filmes por laser pulsado (DLP)

A técnica de deposição por laser pulsado (DLP) pode ser encontrada com detalhes em Beckel et. *al.* (2007) e consiste basicamente em um método de deposição de filmes em que um feixe laser pulsado, normalmente no comprimento de onda do UV, é empregado sobre um alvo sólido na estequiometria desejada para o filme, que é subsequentemente depositado sobre um substrato aquecido.

Este método consiste em uma câmara de vácuo contendo o alvo e o substrato, equipada com uma janela transparente à radiação UV através da qual o laser entra na câmara. Fora da câmara, as lentes transparentes ao UV focalizam o raio laser sobre a superfície do alvo. O uso de elementos óticos adicionais como espelhos e fendas depende da complexidade do sistema, uma vez que cada elemento reduz a intensidade do raio. O poder de evaporação da fonte precursora depende da potência do laser, sendo o laser independente do sistema de vácuo, tornando a técnica muito flexível. A figura 2.27 demonstra o esquema de deposição de filmes empregado no método DLP.

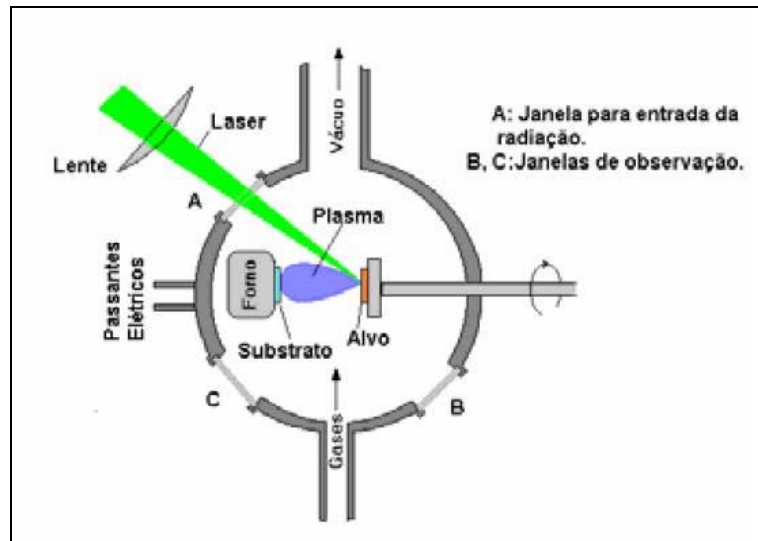


Figura 2.27 - Esquema da câmara de evaporação tradicional do sistema de deposição por DLP (Gonzáles, 2002).

A interação laser-alvo é um fenômeno físico complexo, que depende das características do laser e das propriedades óticas, topológicas e termodinâmicas do alvo. Uma vez absorvidas por uma superfície sólida, a energia eletromagnética do laser é convertida primeiro para uma excitação eletrônica e então para uma térmica, química e mecânica, causando evaporação. Do ponto de vista da formação do filme, o fato importante é que o processo acontece em um intervalo de tempo curto o suficiente para suprimir a dissipação de energia. Dessa maneira a destruição do alvo remanescente pode ser minimizada e a segregação dos diferentes componentes, evitada.

Alguns problemas desta técnica em relação à espessura, composição e microestrutura são a dificuldade de recobrimento uniforme em grandes áreas para muitos sistemas, a obtenção de filmes sem particulados (aglomerados) provenientes dos alvos, e também a necessidade da tecnologia de vácuo.

Beckel et. al. (2007) utilizou as técnicas de spray pirólise e laser pulsado para estudar o catodo CFLE e o compósito catodo-eletrólito CFLE/CDG realizando análises da morfologia, estrutura e Resistência em Área Específica (RAE) dos eletrodos.

A preparação das amostras realizadas por este grupo de pesquisa consistiu basicamente em depositar filmes catódicos sobre espessas pastilhas do eletrólito

que, em seguida, foram tratadas termicamente a 650 °C. Os catodos foram contatados utilizando pasta de Pt e grades e colocados em uma base de teste. O dispositivo de ensaio utilizado foi um forno equipado com fios para manter contato entre catodo e um espectrômetro de impedância para determinar a Resistência em Área Específica (RAE).

Os eletrólitos de Céria Dopada com Gadolínio (CDG) foram preparados utilizando pós $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (Praxair, pureza >99.99%, $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) como matéria-prima. Foram prensados uniaxialmente 8 g do pó precursor com pressão de 7 MPa por 100 s em um molde com 30 mm de diâmetro. A sinterização foi feita por 4 h em 1600 °C no ar com taxa de aquecimento de 3 °C/min e taxa de resfriamento de 5 °C/min. As pastilhas finais com espessura de 2 mm e diâmetro de 23,3 mm foram lixadas e polidas em ambos os lados com suspensão de diamante com tamanho de partícula de 1 μm , para obtenção de superfícies paralelas, como mostrado na figura 2.28.

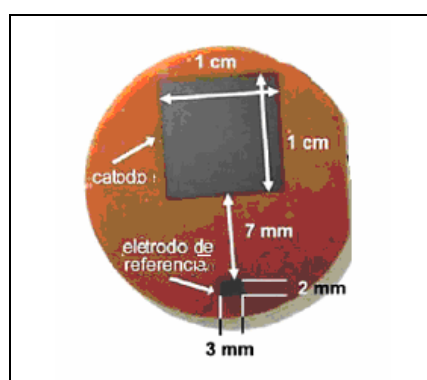


Figura 2.28 - Imagem do eletrólito com borda de alinhamento, catodo e eletrodo de referência na parte superior (Beckel et. al., 2007).

Foram utilizadas as técnicas de deposição por spray pirólise (DSP) e Laser Pulsado (DLP) para a deposição dos filmes catódicos. Nitratos e cloretos dos sais metálicos foram utilizados para preparar a solução precursora de concentração 0,02 e 0,04 mol/L. Para alguns experimentos, 30,6 mg de negro de fumo (Degussa Printex 90 14 nm) foram dispersos em 1 litro de solução usando ultrassom, para servir como formador de poros.

Foi utilizado um fluxo de solução de 30 mL/h com pressão de 1 bar para sua atomização. As gotas foram pulverizadas nos dois lados da pastilha de eletrólito

aquecida a 270 °C para formar o filme óxido de metal amorfo. Um filme de espessura de ~ 600 nm foi depositado para a concentração de 0,04 mol/L após 45 min; para a concentração de 0,02 mol/L, o tempo de deposição foi duplicado para atingir a mesma espessura.

O catodo composto CFLE/CDG foi preparado por spray com camadas de CDG e CFLE consecutivamente. Camadas de CDG foram pulverizadas por 20, 15, 10 e 5 min, com deposição de CFLE entre 5, 10, 15 e 40 min.

O alvo para a deposição por DLP foi preparado da mesma forma que a pastilha do eletrólito, exceto que pós de CFLE (Praxair >99.9%) foram usados no lugar de CGO. As condições de sinterização foram 4 horas a 1250 °C no ar com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e de resfriamento de 5 °C/min. A distância alvo-substrato foi de 6,5 cm. Um laser excimer de 248 nm com 4 J/cm² foi utilizado com pressão parcial de oxigênio de 200 mTorr na câmara de deposição. A temperatura do substrato foi de 400 °C para formar filmes densos e temperatura da câmara para filmes porosos. Foram usados cinco mil pulsos à taxa de 10 Hz para filmes de espessura de ~ 50 nm e 20 mil pulsos para filmes de ~ 200 nm.

A estrutura cristalina foi analisada utilizando difração de raios X - DRX (Siemens Diffraktometer Kristalloflex D5000, radiação CuK α), com passo de 0,01 e tempo de passo de 10 s. As microestruturas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Leo 1530 - Carl Zeiss SMT). As imagens foram feitas com o detector de 5 kV de voltagem. O tamanho de grão foi determinado pela análise de imagem quantitativa utilizando o software Lince.

Foi confirmado por Beckel (2007) e sua equipe, através da análise de difração de raios X, que o filme catódico preparado por deposição a laser pulsado (DLP) tem a mesma fase cristalina que um filme preparado por spray pirólise (DSP), como demonstrado na figura 2.29 - arquivo JCPDS #89-1268;

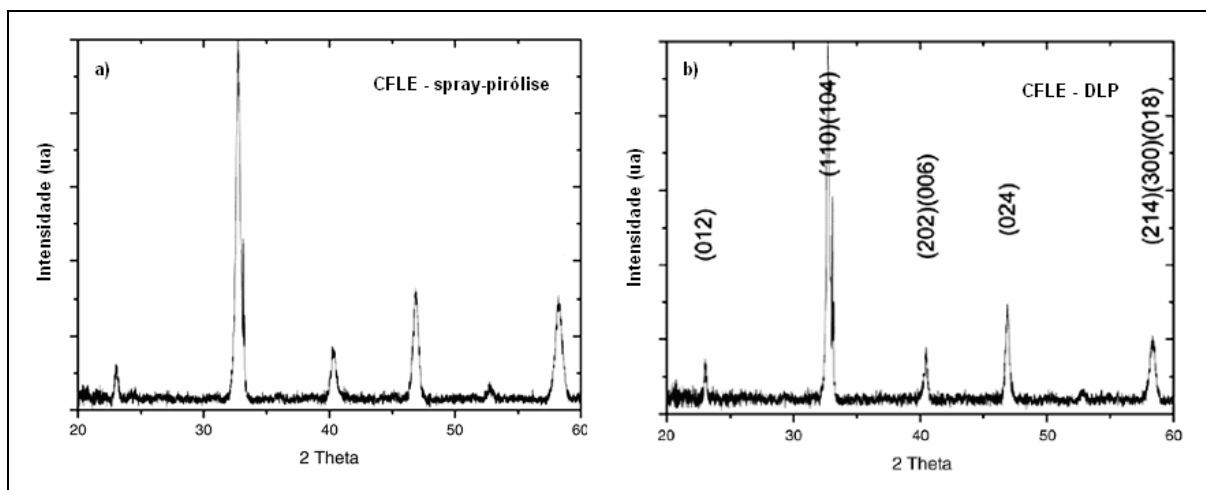


Figura 2.29 - Difratomogramas de raios X de diferentes filmes catódicos: (a) CFLE preparado por spray pirólise e (b) CFLE preparado por deposição a laser (DLP) (Beckel et. *al.*, 2007 - adaptado).

A microestrutura dos filmes catódicos obtidos por DLP (figura 2.30-A) se mostrou diferente em relação ao catodo preparado por spray. A microestrutura colunar do filme DLP pareceu dificultar a condução através do plano no catodo e, portanto, aumentou a resistência.

A adição de carbono como um formador de poros na solução precursora resultou em um melhor desempenho do catodo (ver figura 2.31). Comparado a um catodo preparado por spray, sem adição de formador de poros (figura 2.30-B), a porosidade é maior (figura 2.30-C), levando a uma maior área superficial.

Em contraste com o catodo preparado por DLP, os poros não estão alinhados em colunas, não prejudicando a condutividade através do plano. Assim, não só a porosidade em si, mas também a forma dos poros mostrou-se importante para o desempenho do catodo. Então, uma distribuição de poros de forma irregular e aleatória (como nos filmes de spray) é melhor do que poros colunares (como nos filmes DLP).

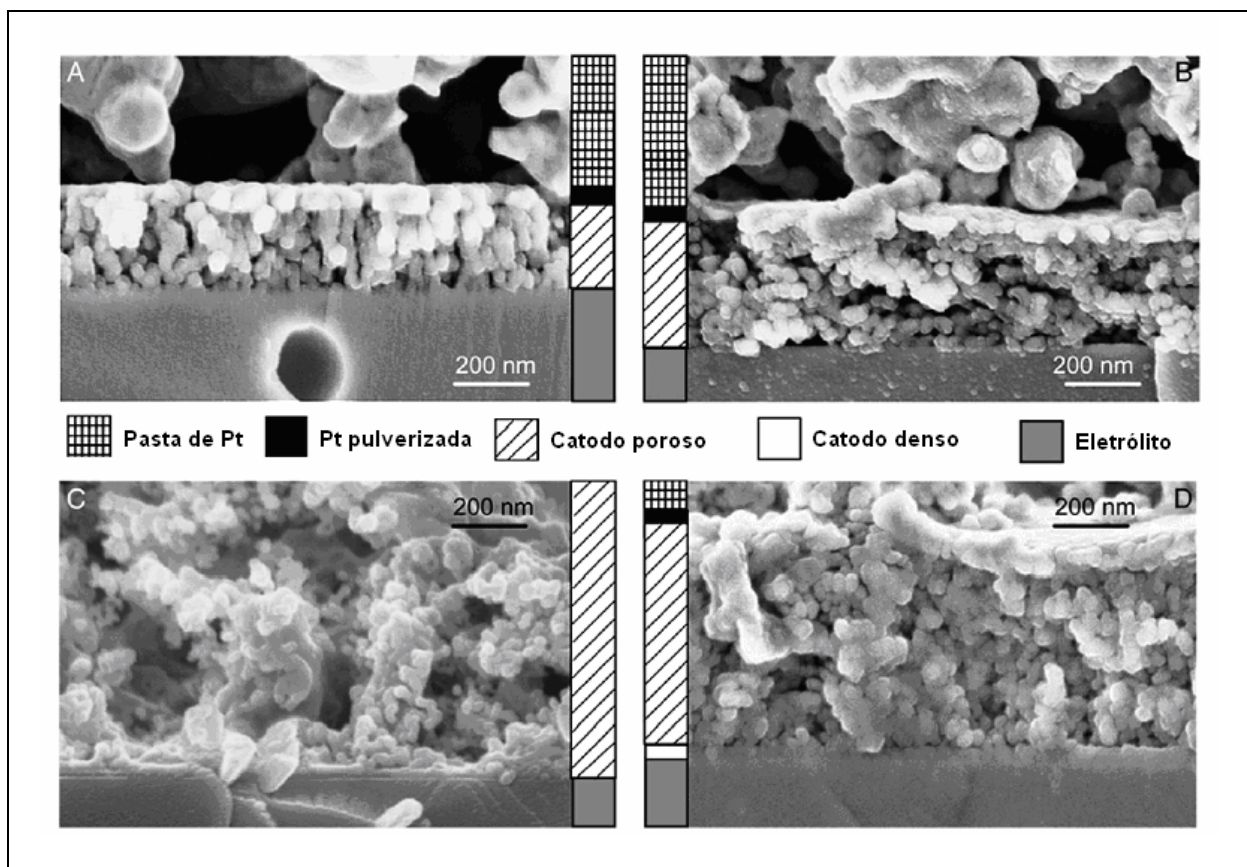


Figura 2.30 - Microestruturas catódicas: A) preparado por DLP, B) preparado por spray pirólise, C) spray com adição de formador de poros, D) de dupla camada consistindo de uma fina camada densa preparada por DLP e camada catódica por DSP depositada no topo (Beckel et. *al.*, 2007).

Esse grupo estudou a possibilidade de modificar a interface catodo/eletrólito e verificou que uma densa camada de catodo poroso entre o catodo e o eletrólito (catodo de dupla camada) se mostrou uma modificação benéfica para a microestrutura. Para o catodo de filme fino apresentado, uma fina e densa camada (~ 50 nm, figura 2.30-D) foi introduzida por DLP antes da deposição por spray pirólise.

Para filmes espessos de CFLE (espessura de vários μm), uma melhoria no desempenho do catodo por um fator de 2-3 foi relatado com a introdução da fina camada densa (~ 1 nm) de CFLE sobre o eletrólito (Bae e Steele, 1998; Steele e Bae, 1998). Esta redução está associada com o aumento da área de contato efetiva na interface catodo/eletrólito. Uma rápida difusão de íons O^{2-} via contornos de grão

ou deficiência do sítio-A na fina camada densa de CFLE foi proposta para explicar essa melhoria (Steele e Bae, 1998).

O grupo de Beckel (2007) verificou também que filmes finos catódicos de CFLE fabricados por DLP em vez de spray pirólise apresentaram uma RAE quatro vezes maior, conforme ilustrado na figura 2.31.

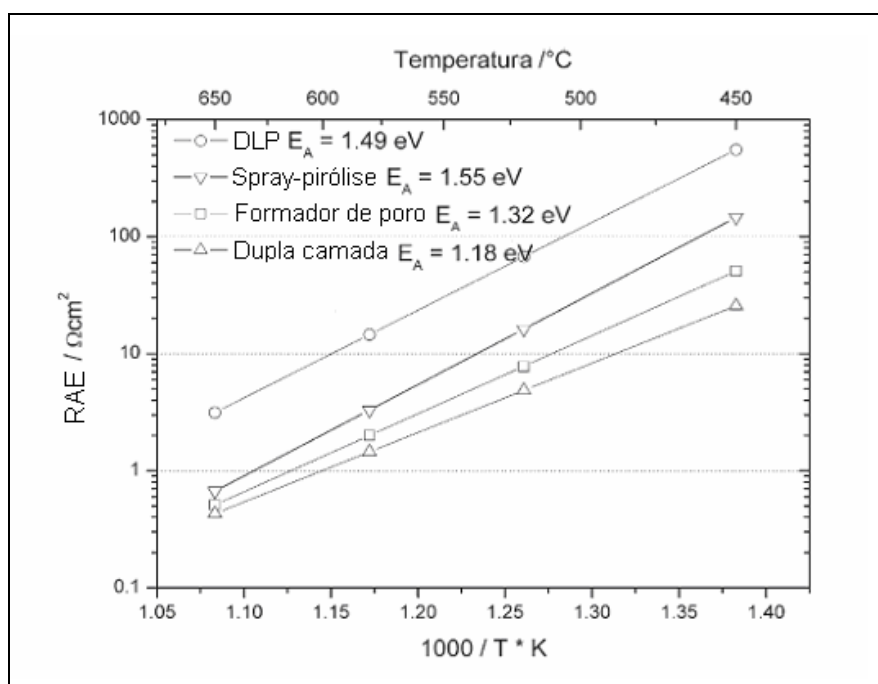


Figura 2.31 - Efeitos na RAE de acordo com a preparação do catodo por DLP, por spray pirólise, com adição de formador de poros e catodo de dupla camada com uma densa camada inferior (Beckel et. al., 2007).

Diferentes estudos reportaram a dependência dos valores das energias de ativação (E_a) do compósito catodo/eletrólito com a relação entre suas quantidades (Dusastre e Kilner, 1999; Murray et. al., 2002; Esquirol et. al., 2004). Dusastre e Kilner (1999) relataram valores de E_a entre 0,9 e 1,6 eV para o compósito $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ /CDG, apresentados na figura 2.32, determinados a partir da Resistência em Área Específica (RAE) para o compósito em função da quantidade de eletrólito CDG, mostrado na figura 2.33.

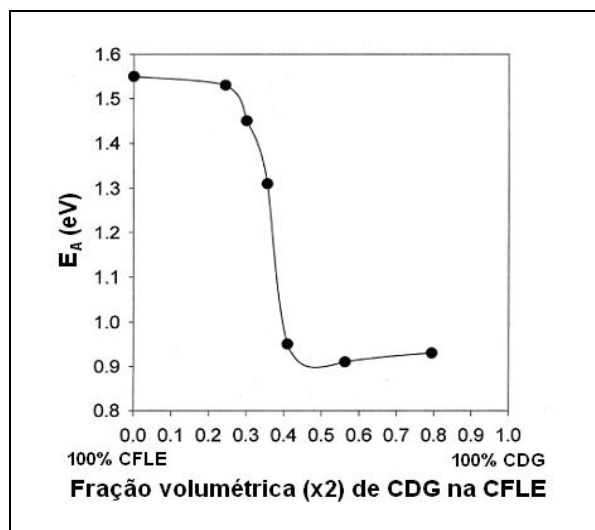


Figura 2.32 - Energias de Ativação (E_a) a partir da RAE para o sistema CFLE em função da fração de volume de CDG (Dusastre e Kilner, 1999).

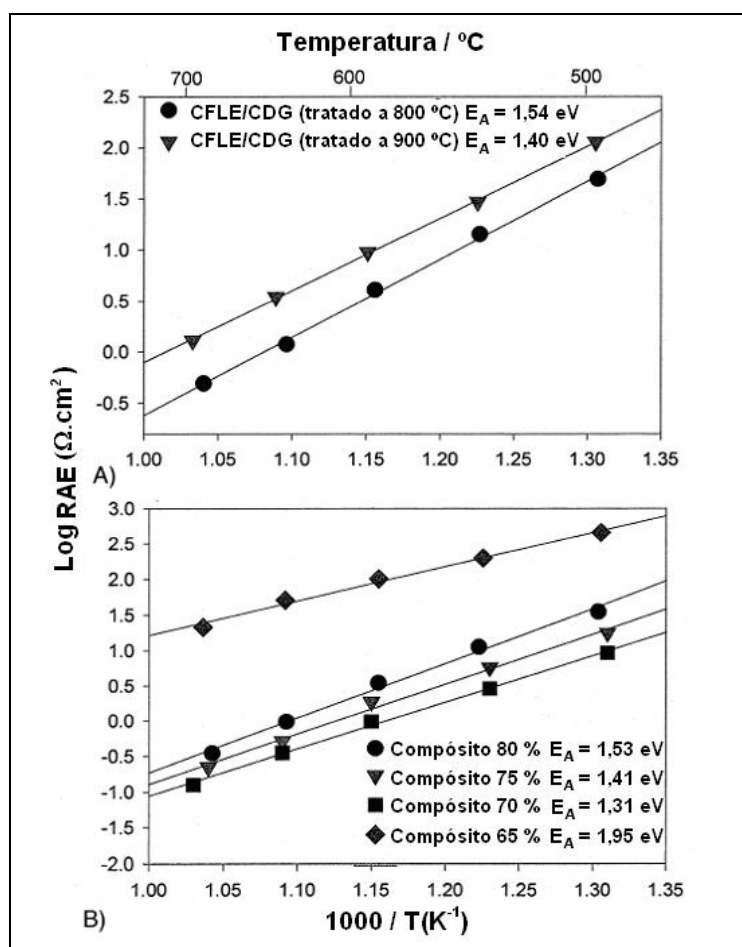


Figura 2.33 - Gráfico de Arrhenius da Resistência em Área Específica (RAE) para eletrodos compostos CFLE/CDG (Dusastre e Kilner, 1999).

Foi verificado por Beckel et. *al.*, (2007) que o composto CFLE/CDG também apresentou desempenho melhor do que o CFLE padrão, especialmente em temperaturas mais baixas. Uma mudança na energia de ativação de 1,55 eV (CFLE) para 1,27 eV (CFLE/CDG) pode ser observada para o filme dos catodos (figura 2.34).

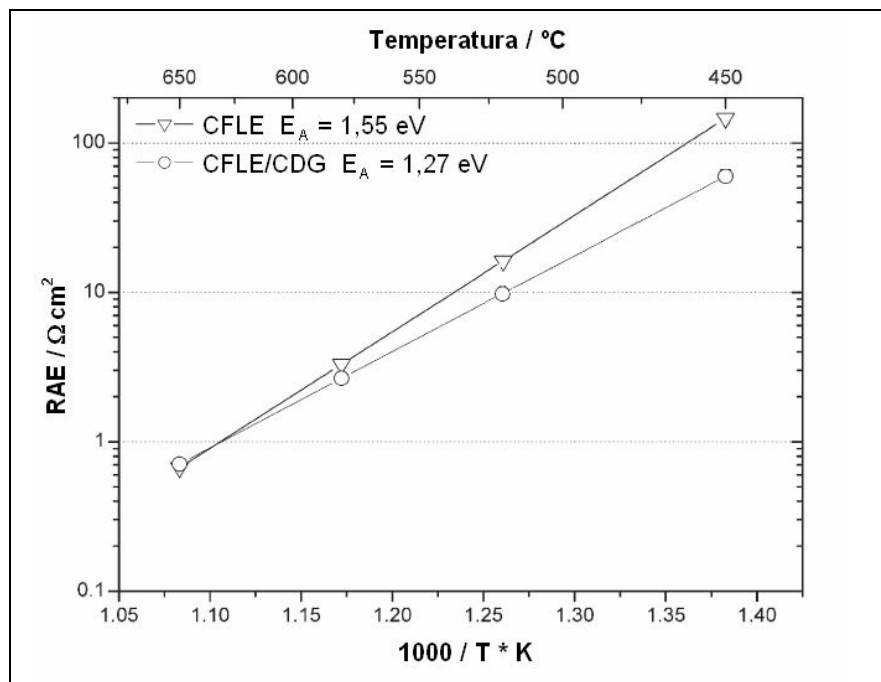


Figura 2.34 - Resistência em Área Específica (RAE) dos catodos, consistindo de diferentes materiais: CFLE e composto CFLE/CDG (Beckel et. *al.*, 2007 - adaptado).

A razão para esta melhoria de desempenho em baixas temperaturas pode ser explicada pelas propriedades de transporte de oxigênio do CFLE e CDG. Segundo Esquirol et. *al.*, (2004), em altas temperaturas (800 °C) o coeficiente de difusão de oxigênio do CFLE/CDG e CDG são os mesmos, e próximos do catodo CFLE. No entanto, de acordo com Dusastre e Kilner (1999), a condutividade iônica no catodo CFLE diminui fortemente com a diminuição da temperatura devido à alta energia de ativação.

Em temperaturas mais baixas ($T < 600$ °C), a contribuição da condutividade iônica para a condutividade total de CFLE é baixa, portanto, o desempenho do catodo pela adição de CDG é otimizado devido a um maior coeficiente de difusão do material composto (Esquirol et. *al.*, 2004). Além disso, a troca de oxigênio na

superfície do eletrólito CDG é reforçada pela presença de CFLE na superfície do CDG (Manning et. *al.*, 1997; Steele, 2000); assim, a transferência mais rápida de oxigênio e, conseqüentemente, menor RAE, são obtidas quando se utilizam catodos compósitos.

2.7.4 - Deposição de filmes por serigrafia

Uma técnica comum na fabricação de filmes é através do processo de screen-printing, serigrafia ou impressão sobre tela. Nesta técnica, a espessura típica dos filmes pode variar entre 10 e 100 μm . Conseqüentemente, os Coeficientes de Expansão Térmica (CETs) dos filmes têm que ser combinados ao do substrato utilizado.

A técnica de serigrafia permite a deposição de filmes de qualquer formato, espessura e tamanho. Nela, uma pasta altamente viscosa composta pela mistura do pó cerâmico, da pasta orgânica e do plastificante é “forçada” por uma lâmina através de aberturas em uma tela. Os filmes obtidos por screen-printing são secos e sinterizados em altas temperaturas. Parâmetros como tamanho e forma de grão, propriedades da superfície e densidade do pó devem ser otimizados. A temperatura, o tempo e a atmosfera de sinterização são também importantes para a boa qualidade dos filmes. A Figura 2.35 esquematiza o processo de serigrafia.

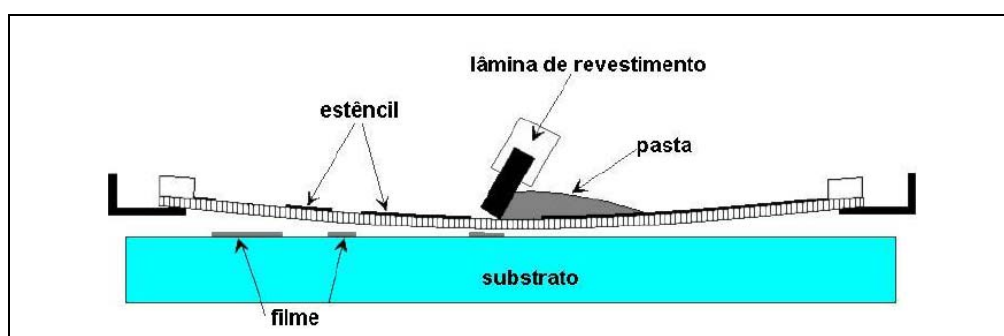


Figura 2.35 - Esquema do processo de deposição de filmes por serigrafia (<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, 2010 - adaptado).

Em trabalho realizado por Fisher II e Chuang (2009) foi confeccionada uma pilha unitária para testes eletroquímicos com utilização de diferentes combustíveis, sendo depositados pela técnica de serigrafia filmes de CFLE/ZEI como anodo e

MLE/ZEI como catodo, respectivamente, em eletrólito de ZEI de espessura 100 μm após sinterização a 1450 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. A figura 2.36 apresenta a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da pilha PaCOS. O eletrólito aderiu bem à camada do anodo CFLE/ZEI de espessura 25 μm e ao catodo MLE/ZEI de 10 μm . Foi verificado que o anodo apresentou uma porosidade de 40 %.

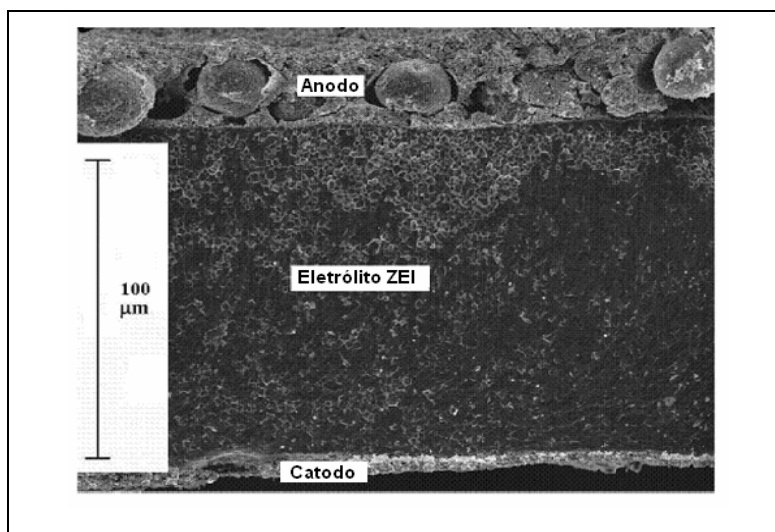


Figura 2.36 - Imagem de microscopia obtida por MEV de filmes do anodo CFLE e catodo MLE depositados em eletrólito de ZEI por serigrafia (Fisher II e Chuang, 2009).

2.8 - Análise do Coeficiente de Expansão Térmica (CET) de catodos

A expansão térmica depende das forças de atração eletrostática dentro da rede, que são uma função da concentração de cargas positivas e negativas e suas distâncias dentro da rede, e cresce se diminuem as forças de atração. Segundo Ullmann et. *al.*, (2000), a expansão térmica de uma rede com certa estrutura e estequiometria fixa oxigênio/metal (O/M) é caracterizada por uma constante expansão térmica linear, α , causada apenas pelas vibrações da rede térmica. Se ocorrer uma redução parcial ou decomposição térmica do cátion B (B^{3+} ou B^{4+} para B^{2+} e B^{3+} , respectivamente), redução do ambiente gasoso ou aumento da temperatura, pode levar a uma perda de oxigênio da rede e aumento da expansão térmica.

Para a associação eletrodo/eletrolito de pilhas do tipo PaCOS em temperaturas elevadas, é necessário que os componentes apresentem quase o mesmo coeficiente de expansão térmica no intervalo de temperatura utilizado. Para Hayashi et. al. (2005), o estudo da expansão térmica é importante para projetar um sistema composto de materiais compósitos. Não apenas para esse efeito prático, mas também do ponto de vista teórico, o estudo sobre a expansão térmica é importante porque é uma das mais importantes propriedades termodinâmicas.

A estrutura do catodo tem sido um dos principais fatores que determinam o desempenho da pilha PaCOS, uma vez que a estabilidade térmica se mostra dependente da morfologia do eletrodo (Hamedani et. al., 2008). Diversos estudos têm se dedicado às relações térmicas dos componentes da pilha, em particular dos CETs de seus componentes e interconector.

O grupo de estudo de Liu et. al. (2007) demonstrou que, mesmo que as propriedades eletroquímicas do catodo CFLE estejam otimizadas, os seus coeficientes de expansão térmica (CETs) são bastante diferentes dos coeficientes do eletrólito. Como resultado, os eletrodos facilmente degradam-se para operações de longo prazo e ciclos térmicos, o que afeta o funcionamento da pilha.

Segundo Petric et. al. (2000), no sistema CFLE, a condutividade elétrica do catodo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ se elevou de $87 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $333 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ com o aumento de Sr^{2+} ($x = 0,2 \sim 0,4$) a 800°C , mas o CET também se elevou de $14,8\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $17,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($30 \sim 1000^\circ\text{C}$). Murray et. al. (2002) indicou que o CET de catodos CFLE contendo alto teor de Fe foi menor do que com alto teor de Co, e CFLE com elevadas concentrações de ferro são facilmente associadas a eletrólitos dopados com CeO_2 e ZEI.

Os autores Tsipis e Kharton (2008) destacaram em um review estudos dos coeficientes de expansão térmica de manganitas, ferritas e cobaltitas relatando compatibilidades de CETs com eletrólitos comumente utilizados, entre eles a Zircônica Estabilizada com Ítria (ZEI). Segundo eles, em comparação com outros materiais catódicos, as perovskitas cobaltitas possuem consideravelmente melhores propriedades catódicas de transporte, mas também uma maior expansão térmica e química. Esse grupo selecionou dados sobre a condutividade total e os Coeficientes de Expansão Térmica da CFLE ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$), como mostra a tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Dados selecionados por Tshipis e Kharton (2008) da condutividade total e CETs para o catodo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ no ar - adaptado.

x	y	Condutividade Total (S/cm)		Média CETs	
		873 K	1073 K	T (K)	$\alpha \cdot 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
0,2	0,1	$1,16 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^2$	473 - 1173	14,5
0,2	0,2	$1,75 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^2$	373 - 1073	15,4
		$1,27 \cdot 10^2$	$1,49 \cdot 10^2$	373 - 1073	15,4
0,2	0,3	$1,87 \cdot 10^2$	$2,24 \cdot 10^2$	373 - 1173	16,5
0,2	0,4	$3,39 \cdot 10^2$	$2,87 \cdot 10^2$	373 - 1173	17,6
0,2	0,5	$2,87 \cdot 10^2$	$3,25 \cdot 10^2$	373 - 1173	18,7
0,2	0,6	$4,14 \cdot 10^2$	$4,55 \cdot 10^2$	373 - 1173	20,0
0,2	0,7	$7,43 \cdot 10^2$	$7,76 \cdot 10^2$	373 - 1173	20,3
0,2	0,8	$1,05 \cdot 10^3$	$9,95 \cdot 10^2$	373 - 1173	20,7
0,2	0,9	$1,14 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	373 - 1173	20,1
0,2	1,0	$1,37 \cdot 10^3$	$1,24 \cdot 10^3$	373 - 1173	19,7
		$1,69 \cdot 10^3$	$1,52 \cdot 10^3$	303 - 1273	18,5
0,4	0,2	$3,35 \cdot 10^2$	$2,79 \cdot 10^2$	373 - 873	15,3
		$2,75 \cdot 10^2$	$3,33 \cdot 10^2$	303 - 1273	17,5
		$4,60 \cdot 10^2$	$3,30 \cdot 10^2$	973	15,3
0,4	1,0	$2,03 \cdot 10^3$	$1,60 \cdot 10^3$	303 - 1273	20,5
0,5	1,0	$1,90 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^3$	303 - 1273	22,3
0,6	1,0	$1,81 \cdot 10^3$	$1,16 \cdot 10^3$	303 - 1273	25,1
0,7	0	61	44	303 - 1273	25,6
0,7	0,1	90	61	303 - 1273	24,8
0,7	0,2	51	46	303 - 1273	27,1
0,7	0,3	63	54	303 - 1273	27,1
0,7	0,4	95	83	303 - 1273	23,9
0,7	0,5	$1,32 \cdot 10^2$	93	303 - 1273	23,5
0,7	0,6	$1,73 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^2$	303 - 1273	24,1
0,7	0,7	$2,86 \cdot 10^2$	$2,17 \cdot 10^2$	303 - 1273	24,7
0,7	0,8	$4,80 \cdot 10^2$	$3,88 \cdot 10^2$	303 - 1273	21,0
0,7	0,9	$1,37 \cdot 10^3$	$8,37 \cdot 10^2$	303 - 1273	19,2
0,7	1,0	$1,47 \cdot 10^3$	$9,12 \cdot 10^2$	303 - 1273	25,0
0,8	1,0	$8,10 \cdot 10^2$	$5,78 \cdot 10^2$	303 - 1273	25,6
0,9	1,0	$3,35 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^2$	303 - 1273	26,0

Ressalta-se que os autores não especificaram se os valores de condutividade iônica relacionados para os diferentes tipos de catodos são referentes a materiais na forma de filme ou de volume.

Foi relatado no trabalho que compósitos catódicos podem fornecer superior atividade eletroquímica, desempenhando importante papel de condutor eletrônico ativo devido a efeitos críticos da ampliação da zona de reação nas proximidades da fronteira de tripla fase, e às correlações entre a troca de oxigênio e difusão de íons. Como exemplo, foram citadas resistências de polarização do compósito $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (50 - 50 %vol.) tão baixas quanto 0,33 e 0,01 Ωcm^{-2} a 873 e 1023 K, respectivamente.

Os autores Tsisis e Kharton (2008) concluíram que a formação de compósitos catódicos talvez seja uma forma viável do uso de materiais a base de cobaltita e ferrita devido a CETs excessivamente elevados, como mostrado na tabela 2.4.

Investigações feitas por Kostogloudis e Ftikos (1999) confirmaram o aumento de desempenho do CFLE com o crescimento de deficiência no sítio-A. Embora a condutividade elétrica encontrada tenha diminuído um pouco com a deficiência de Sr, o coeficiente de expansão térmica encontrado foi mais baixo para composições com maior deficiência no sítio-A, $13,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ para o $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ a 700 $^{\circ}\text{C}$. Esse valor é relativamente próximo ao dos eletrólitos comuns e, mais uma vez, indica a importância do CFLE como material catódico.

Hayashi et. al. (2005), em trabalho sobre CETs da zircônia para diferentes conteúdos de ítria relataram medições da expansão térmica de ZEI com 2 - 6% de Y_2O_3 na faixa de 373 - 1773 K, sendo que o coeficiente de expansão térmica diminuiu com o aumento do teor de Y_2O_3 . Esse grupo relatou também medições do Coeficiente de Expansão Térmica de CDG com a mesma estrutura fluorita da ZEI, em que o CET da $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ elevou-se com o aumento da quantidade de Gd. Esse aumento do Coeficiente de Expansão Térmica foi interpretado como devido ao enfraquecimento da energia de ligação resultante do aumento de vacâncias de oxigênio.

Segundo o grupo de Hayashi (2005), uma vez que as vacâncias no cristal de ZEI aumentam à medida que se eleva o conteúdo de Y_2O_3 , a diminuição do CET com o aumento do teor de Y_2O_3 não é um processo simples de ser compreendido.

Assim, é necessário interpretar teoricamente o Coeficiente de Expansão Térmica do eletrólito de ZEI em função da quantidade de Y_2O_3 em conjunto com outras propriedades físicas.

Esse grupo realizou a preparação das amostras sinterizadas de ZEI com teor de Y_2O_3 de 3, 6, 8 e 10 mol% preparadas pelo processo usual de cerâmica, utilizando pós com pureza superior a 99,9 %. Os pós foram prensados uniaxialmente a 285 MPa. A sinterização ocorreu a 1723 K por 20 h, com tamanho das amostras sinterizadas iguais a $4 \times 3 \times 17 \text{ mm}^3$. As medidas do Coeficiente de Expansão Térmica linear foram realizadas nas amostras sinterizadas usando um dilatômetro diferencial do tipo *Rigaku TMA8310* em atmosfera ambiente, na faixa de temperatura de 103 a 876 K com taxa de aquecimento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Uma pastilha de sílica fundida de 5 mm de diâmetro e 17 mm de comprimento foi usada como amostra de referência.

Os Coeficientes de Expansão Térmica da Zircônia Estabilizada com Ítria com 3, 6, 8 e 10 % em mol em função da temperatura são mostrados na figura 2.37. É possível perceber que os CETs decresceram com o aumento do teor de Y_2O_3 .

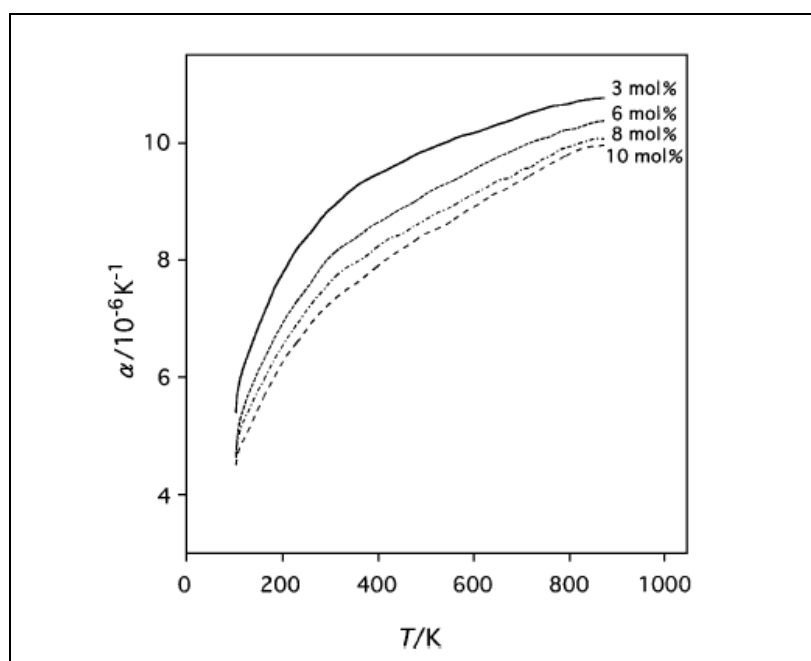


Figura 2.37 - Coeficiente de Expansão Térmica do eletrólito ZEI em função da temperatura, com várias quantidades de Y_2O_3 medidos por um dilatômetro (Hayashi et. al., 2005).

Tai et. al. (1995) analisaram o comportamento da expansão térmica e condutividade elétrica em diferentes composições do sistema de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com $0 \leq y \leq 1$ em função da relação Fe/Co e da temperatura, em atmosfera ambiente. O processo de mistura líquida (Pechini) foi utilizado para preparar amostras com diversas composições.

Os Coeficientes de Expansão Térmica das amostras de CFLE sinterizadas foram medidos em um dilatômetro Orton em um sistema de aquecimento/arrefecimento à taxa de 3,3 °C/min, com pelo menos três medições para cada amostra. Os dados obtidos sobre a expansão térmica no aquecimento das composições $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ são mostradas na figura 2.38.

Os Coeficientes de Expansão Térmica (CETs) calculados a partir das curvas estão apresentados na Tabela 2.5 e relacionados no diagrama da figura 2.39 em função do teor de Fe. Os CETs encontrados para as composições com fase romboédrica ($y > 0,2$) diminuíram com o aumento da quantidade de Fe. Uma transição de fase ortorrômbica-romboédrica ocorreu nas composições de CFLE com teor de Fe elevado.

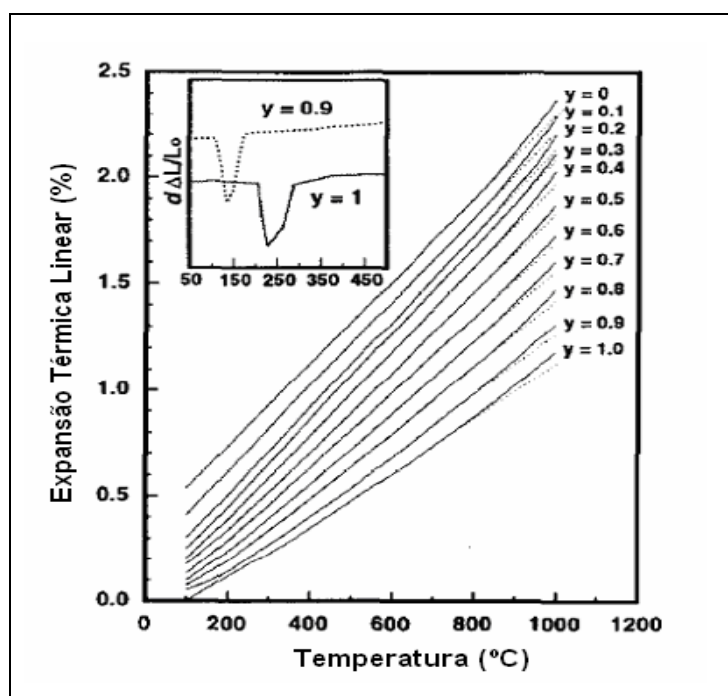


Figura 2.38 - Curvas de expansão térmica linear do catodo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ em função da temperatura (Tai et. al., 1995).

Tabela 2.5 - Valores de CETs calculados a partir das curvas de expansão térmica linear (Tai et. *al.*, 1995).

CFLE (mol)	Faixa de Temperatura (°C)	CET (.10 ⁻⁶ /°C)	Comentários
y = 0	100 – 900	19,7	
0,1	100 – 900	20,1	
0,2	100 – 900	20,7	Para composições com $0 \leq y \leq 0,7$ perovskita romboédrica é a única fase existente entre temperatura ambiente e 1000 ° C, não houve transição de fase ortorrômbica-romboédrica
0,3	100 – 900	20,3	
0,4	100 – 900	20,0	
0,5	100 – 900	18,7	
0,6	100 – 900	17,6	
0,7	100 – 900	16,5	
0,8	100 – 800	15,4	transição ortorrômbica-romboédrica abaixo de 60 °C
0,9	200 – 900	14,5	transição ortorrômbica-romboédrica a $\approx 110 - 160$ °C
1,0	300 – 900	12,6	transição ortorrômbica-romboédrica a $\approx 200 - 300$ °C

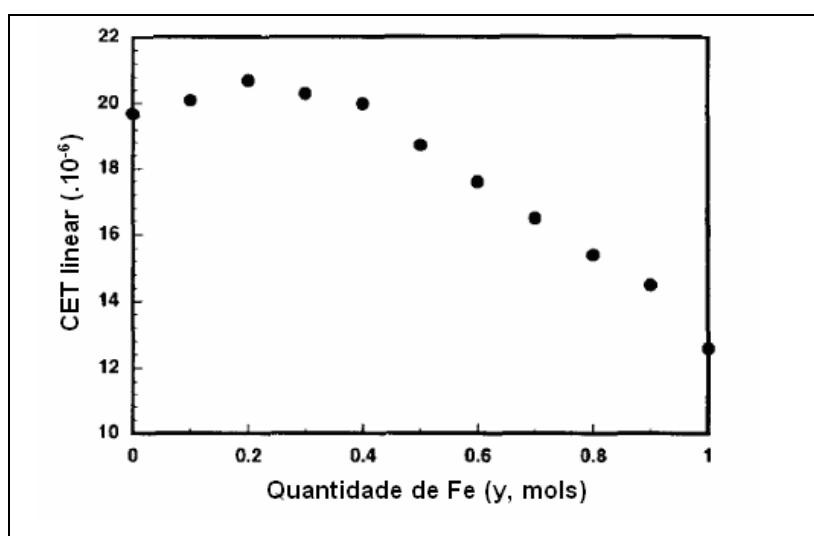


Figura 2.39 - Coeficientes de Expansão Térmica linear (tabela 2.5) do catodo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ em função da quantidade de Fe (mol) (Tai et. *al.*, 1995).

As curvas de expansão térmica, mostradas na figura 2.38, apresentaram aumentos graduais na região de alta temperatura para a maioria das composições (ou seja, a curva de expansão desvia da linearidade, como indicado pelas linhas pontilhadas na figura). Essas mudanças na dimensão linear foram completamente reversíveis em um moderado aquecimento/arrefecimento com taxa de 3,3 °C/min no ar.

Essas análises térmicas revelaram que a expansão anormal observada no volume da amostra em altas temperaturas é devido à redução do teor de oxigênio. Segundo o grupo de Tai (1995), a expansão da rede associada com a formação de vacâncias de oxigênio pode ser atribuída a: (1) força de repulsão resultante entre os cátions mutuamente expostos quando íons de oxigênio são extraídos da rede; (2) aumento no tamanho de cátions devido à redução de íons Fe e Co de maiores para menores valências, que deve ocorrer concomitantemente com a criação de vacâncias de oxigênio a fim de manter a neutralidade elétrica.

A figura 2.40 mostra a condutividade elétrica da $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ medida no ar em função da temperatura. A condutividade elétrica de cada composição aumenta com a temperatura até um máximo e, então, diminui. A temperatura da condutividade elétrica apresentou maior variação em torno de 200 - 920 °C à medida que aumentou a quantidade de Fe de $y = 0$ até $y = 0,7$. A condutividade elétrica das composições com alta quantidade de Co diminuiu rapidamente com o aumento no teor de Fe de $y = 0$ a $y = 0,4$, especialmente a baixas temperaturas, enquanto que em composições com $y \geq 0,8$ a magnitude e a dependência da temperatura com a condutividade mostraram-se semelhantes à $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$.

A figura 2.41 mostra o gráfico $\log \sigma T$ versus $1/T$ para o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e sugere que esta dependência prevalece sobre uma ampla faixa de temperatura. Como mostrado na figura, os valores de $\log \sigma T$ para $y = 1$ e $y = 0,9$ diminuíram mais rapidamente na região de baixa temperatura. De acordo com esse grupo de pesquisa, isso pode ser correlacionado com a transição de fase ortorrômbica-romboédrica que ocorreu em torno de 200 - 300 °C e 110 - 160 °C para $y = 1$ e $y = 0,9$, respectivamente.

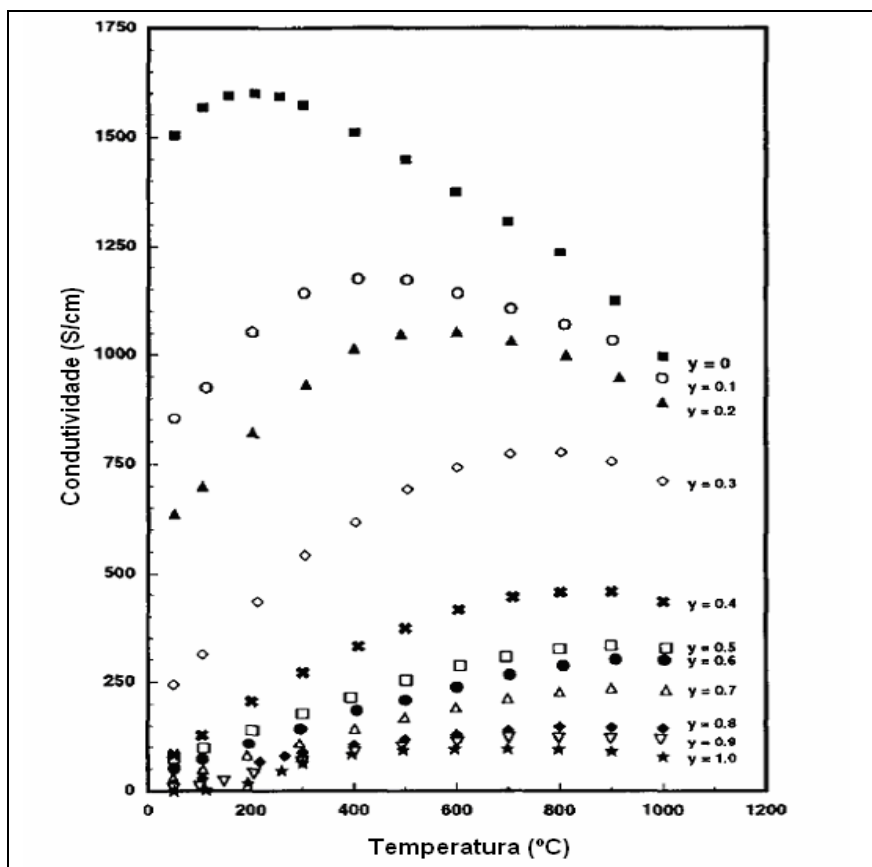


Figura 2.40 - Gráfico da condutividade elétrica do catodo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ em função da temperatura de medida (Tai et. al., 1995).

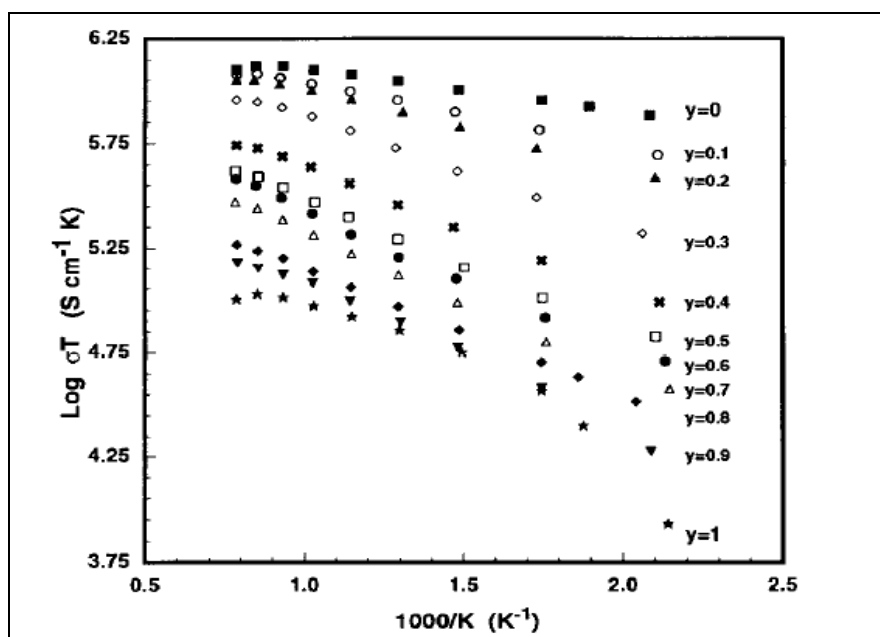


Figura 2.41 - Gráfico de $\log \sigma T \times 1000/T$ para $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (Tai et. al., 1995).

O grupo de pesquisa de De Florio et. *al.* (2004) relacionou a condutividade elétrica e o Coeficiente de Expansão Térmica de diferentes catodos $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ com eletrólitos de zircônia-ítria, como mostrado na tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Condutividade eletrônica e CET de diferentes catodos de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (De Florio et. *al.*, 2004 - adaptado).

Composição	σ_e (S.cm ⁻¹)*	(CET.10 ⁻⁶ (K ⁻¹))**
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	890 (1000)	20,7 (100 - 900)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$	435 (1000)	20,0 (100 - 900)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	305 (1000)	17,6 (100 - 900)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	150 (1000)	15,4 (100 - 800)
* O número entre parênteses é a temperatura de medida		
** Os números entre parênteses são a faixa de temperatura.		

A equipe de De Florio et. *al.* (2004) concluiu que a substituição dos sítios “A” por Sr aumenta a condutividade eletrônica, mas provoca um aumento no Coeficiente de Expansão Térmica, incompatibilizando seu uso com os eletrólitos normalmente utilizados nas pilhas PaCOS. Verificou também que a dopagem por Fe nos sítios “B” aumentou a condutividade elétrica, porém esse aumento na condutividade elétrica é também acompanhado pelo aumento do valor do CET.

O grupo de estudo de Ullmann et. *al.* (2000) relacionou as condutividades iônica e eletrônica, e as energias de ativação (E_a) em conjunto com os CETs de diversos catodos na forma de volume, entre eles ferritas e cobaltitas de diferentes estequiometrias preparadas por secagem por spray, como apresentado na tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Óxidos tipo perovskita: expansão térmica ($CET_{30-1000\text{ °C}}$), condutividades eletrônica (σ) e iônica (σ_o) a 800 °C no ar* (Ullmann et. al., 2000 – adaptado).

Composição	CET (10^{-6} K^{-1})	$\log \sigma$ (S/cm)	σ_o (S/cm)	$E_a(\sigma_o)$ (eV)
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	14,9	2,20	$4 \cdot 10^{-3}$	0,85
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	17,5	2,48	$8 \cdot 10^{-3}$	1,32
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	(20,3)	2,69		
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$	(21,4)	2,43	0,058	
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-x}$	13,9	1,50	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,33
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-x}$	14,8	1,94	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,34
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$	(19,3)	3,00	$4 \cdot 10^{-2}$	
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-x}$	(17,6)	2,55		

* Valores em parênteses são valores interpolados

2.9 - Propriedades Elétricas

A resistência elétrica (R) é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga sujeitos a ação de um campo elétrico, sendo, portanto, dependente das dimensões e do tipo de material do qual o corpo é constituído. A resistividade elétrica (ρ), por sua vez, é uma grandeza intrínseca relacionada à dificuldade de fluxo dos portadores de carga pela rede de átomos do material. mas que não depende das dimensões do corpo estudado (Giroto e Santos, 2003). Portanto, resistividade é uma propriedade da matéria, assim como índice de refração, calor específico, densidade, dureza, elasticidade, viscosidade, temperatura de fusão, etc. (Callister, 2002).

A resistividade elétrica pode ser expressa por:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Sendo R a resistência do material, A a área da secção perpendicular à direção da corrente e L a distância entre os dois pontos da medida.

A condutividade elétrica (σ) é usada para especificar o caráter elétrico de um material. É o inverso da resistividade e indica a facilidade com a qual o material é capaz de conduzir a corrente elétrica. A condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

A condução elétrica em sólidos é geralmente determinada por dois parâmetros: concentração de portadores n (número de portadores de carga q , por unidade de volume), e mobilidade dos portadores μ . Em termos de n e μ , a condutividade elétrica σ pode ser expressa como:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Para sólidos com mais de um tipo de condutores de carga, a condutividade elétrica é a soma das condutividades parciais σ_i de todos os condutores de carga, elétrons (semicondutor do tipo n), buracos (semicondutor do tipo p), cátions e ânions, e pode ser expressa como:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum n_i \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Nessa equação, tanto a concentração n como a mobilidade dos portadores μ podem contribuir para uma dependência da condutividade em função da temperatura. Para semicondutores do tipo p podem-se considerar três intervalos de variação distintos, como representados na figura 2.42.

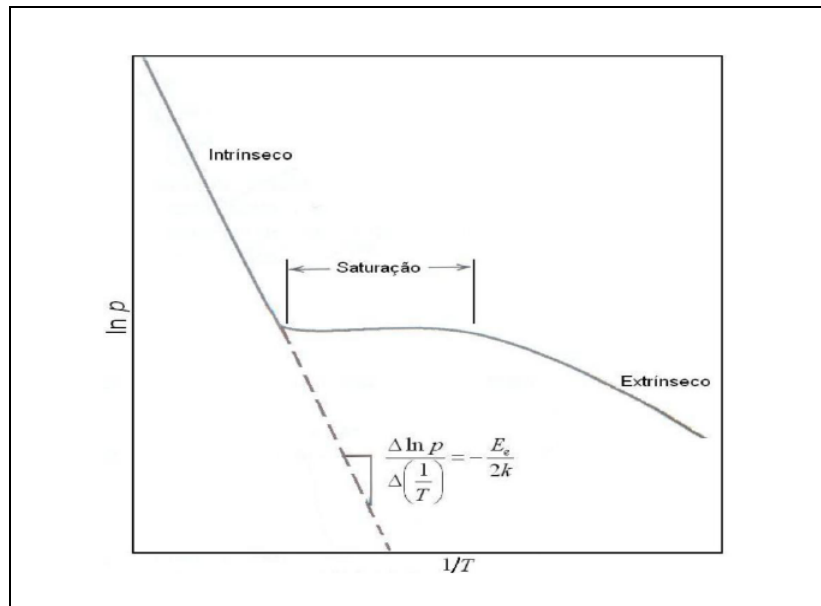


Figura 2.42 - Gráfico esquemático do logaritmo da concentração de buracos em função do inverso da temperatura para semicondutor do tipo p (Callister, 2002).

Pode-se perceber que, para baixas temperaturas, encontra-se o regime de condução extrínseco, pelo qual à medida que a temperatura aumenta o número de portadores aumenta como resultado de uma ionização crescente de impurezas e, consequentemente, a condutividade aumenta. À medida que a temperatura se eleva, observa-se uma estabilização da condutividade com a temperatura associada a uma ionização completa de todas as impurezas - regime de condução de saturação. Para elevadas temperaturas os portadores são transferidos por excitação térmica desde a banda de valência até a banda de condução - condução intrínseca.

Para materiais com banda proibida, ambos os processos podem ser termicamente ativados, e então, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode geralmente ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Onde σ_0 é um fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação da condução elétrica, T é a temperatura absoluta em Kelvin e k é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/átomo-K ou $8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/átomo-K).

É importante salientar que σ_0 pode ser dependente da temperatura e, portanto, a Equação 2.6 pode ser escrita como:

$$\sigma = CT^\eta \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Onde C é uma constante, e o valor de η depende do tipo de mecanismo de condução. Sendo, $\eta = 0$ para semiconductor puro não polar (isto é um semiconductor covalente ideal, como o silício), $\eta = +1$ para um sólido altamente iônico onde o mecanismo de grandes polarons opera, e $\eta = -1$ ou $\eta = -3/2$ para um sólido iônico polar onde o mecanismo de pequenos polarons (condução por saltos) opera. Deve-se notar, contudo, no caso de condutores iônicos intrínsecos, que Q representa a soma da energia de formação de defeitos (portadores de carga) e a energia de migração (mobilidade) (Giroto e Santos, 2003).

Um dos métodos experimentais mais utilizados para realizar medidas de resistividade elétrica é o método duas pontas (ou de dois terminais), que consiste em um método de fácil utilização se conhecidas com precisão as dimensões do material, uma vez que pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica pela diferença de potencial e corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *DC* aplicado (Giroto e Santos, 2003). A figura 2.43 ilustra o arranjo experimental para este tipo de medida.

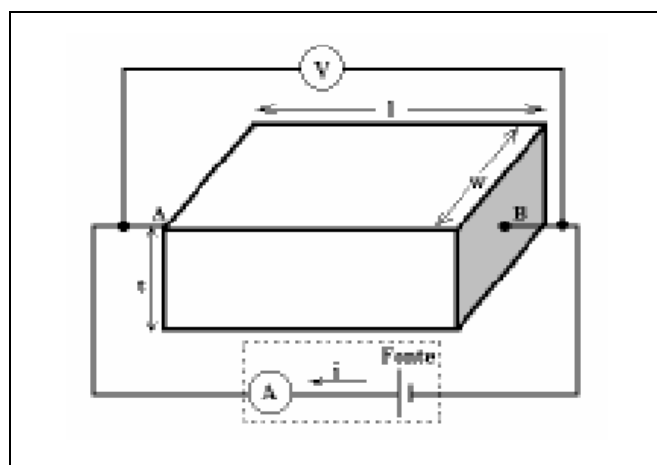


Figura 2.43 - Arranjo experimental para o método duas pontas (Giroto e Santos, 2003).

Pode-se observar através da figura 2.43 que um multímetro é usado para monitorar a tensão V , outro para monitorar a corrente i e uma fonte DC para gerar o fluxo de corrente (através da tensão aplicada). Assim, basta substituir os valores medidos de V , i e A diretamente na equação da resistividade, uma vez que as dimensões da amostra são conhecidas.

Em trabalho de conclusão de mestrado realizado no PPGECM/UENF (Guimarães, 2009) foram estudadas as propriedades elétricas de filmes CFLE obtidos com temperatura de substrato de 400 °C e fluxo de solução precursora de 2 mL.min⁻¹ depositados sobre quartzo. A condutividade dos filmes foi calculada a partir da medida de resistividade elétrica em função da temperatura, com o contato de dois fios de cobre coplanares conectados a um multímetro HP 34401A.

Os gráficos obtidos são apresentados na figura 2.44. A legenda indica os filmes de CFLE como depositados e tratados termicamente a 800 °C nos intervalos de tempo de 1, 2, 4 e 6 horas, respectivamente.

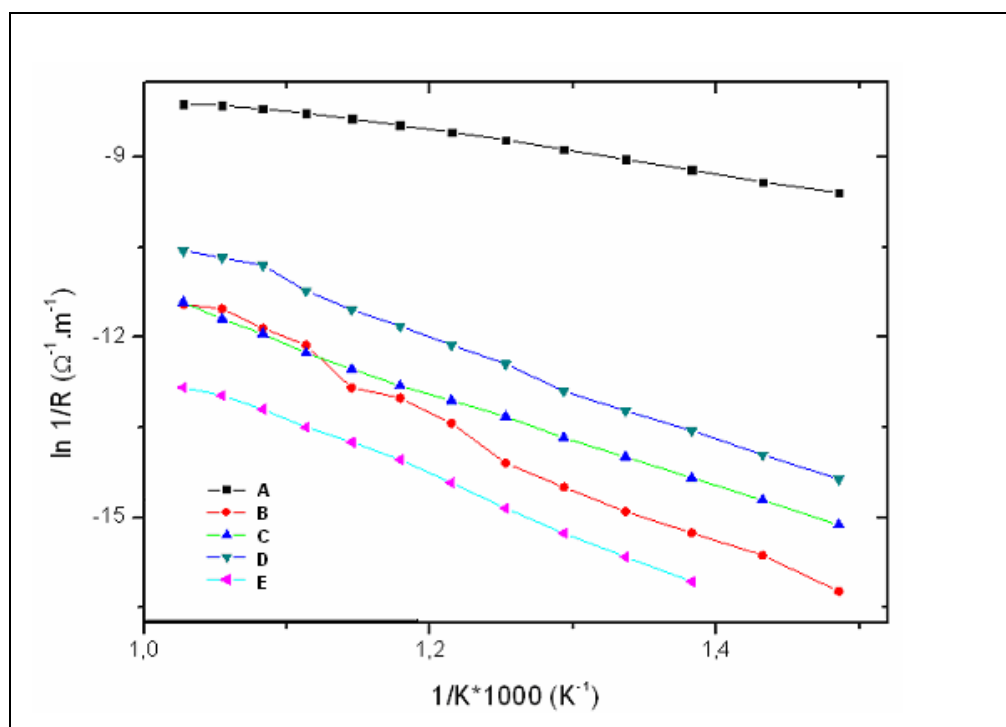


Figura 2.44 - Curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes de estequiometria $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ tratados termicamente a 800 °C: (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 4 h e (E) 6 h, respectivamente (Guimarães, 2009).

A Tabela 2.8 apresenta os valores típicos das energias de ativação dos filmes sob condições de tratamento térmico relacionadas na figura 2.44.

Tabela 2.8 - Valores típicos das energias de ativação para filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados à temperatura de 400 °C e fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C (Guimarães, 2009).

Filmes de CFLE Tratados a 800 °C	Energia de ativação	
	eV	kJ/mol
(A) 0 h	0,27	26,051
(B) 1 h	0,87	83,942
(C) 2 h	0,41	39,559
(D) 4 h	0,40	38,594
(E) 6 h	0,81	78,153

A análise desses resultados permitiu observar que existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando comportamento característico para um material semicondutor para todas as amostras analisadas. Foi estimada a condutividade elétrica para filme típico de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, tratado termicamente a 800 °C durante 4 horas, obtendo o valor de 11,407 S.cm⁻¹ na temperatura de medida de 800 °C .

Ressalta-se que são reportados valores de condutividade elétrica da ordem de 115 - 643 S.cm⁻¹ para o catodo CFLE na forma de volume (Maguire et. *al.*, 2000) e de 2,85 S.cm⁻¹ para catodos de Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio (MLE) na forma de filmes, depositados por spray pirólise (Gharbage et. *al.*, 1995), determinados também na temperatura de medida de 800 °C.

Em se tratando de arranjos substrato/amostra (filmes depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante) o método da sonda duas pontas (ou de dois terminais) pode ser utilizado para a determinação da resistividade e consequente condutividade elétrica desses materiais, de acordo com a relação:

$$R_T = \frac{V}{i} = 2R_c + 2R_{pr} + R_a \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Sendo que R_T é a resistência elétrica total, R_c é a resistência elétrica nos contatos, R_{pr} é a resistência elétrica de propagação da corrente e R_a é a resistência elétrica da amostra (Singhal e Kendall, 2004). A resistência R_c surge do contato das pontas com a amostra e R_{pr} traduz a resistência encontrada pela corrente quando flui da ponta para o interior da amostra.

Embora os dados dos testes de muitas pilhas produzidas sejam relatados, não existe nenhum acordo geral sobre procedimentos de ensaio e o equipamento de teste real muitas vezes não é descrito em detalhes. Também o conceito de Resistência em Área Específica (RAE) não é normalizado quando relacionado à especificação dos resultados dos ensaios. Embora parâmetros como temperatura, composição do gás de admissão de combustível e utilização da densidade de corrente normalmente sejam dados, são necessárias informações adicionais substanciais para a avaliação completa de dados de ensaios e de uma análise detalhada do comportamento elétrico de uma pilha do tipo PaCOS (Singhal e Kendall, 2004).

A Resistência em Área Específica (RAE) pode ser dividida em resistência ôhmica R_s e resistência de polarização do eletrodo R_p . A resistência ôhmica é originada do eletrólito, dos materiais dos eletrodos e do arranjo do coletor de corrente, sendo ainda muito dependente de fatores geométricos tais como densidade dos componentes do filme e geometria detalhada do contato entre coletor de corrente e eletrodo, e entre eletrodo e eletrólito. A resistência de polarização do eletrodo catódico é, além disso, dividida em contribuições de vários passos de limites de medida.

Assim, a Resistência em Área Específica (RAE) pode ser condicionada a cinco termos:

$$RAE = R_{elet} + R_{conex} + R_{p,eletoq} + R_{p,dif} + R_{p,conv} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Onde R_{elet} é a resistência do eletrólito calculada da medida específica da condutividade e espessura; $R_{conex} = R_s - R_{elet}$ é a resistência devido ao contato não otimizado e coletor de corrente; $R_{p,eletoq}$ é a polarização do eletrodo originária de toda a limitação química e processos eletroquímicos nas superfícies do eletrodo, no

volume do material eletrodo e nas interfaces eletrólito/eletrodo; $R_{p,dif}$ é a contribuição da difusão da fase gasosa; e $R_{p,conv}$ é a contribuição devido à conversão do gás, isto é, oxidação do combustível e redução do oxigênio. Esta divisão da RAE é baseada em parcelas que são possíveis de se medir e calcular precisamente em qualquer base física ou eletroquímica (Singhal e Kendall, 2004).

É possível encontrar na literatura (Esquirol et. *al.*, 2004; Brandon et. *al.*, 2006), discussões sobre valores de Resistência em Área Específica para filmes de CFLE. Beckel et. *al.* (2007) afirmou ser difícil fazer comparações de valores obtidos experimentalmente com resultados já relatados previamente, devido a uma larga divergência entre os dados. A razão dessa variação para catodos de mesma estequiometria está relacionada à complexidade dos processos de preparação dos mesmos: diferentes métodos de preparação, tratamento térmico feito a diferentes temperaturas e, conseqüentemente, diferentes microestruturas. Além disso, Beckel et. *al.* (2007) sugeriu que as fases secundárias relacionadas às impurezas nos precursores e ao ambiente laboratorial são também responsáveis pela variação dos resultados.

Como se vê, possíveis variações no sistema de deposição dos filmes, diferentes microestruturas e o descasamento térmico entre os componentes de uma pilha PaCOS são pontos que podem contribuir para sua otimização e tornam-se fatores importantes e desafiadores na sua confecção.

Esta tese vem, então, investigar as condições de deposição, a temperatura de processamento térmico dos filmes de CFLE e sua interface com o eletrólito, que podem oferecer forte influência sobre a condutividade elétrica da pilha PaCOS, bem como a inserção do eletrodo compósito entre catodo de CFLE e o eletrólito de ZEI através de um sistema de deposição modificado.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Metodologia

Filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio dopados com Estrôncio (CFLE) foram depositados pelo método de spray pirólise sobre substratos comerciais do eletrólito Zircônia Estabilizada com Ítria 8% em mol (8ZEI). Foram obtidos também filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes de CFLE com o material compósito de transição CFLE+ZEI sobre o substrato comercial de ZEI.

A sequência da metodologia adotada para a produção dos filmes catódicos depositados por spray pirólise, bem como a metodologia empregada para realizar as caracterizações destes filmes é apresentada no fluxograma da figura 3.1.

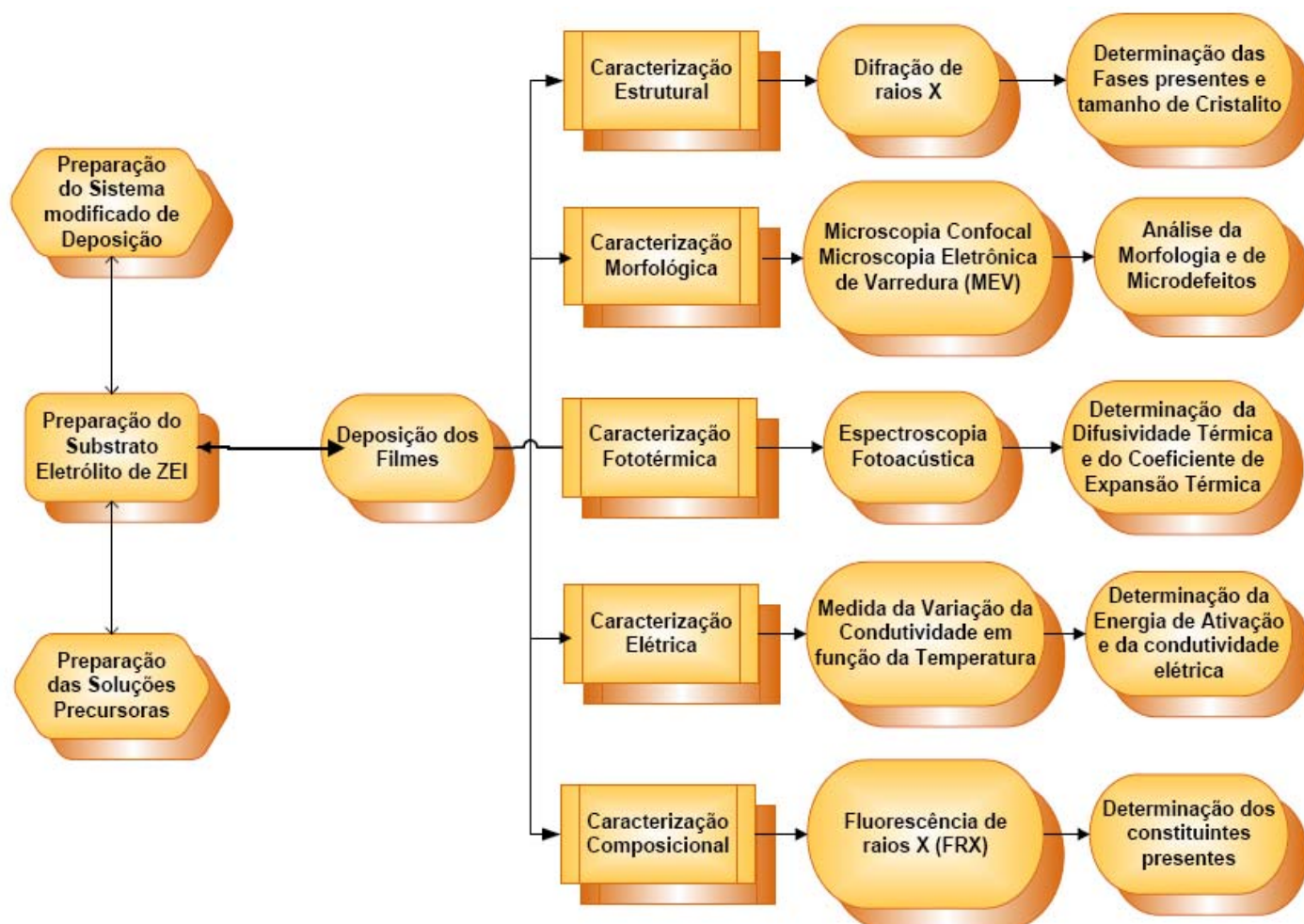


Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes catódicos.

Foi utilizado na obtenção dos filmes um sistema de deposição modificado que permite a combinação de duas soluções precursoras, otimizando a deposição de filmes compósitos e possibilitando a inserção de camadas e variação gradual de composição.

Os parâmetros de deposição foram definidos em função das características exigidas pelos filmes catódicos. Os ajustes dos parâmetros de deposição foram realizados, sobretudo, para obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, boa condutividade elétrica, homogeneidade na espessura e porosidade adequada requerida para o bom desempenho do eletrodo.

3.1.1 - Substratos para deposição

Foram utilizados substratos comerciais do eletrólito de Zircônia Estabilizada com Ítria 8% em mol (8ZEI). A escolha desse tipo de material para uso como substrato se deve principalmente à elaboração de meias-células catodo/eletrólito para adequar características voltadas à utilização em PaCOS-TI, além de proporcionar análises que irão colaborar para o desenvolvimento da tecnologia.

Os substratos comerciais de 8ZEI, fabricados pela empresa *Kerafol*, passaram por uma limpeza antes da deposição a fim de eliminar impurezas do material. A preparação foi realizada de acordo com a sequência de procedimentos a seguir:

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

3.1.2 - Solução precursora dos filmes de CFLE e compósitos de CFLE+ZEI

Todos os sais utilizados para a preparação da solução precursora do catodo de CFLE com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ possuem grau de pureza analítico, sendo utilizados água deionizada e etanol na razão de 1:3 para diluição destes precursores, resultando numa solução com concentração de 0,03 mol/L. A tabela 3.1 relaciona as substâncias usadas como reagentes para preparação da solução utilizada na deposição dos filmes de CFLE, bem como a origem e o teor de pureza.

Tabela 3.1 - Precursores utilizados na preparação da solução catódica, procedência e pureza.

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

Os sais utilizados para a preparação da solução precursora do filme de Zircônia Estabilizada com Ítria 8% em mol (8ZEI), com a estequiometria $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, possuem grau de pureza analítico fornecido pela fabricante Aldrich. Foram utilizados água deionizada e etanol na razão de 1:3 para diluição dos precursores, resultando numa solução com concentração de 0,03 mol/L.

A tabela 3.2 relaciona as substâncias usadas como reagentes para preparação da solução precursora de ZEI utilizada na deposição dos filmes compósitos com utilização do sistema modificado de deposição discutido no item 3.1.3, bem como a origem e o teor de pureza.

Tabela 3.2 - Precursores utilizados na preparação dos filmes de ZEI, procedência e pureza.

Substâncias		Procedência	Pureza (%)
cloreto de zircônia	ZrCl_4	Aldrich	99,0
cloreto de ítria hexahidratado	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9

3.1.3 - Deposição dos filmes de CFLE e de CFLE+ZEI por spray pirólise

Nas deposições realizadas o sistema de deposição por spray pirólise foi devidamente preparado, isento de impurezas residuais de deposições anteriores e

protegido do contato com impurezas exteriores presentes no ambiente laboratorial. A chapa aquecedora foi lixada, lavada e seca com sopro de ar comprimido, para evitar o contato dos filmes com resíduos.

Foi utilizado um sistema modificado de deposição, elaborado especificamente para esta tese, disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF para a produção de filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio dopados com Estrôncio (CFLE) e filmes compósitos de CFLE+ZEI sobre substratos comerciais de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI). Este sistema de deposição consta de dois recipientes (sistema conjugado) que possibilita a associação de diferentes soluções precursoras, a fim de proporcionar filmes com gradiente de composição.

O diagrama esquemático do sistema de deposição por spray pirólise é representado na figura 3.2.

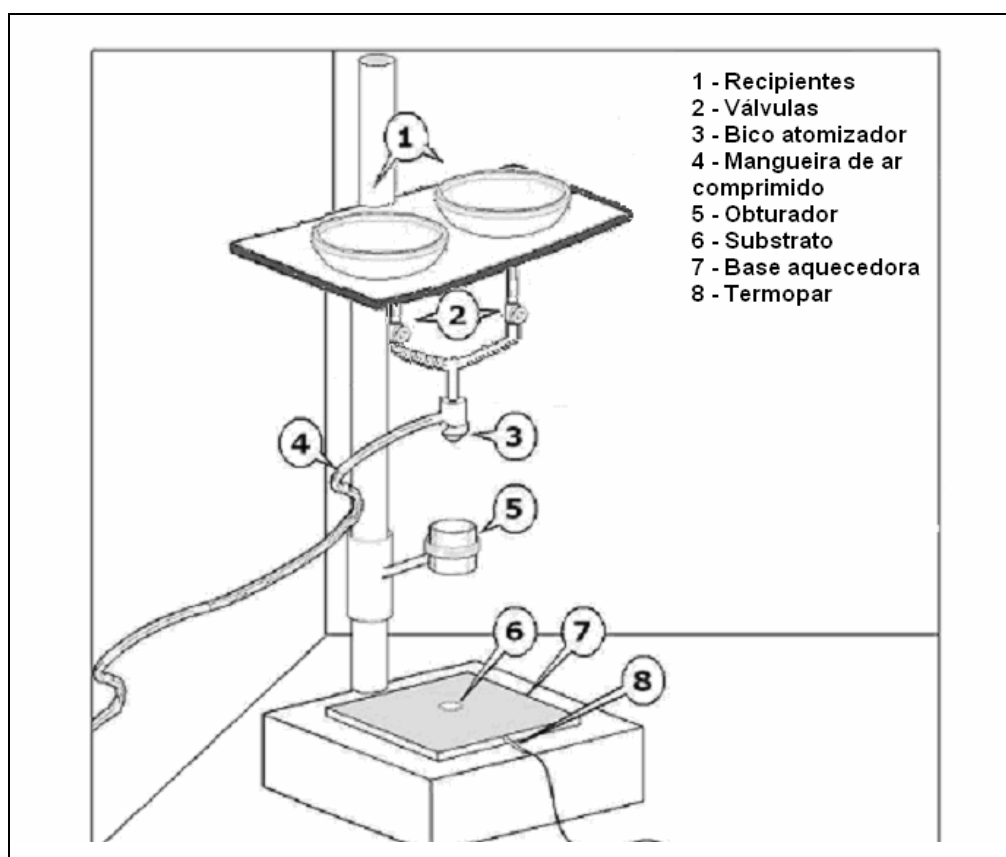


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray pirólise modificado disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

Neste esquema de deposição podem-se perceber: os recipientes (1), onde serão colocadas as soluções precursoras; as válvulas (2) usadas para controlar o fluxo de solução, que é admitida no bico atomizador (3); a mangueira de entrada de ar (4), por onde o bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste proveniente de um compressor com filtro e isento de lubrificação. Ao passar pelo bico atomizador, o fluxo de solução recebe o impacto do gás de arraste em alta velocidade, passando por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor), formando um spray cônico, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que incidem verticalmente sobre o substrato (6) aquecido.

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada, movendo-se o conjunto recipientes/válvula/bico atomizador ao longo do suporte. A interrupção e liberação da passagem do spray para os substratos são feitas pelo posicionamento adequado de um obturador (5). Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor formado de uma base de aço inoxidável, aquecida por um resistor (7). O isolamento térmico é feito por tijolos refratários, sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

A monitoração da temperatura é feita através de um termopar (8) do tipo K (Cromel-Alumel) ligado a um controlador de temperatura. Todo o processo de deposição de filmes ocorreu no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão por onde os gases voláteis eram eliminados.

3.1.4 - Condições e Parâmetros Operacionais

Foram realizadas deposições seguindo os parâmetros relatados na tabela 3.3, partindo-se de estudos já realizados (Guimarães, 2009; Rodrigues 2008) que buscaram a melhor morfologia e propriedades requeridas pelo catodo do sistema PaCOS-TI.

Tabela 3.3 - Parâmetros de deposição empregados na técnica de spray pirólise para produção de filmes de CFLE e CFLE+ZEI depositados sobre substratos de ZEI.

Parâmetro	Faixa de valores
Fluxo da solução (Φ_s)	1,0 - 2,0 mL/min
Pressão do gás de arraste (P_g)	1,5 Kgf/cm ²
Tempo de deposição (t_d)	10 - 40 min
Distância entre bico e substrato (d)	≈ 30 cm
Temperatura do substrato (T_s)	400 °C
Concentração das soluções (C)	0,03 mol/L

3.1.5 - Pré-Tratamento Térmico dos Filmes

Para a secagem e remoção dos solventes residuais, os filmes passaram por uma etapa de pré-tratamento térmico a 500 °C durante 30 minutos. Este pré-tratamento promoveu filmes mais aderentes aos substratos de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) devido a reações durante a decomposição dos sais precursores.

3.1.6 - Tratamento Térmico dos Filmes

As propriedades dos filmes de Cobaltita Férrica de Lantânio dopados com Estrôncio (CFLE) apresentam forte dependência com a temperatura de tratamento térmico (T_t). O tratamento térmico foi realizado com a finalidade de conferir as propriedades requeridas aos filmes através da estrutura, visando aplicação como catodo em PaCOS para operação em temperaturas intermediárias.

No tratamento térmico dos filmes catódicos de CFLE e filmes compósitos de CFLE+ZEI foi adotada a temperatura de 800 °C com tempo de tratamento de 4 h, sob atmosfera ambiente, tendo como referência resultados obtidos em dissertação de mestrado (Guimarães, 2009). As taxas de aquecimento e resfriamento das amostras foi de 3 °C/min. Para análises estrutural e elétrica de filmes de CFLE, alguns filmes foram tratados à temperaturas variando entre 600 e 1000 °C, com o tempo estimado de 4 horas.

As amostras foram tratadas imediatamente após a sua deposição para evitar efeito de envelhecimento dos filmes, o que pode resultar em modificação de suas propriedades elétricas.

Os efeitos do processo de tratamento térmico nos filmes catódicos depositados por spray pirólise foram investigados e discutidos, enfatizando as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos mesmos. Foram feitas análises comparativas da influência do parâmetro temperatura de tratamento térmico.

3.2 - Caracterização dos Filmes de CFLE e de CFLE+ZEI

Os efeitos das condições de preparação e tratamento térmico na morfologia, estrutura cristalina, propriedades elétricas, na estequiometria e nas propriedades térmicas das amostras dos filmes de CFLE e compósitos CFLE+ZEI foram investigados por diferentes técnicas de caracterização. A estrutura cristalina foi caracterizada por difração de raios X (DRX); a composição química determinada por fluorescência de raios X (FRX); a morfologia, avaliada por microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura (MEV); a caracterização elétrica foi feita pela técnica da sonda de dois terminais; a caracterização fototérmica de meias células ZEI/CFLE e ZEI/CFLE+ZEI foi realizada com utilização da técnica de espectroscopia fotoacústica.

3.2.1 - Caracterização Estrutural

Dentre as variadas técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A técnica fundamenta-se na produção de raios X pelos fenômenos físicos da difração e interferência; isto é, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, provocando difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados pelo cristal quando são obedecidas as condições da lei de Bragg,

equação 3.1, que estabelece a relação entre as posições angulares (2θ) dos feixes difratados, o comprimento de onda (λ) da radiação de raios X e as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos (Paiva-Santos, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Um dispositivo capaz de detectar os raios difratados, traçar o desenho da rede cristalina e a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que irá refletir e difratar os raios X gera um difratograma do material analisado.

Buscando identificar a estrutura cristalográfica e as fases presentes nos filmes com adoção de diferentes temperaturas de tratamento térmico, a técnica de difração de raios X foi empregada utilizando o método do pó, com radiação incidente monocromática e ângulo de incidência variável. Foi usado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que se encontra disponível no LAMAV/CCT/UENF, utilizando os seguintes parâmetros de medida: radiação Cu-K α , comprimento de onda (1,54 Å), passo em θ (0,02), velocidade de varredura (0,250 °.min⁻¹), tempo de contagem (2,0 s), $2\theta_{\text{inicial}}$ (20°) e $2\theta_{\text{final}}$ (70°). As identificações das amostras analisadas foram obtidas por comparação com arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards) e com difratogramas encontrados na literatura para este tipo de filme. A figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático do difratômetro de raios X utilizado nesta tese.

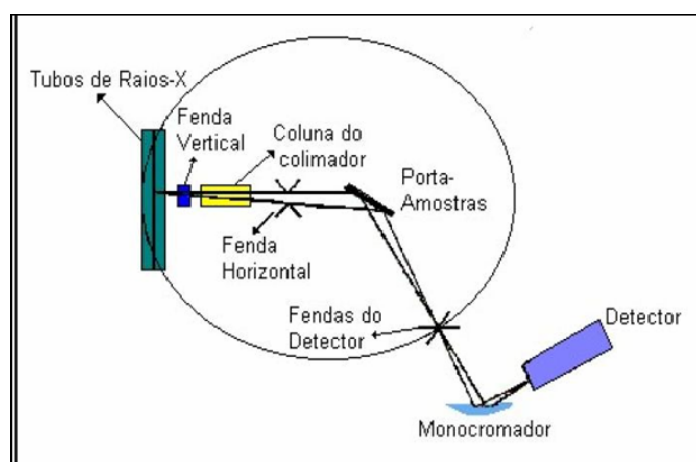


Figura 3.3 - Diagrama esquemático do difratômetro de Raios X disponível no LAMAV/CCT/UENF.

3.2.1.1 - Análise dos tamanhos dos cristalitos

A fim de obter informações adicionais, foi realizado o refinamento das estruturas cristalinas com o auxílio do *software Origin*, explorando a característica da largura de meia intensidade dos picos.

A largura a meia altura dos picos está relacionada com o tamanho dos grãos que formam o cristal. Segundo a equação de Scherrer (equação 3.2) quanto maior for esta largura, menor o tamanho dos grãos. A aplicação da lei de Scherrer permite a determinação de um comprimento de correlação para espalhamento coerente que pode ser pensado, em primeira aproximação, como sendo o tamanho de grãos. A confiabilidade desta aproximação, no entanto, é limitada quando não é feita a deconvolução - algoritmo baseado em processo utilizado para inverter os efeitos da convolução sobre dados gravados - dos dados medidos com a largura instrumental dos picos. Assim, pode-se fazer uma comparação entre os tamanhos de grão de cada filme (Mendelson, 1969):

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

em que:

- D_{hkl} é o tamanho do cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade (hkl) na direção de raios X;
- k é uma constante relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material (fator $\approx 0,9$, de acordo com a literatura);
- λ é o comprimento de onda da radiação incidente, no caso $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$;
- B_{hkl} é a largura de pico a meia altura;
- θ é o ângulo de difração de Bragg.

3.2.2 - Caracterização Composicional

Foram realizadas medidas quantitativas dos elementos presentes nos filmes de CFLE pela utilização da técnica de Fluorescência de raios X (FRX).

A técnica de fluorescência de raios X permite determinar não apenas qualitativamente, mas também quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra. A fluorescência é possível através da incidência de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos, ou seja, esta técnica mede a radiação fluorescente que é produzida por uma irradiação da amostra dos raios X. Essa irradiação causa uma mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir radiação fluorescente (Reed, 1995).

Análises por fluorescência de raios X foram realizadas com o objetivo de identificar e quantificar os elementos presentes nos filmes depositados. Para esta análise foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão em energia modelo EDX 900 do fabricante Shimadzu, disponível no LECIV/CCT/UENF.

Ressalta-se que a técnica de fluorescência de raios X não requer preparo das amostras e é não-destrutiva para os filmes de CFLE e filmes compósitos depositados; desta forma, essa técnica será utilizada para a otimização da técnica de deposição e performance dos filmes obtidos.

A figura 3.4 apresenta a imagem e esquema de funcionamento do espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX).

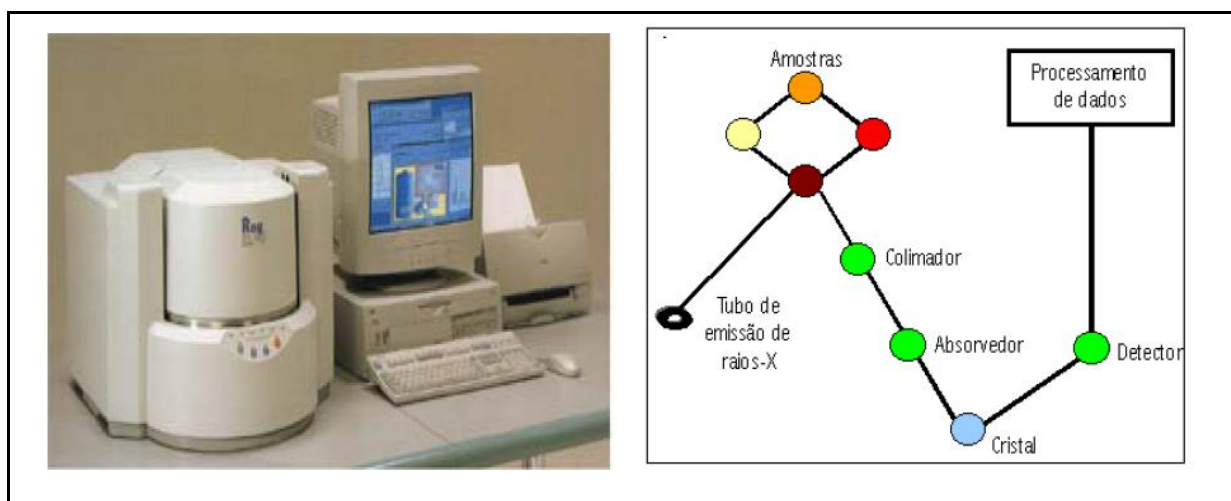


Figura 3.4 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) por Energia Dispersiva (EDX) disponível no LECIV/CCT/UENF e seu princípio de funcionamento.

3.2.3 - Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos filmes de CFLE e de CFLE+ZEI consiste da observação de imagens topográficas das amostras avaliando a uniformidade da superfície, morfologia, aderência, presença de defeitos e impurezas, porosidades e possíveis heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. Conjuntamente, foi determinada as espessuras dos filmes através de análise da observação da secção transversal dos filmes com o substrato.

Após etapa de tratamento térmico a morfologia dos filmes catódicos foi analisada em microscópio confocal e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As micrografias obtidas no microscópio confocal consistiram numa importante ferramenta de análise uma vez que os filmes não necessitaram de uma preparação prévia, possibilitando visualização de imagens de topo e da secção transversal dos filmes, sem qualquer alteração nas características morfológicas das amostras, bem como obter imagens tridimensionais das superfícies dos filmes em diferentes pontos.

No estudo das secções transversais dos filmes por meio da microscopia confocal, as amostras foram levemente lixadas, para obtenção da melhor focalização, e previamente fixadas sobre uma lâmina de vidro com auxílio de fita adesiva.

Esta análise mostrou-se eficiente também por não exigir uma preparação específica do filme analisado, como no estudo por MEV, e tampouco acarretar sua degradação, permitindo posterior aproveitamento da amostra para diferentes investigações.

O preparo das amostras para a análise por microscopia eletrônica de varredura consistiu basicamente na limpeza do porta-amostra, preparo do filme a ser analisado, fixação do filme/substrato ao porta-amostra com uso de fita de carbono, e metalização das amostras. A metalização mostrou-se importante para que a análise dos filmes com o recobrimento condutor sobre a superfície possam escoar os elétrons que as atingem, e evitar efeitos de carga que podem distorcer a imagem.

Para a análise da espessura através da secção transversal, a preparação foi feita seguindo os procedimentos descritos: com auxílio de um diamante de corte os filmes, juntamente com os substratos, foram marcados (riscados) para o rompimento, obtendo, assim, a vista da secção transversal do filme com o substrato.

Os filmes, com as respectivas secções transversais voltadas para a posição de análise, foram levemente lixados e fixados ao porta-amostra e, posteriormente, metalizados.

A grande vantagem da utilização da microscopia MEV em relação a outras, como microscopias ótica (MO) e confocal, é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm.

As caracterizações morfológica e microestrutural foram realizadas através da análise topográfica dos filmes de CFLE e de CFLE+ZEI com utilização de microscopia confocal em microscópio Olympus modelo LEXT OLS4000, e microscópio eletrônico de varredura de marca *Shimadzu/SSX-550*, disponíveis no LAMAV/CCT/UENF.

3.2.4 - Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica de um filme se refere à medida de sua condutividade (resistividade) em função da variação da temperatura, visando a determinação da energia de ativação dos filmes catódicos no processo de condução elétrica. Desta forma, foram analisadas as influências de parâmetros com a temperatura de tratamento térmico na condução elétrica dos filmes depositados.

A medição da condutividade elétrica foi feita utilizando-se de um multímetro modelo HP 34401 A, operando na função de resistência com impedância de entrada maior que 10 G Ω ; um termopar tipo K, fios de cobre; um multímetro em escala de temperatura; uma chapa aquecedora e um programa gráfico de computador para apresentação gráfica e tratamento de dados. A amostra (filme), depois de colocada sobre a chapa aquecedora, foi conectada ao ohmímetro, com os contatos estabelecidos por ponteiros de metal duro. A temperatura foi monitorada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura.

Para as medidas experimentais de resistividade elétrica foi utilizada a sonda de duas pontas (ou de dois terminais) que consiste em um método de fácil utilização. Foram realizadas medições da diferença de potencial e da corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *DC* aplicado.

As medidas de resistência elétrica foram realizadas a partir de uma temperatura de 580 °C em intervalos decrescentes de 15 °C até a temperatura de

130 °C. Os dados obtidos foram transferidos para o *software Origin* construindo-se então a curva de $\ln \sigma \times 10^3/T$, e a partir dela, obtida a energia de ativação (coeficiente angular da reta) do processo, como descrito na seção 2.9.

3.2.5 - Caracterização fototérmica da meia-célula ZEI/CATODO

Em parceria com o LCFIS/CCT/UENF foram estudadas as características fototérmicas da meia célula de ZEI/catodo. Foram investigados filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes puros de CFLE depositados sobre substrato comercial de ZEI. Foi adotada a técnica de espectroscopia fotoacústica para a determinação da capacidade térmica específica (ρc), análise da difusividade térmica (α) da meia célula de ZEI/catodo, e determinação do Coeficiente de Expansão Térmica (CET) do filme de CFLE e do compósito CFLE+ZEI.

Baseado em um modelo de analogia termoelétrica, foi possível obter as propriedades termoelásticas dos filmes e confirmar a redução desejada na incompatibilidade térmica entre filme e substrato, pela comparação dos filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE puro.

A técnica de fotoacústica (FA) é a pioneira entre as técnicas fototérmicas e se baseia no efeito do mesmo nome, descoberto por Alexander Graham Bell em 1880, e que hoje é considerada como uma importante técnica de análise e caracterização de materiais. Basicamente a técnica fundamenta-se na detecção de ondas acústicas de uma célula fechada, produzida pelo aquecimento oscilante na superfície de uma amostra devida à absorção de luz modulada.

Uma modificação da técnica tradicional para a medição de propriedades térmicas é a assim chamada Célula Fotoacústica Aberta (CFA), que consiste na utilização de um microfone de eletreto comercial, tal como a própria célula FA. A abordagem da CFA simplifica os processos de montagem e desmontagem da amostra, e ao contrário da técnica tradicional, não requer qualquer aparelhagem mais específica.

É importante ressaltar o ineditismo do uso desta técnica para o estudo das propriedades térmicas de catodos na forma de filmes obtidos pela técnica de spray pirólise para o sistema PaCOS.

3.2.5.1 - Capacidade Térmica Específica (ρc) do sistema ZEI/CFLE

A capacidade térmica específica (ρc) é medida pelo monitoramento do aumento de temperatura, que é provocado pela iluminação contínua de um laser de argônio de 25 mW (Unilaser modelo 025), em uma das faces da amostra. A figura 3.5 apresenta esquematicamente o arranjo experimental desta técnica.

A fim de obter a emissividade igual à unidade, isto é, $\varepsilon = 1$, a amostra é pintada com uma fina camada de tinta preta com espessura suficiente para garantir uma boa absorção superficial da radiação. Em seguida, é colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco (Dewar) onde se realiza vácuo. O frasco tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio do laser, que é focalizado sobre uma das superfícies da amostra causando aquecimento. Sob tais condições o principal mecanismo de troca de calor é o de radiação. Um termopar do tipo T foi conectado à amostra do lado oposto ao iluminado, e o monitoramento de sua temperatura foi medida como uma função do tempo, usando um multímetro (Hewlett Packard 34401A) ligado a um computador.

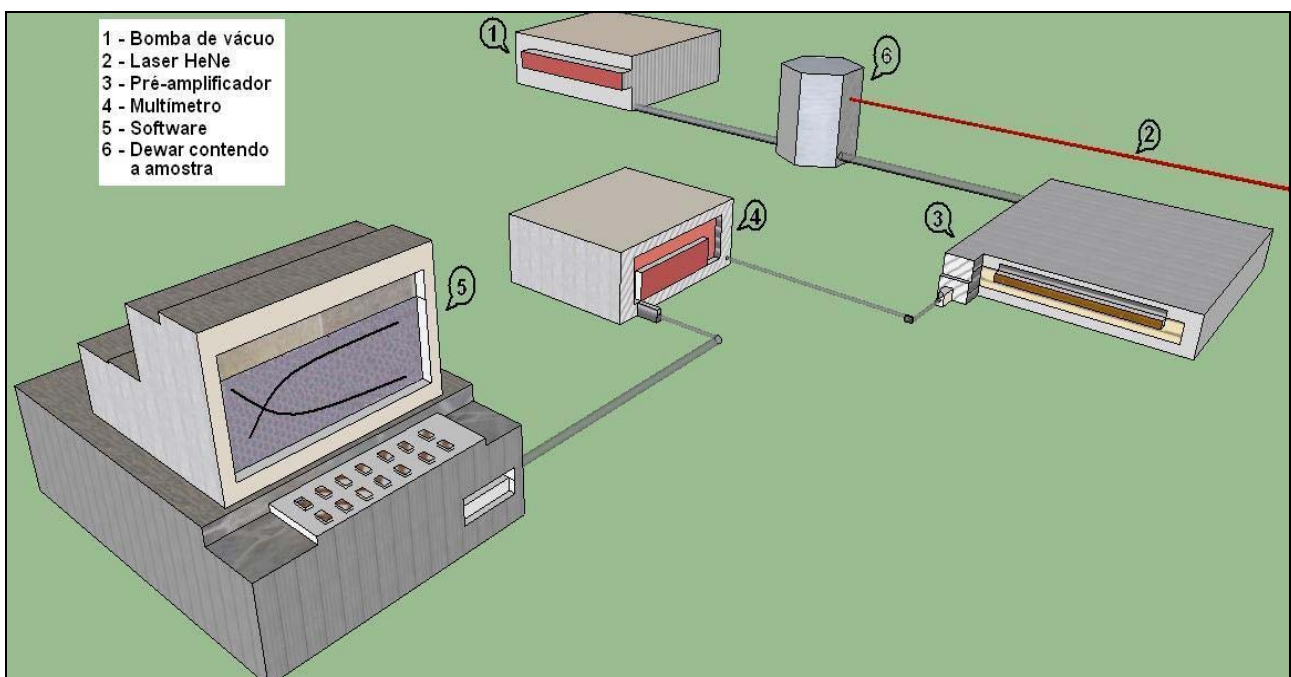


Figura 3.5 - Montagem experimental para a determinação da capacidade térmica específica (ρc) à pressão constante disponível no LCFIS/CCT/UENF.

A radiação incidente sobre a face negra é convertida em calor, elevando a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até um valor de saturação, de acordo com a equação 3.3. Ao atingir este estágio de saturação da amostra, a fonte de luz é interrompida e, como consequência da emissão de calor da amostra, a temperatura reduz até a temperatura ambiente, de acordo com a equação 3.4 (Mota, et. al., 2008):

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - \exp[-\frac{t}{\tau}]) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} \exp[-\frac{t}{\tau}] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

em que:

- I_0 é a intensidade da luz incidente;
- $\tau = \frac{l_s \rho c}{2H}$ é o tempo de relaxação térmica;
- $H = 4\sigma T_0^3$ é o coeficiente de transferência de calor; sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann, T_0 a temperatura ambiente, e t é a variável de tempo.

Experimentalmente, o parâmetro τ é determinado ajustando-se aos resultados.

O melhor ajuste das curvas de crescimento e decrescimento da temperatura em função do tempo, de acordo com as equações 3.3 e 3.4, proporciona a determinação da capacidade térmica específica (ρc) dos sistemas de bicamada ZEI/CFLE e ZEI/CFLE+ZEI.

Os valores da temperatura em função do tempo são monitorados e armazenados através de um microcomputador. Certo cuidado foi exercido para prevenir que o feixe de luz que aquece a amostra não incida também no termopar.

3.2.5.2 - Difusividade (α) e Condutividade Térmicas (k) do sistema ZEI/catodo

A figura 3.6 mostra uma montagem esquemática da Célula Fotoacústica Aberta (CFA). A fonte de luz consiste em utilizar um laser de argônio (Omnichrome)

operando em 4888 nm, que passa por um modulador mecânico “chopper” (EG&G Instruments modelo 651) antes de incidir na amostra. A amostra foi colocada diretamente em contato com o sistema de detecção que é a própria câmara do microfone de eletreto cilíndrico (figura 3.7). Conectado ao microfone de eletreto (CFA) e ao “chopper” há um amplificador “Lock-in”. A luz modulada, ao incidir na amostra, promove aquecimento na superfície oposta à que está em contato com o gás. Este calor, ao difundir-se pela espessura da amostra, é transferido periodicamente para dentro da câmara do microfone, o que faz variar a pressão do gás (ar) dentro da câmara fotoacústica e resulta em pequenas vibrações na membrana, induzindo cargas em um disco metalizado localizado logo abaixo da mesma, gerando uma diferença de potencial (V) através de um resistor (R).

O sinal fotoacústico resultante do processo é alimentado por um pré-amplificador e, em seguida, conduzido diretamente para o amplificador Lock-in (Perkin Elmer Instruments modelo 5210) que detecta a amplitude do sinal fotoacústico, bem como a frequência de rotação do chopper e a fase do sinal fotoacústico. Os valores são armazenados em um microcomputador através de um programa adequado.

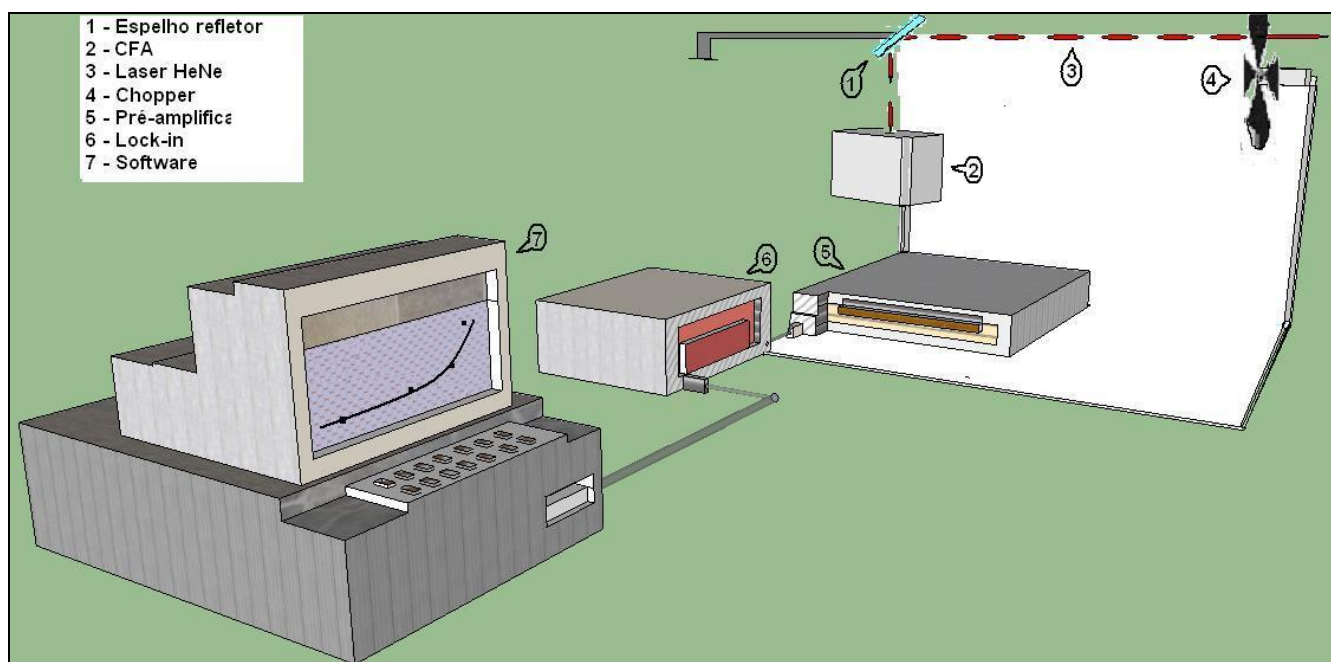


Figura 3.6 - Montagem esquemática do espectrômetro fotoacústico disponível no LCFIS/CCT/UENF.

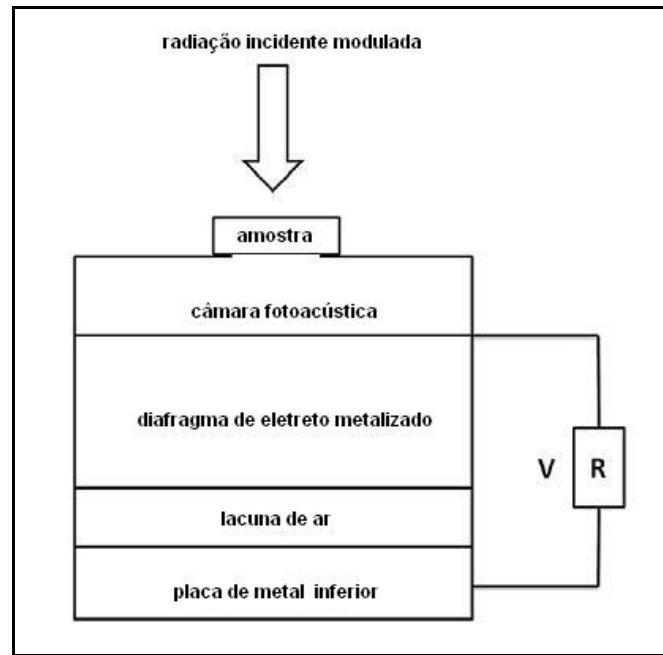


Figura 3.7 - Montagem esquemática da seção transversal da célula fotoacústica aberta - CFA (Mota, et. *al.*, 2010).

Através de análises da resposta da frequência não linear em relação às vibrações acústicas e a partir da amplitude do sinal fotoacústico, os valores de difusividade térmica do substrato eletrólito de ZEI e do sistema de bicamada ZEI/filme podem ser obtidos.

Uma vez que os valores de α e ρc tiverem sido obtidos, a condutividade térmica pode ser calculada usando a equação 3.6:

$$k = \alpha \rho c \quad (\text{Eq. 3.6})$$

3.2.5.2.1 - Modelo teórico do sistema ZEI/catodo

O modelo teórico utilizado para ajustar os dados foi descrito por Guimarães, et. *al.* (2013) e Mota, et. *al.* (2010), assumindo que as amostras dos filmes catódicos estudados são opticamente opacas ($l_\beta \ll l_a$) e termicamente grossas ($\mu_a \ll l_a$); onde l_β é a profundidade de penetração óptica, μ_a o comprimento de difusão térmica e l_a a espessura da amostra analisada. Segundo esses grupos, resolvendo a difusão térmica e as equações termoelásticas, a tensão de saída do microfone pode ser escrita de acordo com a equação 3.5:

$$V = \left[V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\beta I_0}{T_0 l_g \sigma_g k_a \sigma_a} \right] x \left[\frac{1 - \exp(-l_g \sigma_g)}{\sinh(l_a \sigma_a)} - \frac{3R^4 \alpha_T T_0 \sqrt{\alpha_a}}{2R_c^2 l_a^2 \sqrt{\alpha_g}} x \frac{\frac{l_a \sigma_a}{2} \sinh(l_a \sigma_a) - \cosh(l_a \sigma_a) + 1}{l_a \sigma_a \sinh(l_a \sigma_a)} \right] \exp(j\omega t) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Nesta equação I_0 é a intensidade da radiação incidente, V_0 é uma constante que depende das características do microfone, RC é o tempo de resposta do microfone; l_i , k_i e α_i são, respectivamente, o comprimento, a condutividade térmica e difusividade térmica do material i . T_0 é a temperatura ambiente, β é o coeficiente de absorção da superfície, e $a_i = (1 + j)\alpha_i$ é o coeficiente de difusão térmica com

$a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$. O índice i indica a média da amostra (a) e dos gases (g). R representa o raio de suporte da amostra e R_c é o raio da câmara fotoacústica na frente do diafragma do microfone.

De acordo com os autores, o primeiro termo na equação 3.5 é devido à difusão térmica da amostra periodicamente aquecida dentro da câmara fotoacústica, ao passo que o segundo representa a contribuição da expansão térmica da amostra. Adotando a amplitude ou fase do sinal fotoacústico experimental como uma função da frequência de modulação, pode-se obter facilmente α e α_T de qualquer sistema de duas camadas, deixando-os como parâmetros ajustáveis.

3.2.5.3 - Coeficiente de Expansão Térmica (α_T) dos filmes catódicos

Uma abordagem para medir as propriedades térmicas do sistema de duas camadas em função da espessura do filme, deve levar em consideração as propriedades térmicas dos constituintes do sistema composto, com as propriedades efetivas do sistema a serem escritas em função das propriedades das camadas individuais e suas espessuras relativas.

Mansanares et. al. (1990) mostrou que as propriedades individuais dos constituintes podem estar relacionadas com a difusividade térmica efetiva α_{eff} e com o coeficiente de expansão térmica efetivo α_{Teff} , baseado em uma analogia termoelétrica. A difusividade térmica efetiva (α_{eff}) e o coeficiente de expansão

térmica efetivo (α_{Teff}) dos filmes de CFLE podem ser determinados pelas equações 3.7 e 3.8:

$$\alpha_{eff} = \frac{1}{\frac{x^2}{\alpha_1} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_2} + x(1-x)\left(\frac{\lambda}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda\alpha_2}\right)} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\alpha_{Teff} = \alpha_{T1} \frac{x^2 + x(1-x)(\lambda + \varsigma) + \lambda\varsigma(1-x)^2}{x^2 + \gamma(1-x)^2 + x(1-x)(\lambda + \frac{\gamma}{\lambda})} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

em que:

- α_1 e α_2 são a difusividade térmica dos materiais que compõem o sistema de bicamada.
- α_{T1} é o coeficiente de expansão térmica do substrato de ZEI;
- $x = \frac{l_1}{l_1 + l_2}$ relaciona a fração da espessura de um material no sistema de bicamada;
- $\varsigma = \frac{\alpha_{T2}\rho_2c_2}{\alpha_{T1}\rho_1c_1}$, $\lambda = \frac{k_1}{k_2}$ e $\gamma = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ são as relações da condutividade térmica e

difusividade térmica dos materiais que compõem a amostra do compósito.

Medindo a difusividade efetiva de um conjunto de amostras de compósitos com diferentes frações de espessura, pode-se obter α_2 uma vez que α_1 seja conhecida. Do mesmo modo, pela medida do coeficiente de expansão térmica efetivo do mesmo conjunto de amostras compósitas, pode-se obter α_{T2} se α_{T1} for conhecido.

Dessa forma, uma importante inovação e contribuição desta tese baseiam-se na abordagem da possibilidade de medições das propriedades térmicas efetivas de sistemas com duas camadas (eletrólito/catodo) em função da espessura dos filmes depositados, com a utilização da técnica de espectroscopia fotoacústica. Este estudo pode consolidar uma promissora alternativa para análise de propriedades de sistemas bicamadas (eletrólito/eletrodo) voltados à aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais da caracterização estrutural, morfológica, composicional, elétrica, e também da caracterização fototérmica de filmes catódicos de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (CFLE) e de filmes compósitos CFLE+ZEI, além de filmes catódicos de CFLE contendo uma camada funcional de CFLE+ZEI.

Vale mencionar que todos os resultados apresentados referentes às análises fotoacústicas com determinação da difusividade efetiva, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica dos sistemas com bicamadas originaram-se da parceria com o LCFIS/CCT/UENF. Esses estudos possibilitaram a confirmação da redução na incompatibilidade termoelástica entre filme e substrato, quando comparados filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes puros de CFLE.

Essa parceria originou os artigos referenciados Mota, et. *al.* (2010) e Guimarães, et. *al.* (2013), que investigaram respectivamente o uso da técnica de fotoacústica para monitorar as propriedades térmicas de sistemas de duas camadas e a incompatibilidade de expansão térmica desses sistemas.

4.1 - Caracterização estrutural

Foram realizadas análises por difração de raios X de filmes de CFLE na estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ e de filmes catódicos compósitos de CFLE+ZEI na proporção 50:50 %vol depositados com auxílio do sistema modificado de deposição. É possível encontrar na literatura que catodos preparados com a estequiometria utilizada nesta tese tem apresentado ótima performance ao serem combinados com eletrólitos para operação em sistema PaCOS-TI (Leng et. *al.*, 2008). Os difratogramas obtidos foram discutidos com base na literatura disponível e nos padrões JCPDS.

4.1.1 - Caracterização estrutural de filmes de CFLE depositados sobre ZEI

A caracterização estrutural dos filmes de CFLE permitiu o estudo da formação da fase de interesse durante a etapa de tratamento térmico. A análise dos filmes tratados termicamente entre 600 e 1000 °C revelam que todos os filmes

apresentaram a formação de fase com uma estrutura da perovskita, não sendo detectada nenhuma outra fase. Isto indica não haver formação de fases referentes a reações entre filme e substrato.

A figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X de filmes de CFLE depositados por 20 min sobre substrato comercial de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), com temperatura de substrato de 400 °C, fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente por 4 h em diferentes temperaturas sob atmosfera ambiente. Em destaque na figura os picos de maior intensidade para os filmes de CFLE. É apresentado também nesta figura para critério de comparação o difratograma do substrato do eletrólito comercial de zircônia estabilizada com ítria 8% mol.

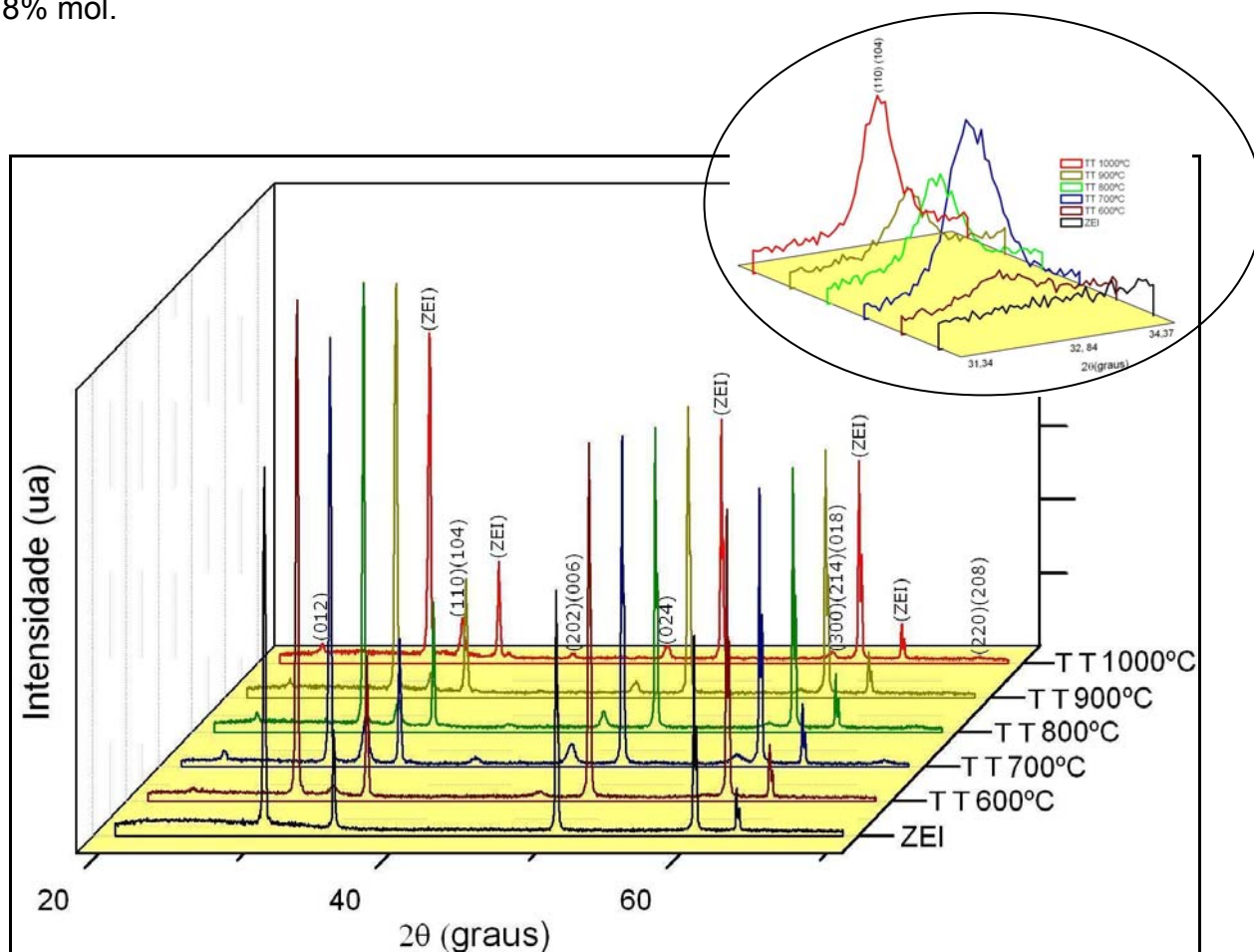


Figura 4.1 - Difratogramas de raios X do substrato de ZEI comercial e de filmes de CFLE depositados na temperatura de substrato de 400°C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente por 4 horas nas temperaturas: 600, 700, 800, 900 e 1000°C.

Os picos encontrados nos difratogramas de raios X referentes aos filmes foram comparados com o padrão JCPDS #48-0124 (Anexo I). O padrão JCPDS 48-0224 referente ao substrato de 8ZEI cúbica também foi usado como base de comparação.

Os picos dos filmes estudados mostraram-se consideravelmente menos intensos que os do substrato, concordando com os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa de Liu, et. *al.* (2012) e de Li, et. *al.* (2012). Este fato pode estar relacionado à espessura dos filmes depositados, como será discutido no item 4.2.

Não são percebidos picos referentes às fases secundárias presentes no material para a faixa de temperatura adotada no tratamento térmico, na faixa de varredura do difratograma. Ressalta-se que em pesquisa realizada por Beckel et. *al.* (2008), picos de fases secundárias foram identificados quando filmes de CFLE foram tratados por 10 horas na temperatura de 1000 °C.

Os resultados obtidos pelos difratogramas demonstram a dependência da estrutura dos filmes em relação às condições de tratamento térmico, que contribui para o aumento do grau de cristalinidade. Pode-se concluir que a técnica de spray pirólise mostra-se, portanto, capaz de produzir filmes policristalinos e, além disso, pode-se confirmar a estabilidade de fase do filme catódico em temperaturas de tratamento térmico na faixa de 600 - 1000 °C.

4.1.1.1 - Análise dos tamanhos de cristalitos dos filmes de CFLE depositados sobre ZEI

A análise por difração de raios X dos filmes catódicos de CFLE tratados termicamente em diferentes temperaturas mostrou que existe superposição dos picos com maior intensidade, como se pode observar no destaque da figura 4.1 e confirmar no Anexo I. A orientação preferencial apresentada pelos filmes correspondente aos picos de maior intensidade (110) e (104) não puderam ser diferenciados diretamente pelos difratogramas obtidos devido ao passo de varredura utilizado (como descrito na seção 3.2.1), e a proximidade na posição desses planos. O pico (110) posiciona-se em $2\theta = 32,8692$ e o (104) em $2\theta = 33,0089$, de acordo com a tabela de valores do padrão JCPDS (Anexo I).

Foram, então, calculados para os filmes analisados os tamanhos de cristalito para o pico de maior intensidade, a partir da equação 3.2 (Callister, 2002).

A largura de pico a meia altura foi determinada com o auxílio do *software* comercial Origin, em que foram traçadas curvas gaussianas para fazer a deconvolução dos picos e determinar o pico de maior intensidade.

A figura 4.2 apresenta as curvas gaussianas traçadas na superposição dos difratogramas destacados na figura 4.1, com a separação dos picos de maior intensidade, o que proporcionou observar a natureza nanométrica dos grãos dos filmes de CFLE estudados.

A figura 4.3 destaca os valores do tamanho de cristalito calculados com base na largura de pico a meia altura do pico de difração principal $d_{(104)}$ de filmes depositados sobre substratos comerciais de ZEI, em função da temperatura de tratamento térmico. O tamanho de cristalito dos filmes analisados variou entre 19,32 - 32,06 nm.

É possível observar um crescimento coerente no tamanho de cristalito dos filmes estudados na medida em que a temperatura de tratamento térmico é elevada, para faixa de temperatura adotada. Destaca-se que os valores encontrados são próximos aos obtidos por Liu et. al. (2004), em estudo de filmes de CFLE obtidos pelo método sol-gel.

Destaca-se também que os valores encontrados mostraram-se equivalentes aos obtidos por Angoua et. al. (2011) para filmes compósitos de CFLE/CDG depositados sobre substratos de ZEI por spray pirólise a partir de uma única solução precursora, tratados em temperaturas que variam de 500 a 900 °C. Este grupo não observou picos distintos de CFLE e CDG para os filmes tratados em 500 e 600 °C, determinando tamanho de cristalito igual a 5 nm; mas para filmes tratados a 800 °C e 900 °C foram observadas regiões com sobreposição de picos distintos de CFLE e CDG com tamanho de cristalito aumentando de 15 nm a 700 °C a 50 nm a 900 °C, determinados a partir de alargamento do pico. Para este grupo, o tamanho de grão observado mostrou que a adição de CDG suprimiu o crescimento dos grãos de CFLE.

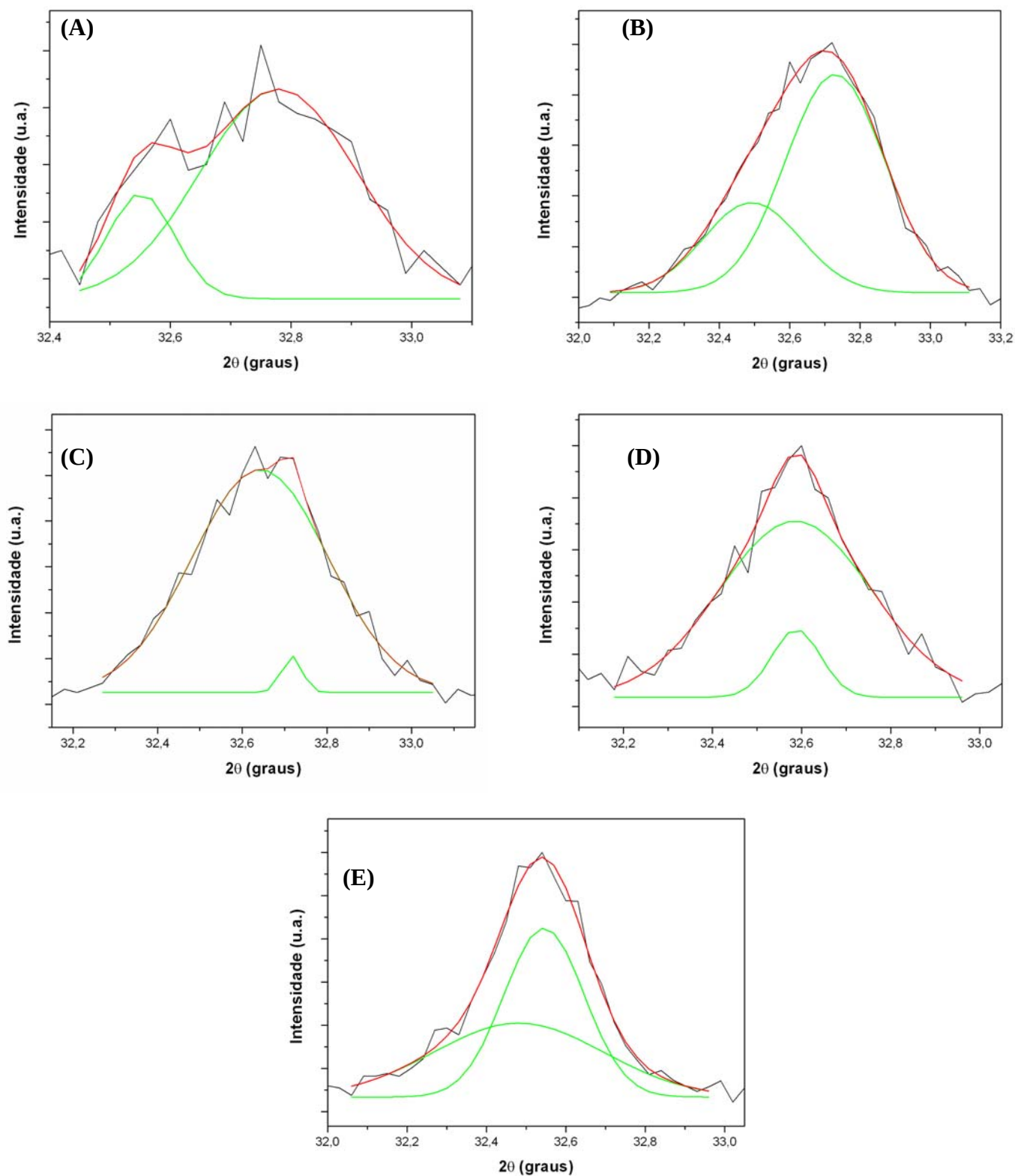


Figura 4.2 - Deconvolução dos picos dos filmes de CFLE depositados em substrato comercial de ZEI à temperatura de 400 °C, tratados termicamente por 4 h: (A) 600 °C, (B) 700 °C, (C) 800 °C, (D) 900 °C, (E) 1000 °C.

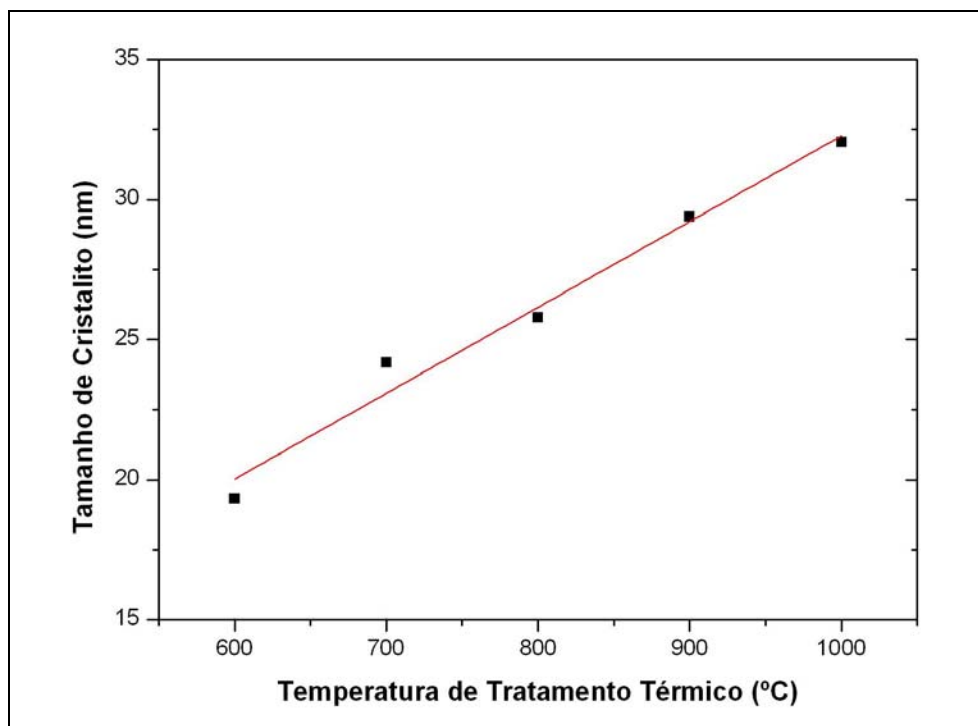


Figura 4.3 - Tamanhos de cristalito dos filmes de CFLE depositados sobre substrato comercial de ZEI, em função da temperatura de tratamento térmico.

O aumento no tamanho de cristalito para os filmes analisados é coerente com a elevação da cristalinidade dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico e diminuição da largura dos picos de difração. Este resultado pode interferir nos valores da energia de ativação do processo de condução, uma vez que filmes com maior temperatura de tratamento térmico tendem a ter maiores tamanhos de cristalito. Este resultado será discutido na seção 4.4.1.

4.1.2 - Caracterização estrutural de filmes compósitos depositados sobre ZEI

Foi realizada a caracterização estrutural dos filmes compósitos catodo+eletrólito sendo utilizado como substrato a zircônia estabilizada com ítria comercial. Foram analisados filmes compósitos de CFLE+ZEI (50:50 % vol) e filmes de CFLE contendo uma intercamada do compósito CFLE+ZEI (CFLE+ZEI/CFLE) obtidos com utilização do sistema modificado de deposição, já discutido no tópico 3.1.3. Este gradiente de composição foi adotado para verificação de possíveis alterações na estrutura dos filmes, e por ser efetivamente viável de se obter com o sistema de deposição modificado proposto como inovação nesta tese.

Os filmes foram depositados na temperatura de substrato de 400°C por 20 e 30 min com fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente por a 800°C por 4 horas sob atmosfera ambiente. Nos filmes de CFLE+ZEI/CFLE a intercamada foi produzida utilizando a metade do tempo de deposição, 10 e 15 min, respectivamente.

Este estudo denotou a formação de fase da perovskita durante a etapa de tratamento térmico. A figura 4.4 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes compósitos de CFLE+ZEI e dos filmes de CFLE+ZEI/CFLE depositados sobre ZEI. Em destaque na figura os picos de maior intensidade para os filmes compósitos.

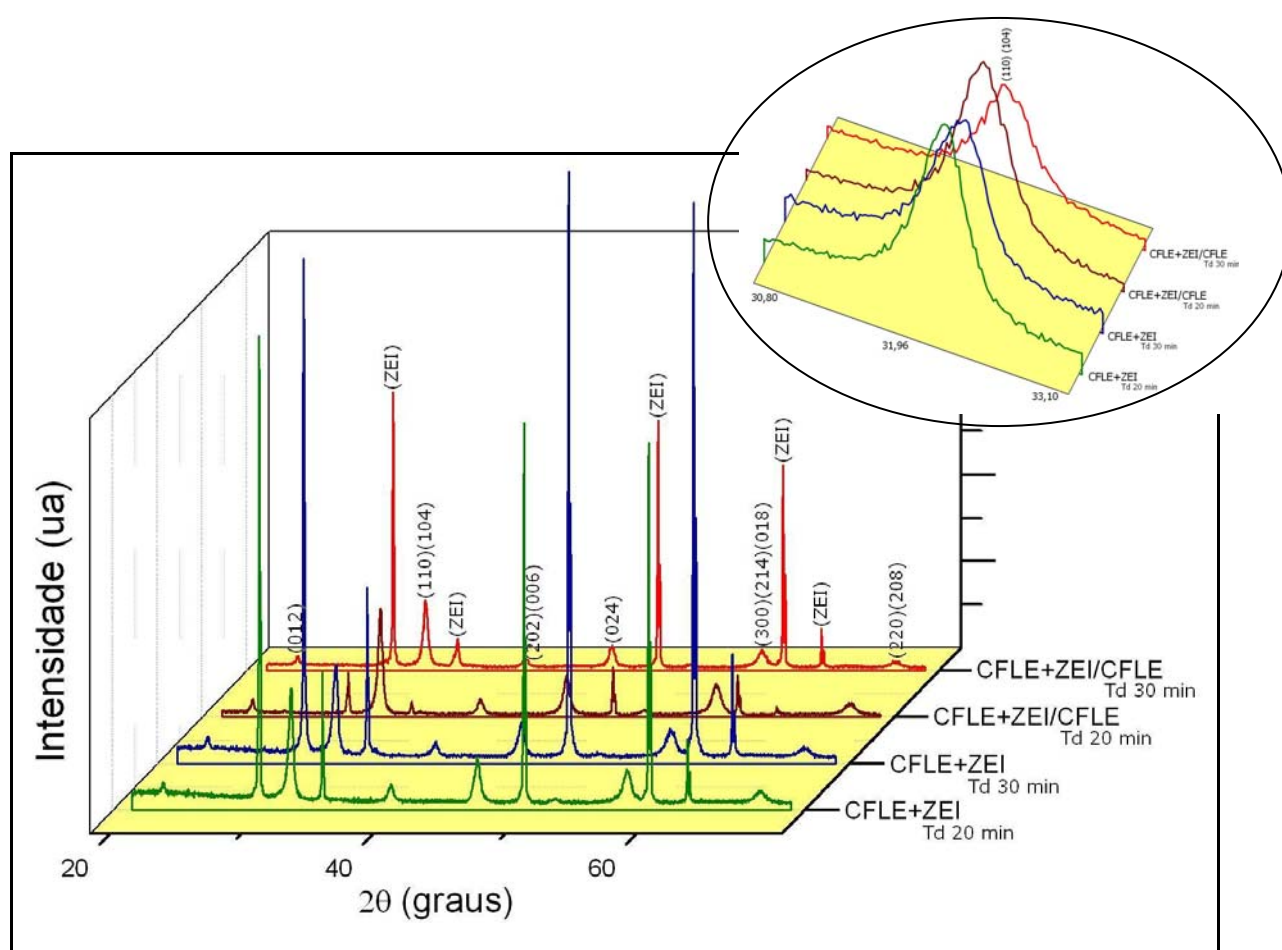


Figura 4.4 - Difratogramas de raios X de filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE+ZEI/CFLE depositados sobre ZEI comercial por diferentes tempos na temperatura de substrato de 400°C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente por 4 horas na temperatura de 800°C.

A análise dos filmes tratados termicamente à temperatura adotada de 800 °C revelou que, além da fase cúbica do eletrólito de ZEI, todos os filmes apresentaram a formação de fase da estrutura da perovskita, em maior ou menor intensidade, não sendo detectada formação de fases secundárias, dentro da faixa analisada. Esta interpretação é possível devido à existência de picos bem definidos correspondentes às fases da cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio, como difundido na literatura (Fu et. *al.*, 2005; Santillán, 2008).

É possível observar que o maior tempo de deposição adotado neste estudo acarretou em picos com maior intensidade entre os filmes idênticos, o que está relacionado às maiores espessuras dos filmes obtidos no tempo de 30 min, como pode ser comprovado no item 4.2.4. Este fato pode ser resultado do aumento da intensidade da radiação difratada pelos cristais, o que está de acordo com Paes Jr. e Souza (2007).

Destaca-se que os difratogramas obtidos para os filmes compósitos de CFLE+ZEI foram semelhantes aos padrões encontrados por Yihui, et. *al.* (2012), em pesquisa que avaliou a degradação e a performance deste tipo de filme compósito.

4.1.2.1 - Análise dos tamanhos de cristalitos de filmes compósitos sobre ZEI

A figura 4.5 mostra as curvas gaussianas traçadas para o pico principal dos difratogramas apresentados na figura 4.3, objetivando o cálculo dos tamanhos de cristalito através da deconvolução desses planos como descrito no item 3.2.1.1. O tamanho de cristalito foi calculado com base na largura de pico a meia altura do pico de difração de maior intensidade $d_{(104)}$.

A figura 4.6 apresenta os valores do tamanho de cristalito para os filmes compósitos depositados sobre ZEI comercial em função do tempo de deposição. O tamanho de cristalito dos filmes obtidos com maior tempo de deposição apresentaram valores superiores aos filmes depositados em condições idênticas obtidos em menor tempo. Mas cabe destacar que os valores entre filmes compósitos e filmes de CFLE apresentando uma intercamada do compósito CFLE+ZEI não se apresentaram com variação considerável e se mostraram equivalentes, o que pode ainda suscitar maiores pesquisas acerca da estrutura de filmes que apresentem essa camada de transição.

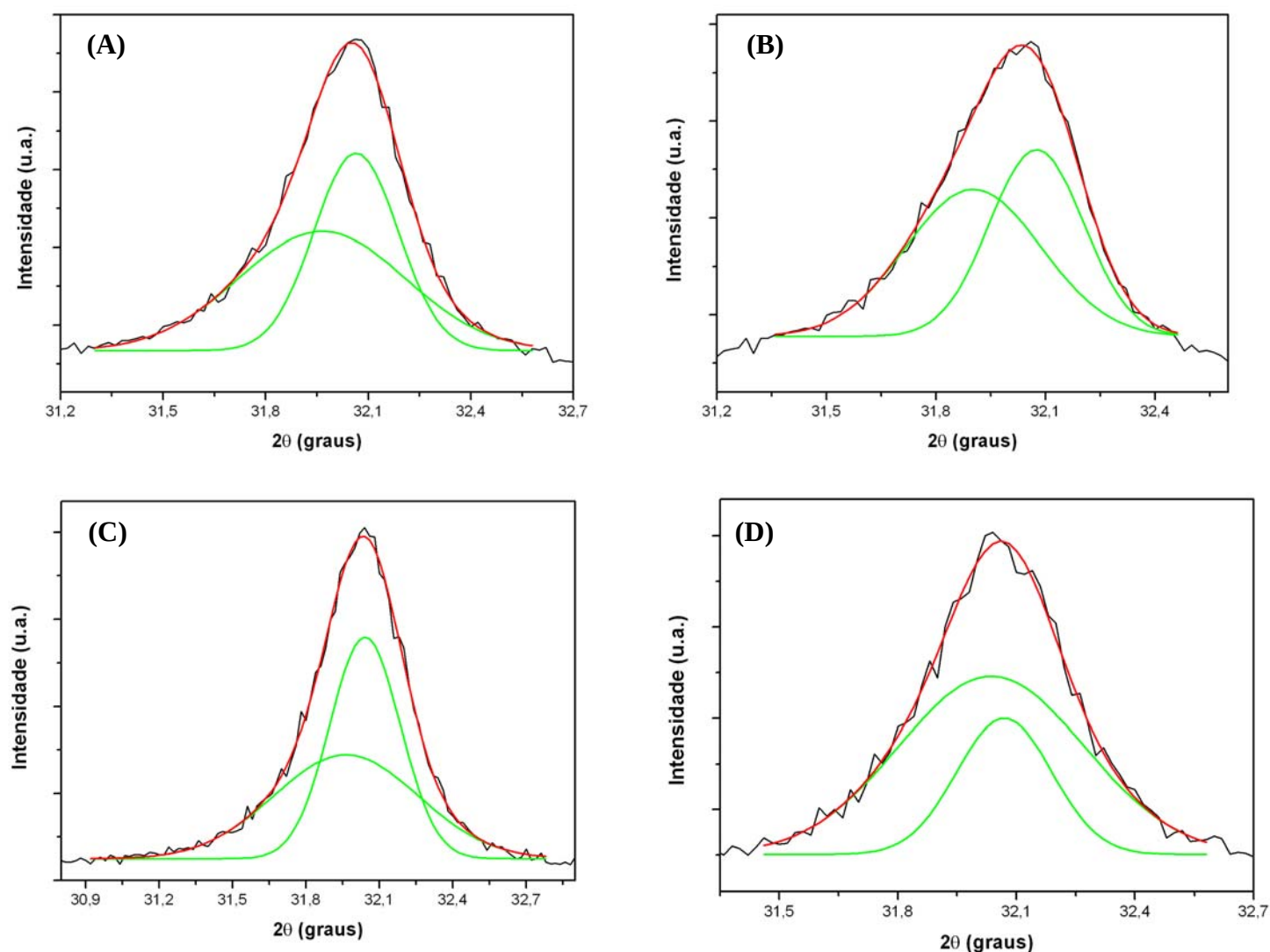


Figura 4.5 - Deconvolução dos picos dos filmes compósitos de CFLE+ZEI (A) td 20 min, (B) td 30 min, e de CFLE+ZEI/CFLE (C) td 20 min, (D) td 30 min, depositados em substrato comercial de ZEI à temperatura de 400 °C, tratados termicamente por 4 h a 800 °C.

A análise estrutural dos filmes mostrou formação de fase com estrutura da perovskita e nenhuma fase secundária resultante da etapa de tratamento térmico ou da interação entre o catodo de CFLE e o eletrólito de ZEI foi evidenciada para a faixa de varredura 2θ adotada (20 - 70°). Foi constatado o crescimento do tamanho de cristalito para os filmes compósitos CFLE+ZEI de 16,92 para 22,26 nm e filmes de CFLE apresentando a intercamada do compósito CFLE+ZEI, de 14,01 para 17,57 nm, em função do tempo de deposição.

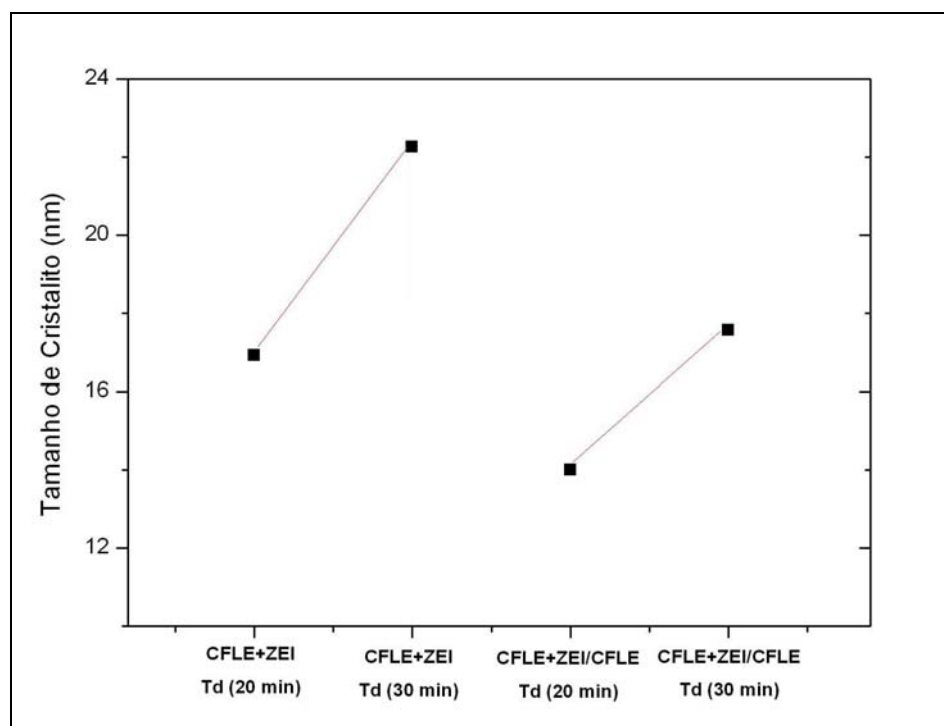


Figura 4.6 - Tamanhos de cristalito dos filmes compósitos depositados sobre substrato comercial de ZEI, em função da composição e tempo de deposição.

Comparando os tamanhos de cristalito dos filmes catódicos de CFLE, discutidos no tópico 4.1.1.1 e apresentados na figura 4.3, com filmes compósitos de CFLE+ZEI e com camada de transição CFLE+ZEI/CFLE apresentados nesta secção com a mesma temperatura de tratamento (800 °C), pode-se perceber que a presença do compósito parece ter inibido o crescimento do tamanho de cristalito dos filmes. Essa alteração estrutural nos filmes catódicos pode estar relacionada com as mudanças de fase, ou de cristalografia e alterações microestruturais.

Alterações na cristalografia ou fase estão associadas a alterações no parâmetro da rede e não foram identificadas neste estudo. Este fato pode ser explicado pelas alterações microestruturais dos filmes durante a transição entre as fases amorfa/cristalina, com a redução subsequente da porosidade devido à sinterização com a temperatura de tratamento térmico (Beckel, et. *al.*, 2008), e até ao aumento no tamanho médio de grão dos filmes com o aumento da temperatura de tratamento.

4.2 - Caracterização Morfológica

A microestrutura e morfologia dos filmes obtidos pela técnica de spray pirólise são consideravelmente sensíveis às condições de deposição e processamento térmico, sendo muito importantes para determinar as suas propriedades.

Para aplicação em PaCOS, os materiais candidatos a componente catódico precisam apresentar uma microestrutura porosa. De acordo com a literatura (Beckel et. al., 2008; Lai et. al., 2009), a etapa de tratamento térmico desempenha um importante fator na microestrutura dos filmes, proporcionando o aparecimento, e aumento, da porosidade dos filmes catódicos.

Foram realizadas análises das morfologias dos filmes por microscopia confocal bem como microscopia eletrônica de varredura (MEV) por alcançar maiores aumentos e permitir melhor visualização das morfologias superficial e da secção transversal dos filmes. Foram analisados filmes de CFLE depositados sobre substratos comerciais de ZEI, filmes do compósito CFLE+ZEI, e ainda filmes catódicos contendo uma camada de transição CFLE+ZEI entre o catodo de CFLE e o eletrólito de ZEI. Todos os filmes estudados foram depositados com auxílio do sistema modificado de deposição discutido no item 3.1.3. Os filmes desta análise passaram por uma etapa de pré-tratamento a 500 °C por 30 minutos.

4.2.1 - Morfologia de filmes de CFLE depositados sobre ZEI

Foram analisadas por microscopia confocal as morfologias da superfície de filmes de CFLE com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados sobre substrato comercial do eletrólito de ZEI. Os filmes foram depositados durante 20 minutos com temperatura de substrato igual a 400 °C, fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, e tratados termicamente a 800 °C por 4 h.

A morfologia do filme apresentou um número reduzido de trincas, principalmente se comparadas às análises de filmes semelhantes depositados sobre quartzo, em pesquisa feita em dissertação de mestrado (Guimarães, 2009). As trincas são prejudiciais à qualidade e desempenho dos filmes e podem ser, em parte, atribuídas a diferenças nos valores de coeficientes de expansão térmica (CET) do material depositado, $\approx 20.10^6 \text{ K}^{-1}$, medido na faixa de temperatura de 100 - 900 °C (Florio et. al., 2004), e do substrato eletrólito, $\approx 10,26.10^6 \text{ K}^{-1}$, fornecido pelo

fabricante (anexo II). As diferenças nos CETs serão discutidas com mais detalhes no item 4.5, onde serão discutidas as propriedades fototérmicas dos filmes.

A figura 4.7 mostra as micrografias das superfícies do filme catódico com a estequiometria estudada, obtidas por microscopia confocal em diferentes aumentos. As micrografias revelaram que não houve recobrimento adequado da superfície do filme estudado devido a problemas decorrentes do processamento, bem como ausência significativa de porosidade. É possível observar uma superfície não homogênea para o filme analisado, que apesar de não aparentar falhas de deposição, mostra a presença de “ilhas” de precipitados salinos, provavelmente devido à etapa de deposição.

Destaca-se que os filmes estudados mostraram-se importantes como parâmetros de investigação na busca pela otimização de materiais empregados com essa finalidade, e podem ter as morfologias comparadas com estudos já desenvolvidos, como os realizados por Beckel et. *al.*, 2008 e Hamedani et. *al.*, 2008.

Foram realizadas, ainda, análises da secção transversal de filmes de CFLE depositados sobre substrato de ZEI comercial à temperatura de 400 °C, com fluxo de 2 mL.min⁻¹. Os filmes desta investigação foram depositados em diferentes intervalos de tempo (10 - 40 min) para verificação de possível influência da espessura na morfologia.

A figura 4.8 apresenta as micrografias da secção transversal para filmes tratados termicamente a 800 °C com taxa de aquecimento de 3°C/min, durante 4 horas em atmosfera ambiente, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As espessuras dos filmes tratados compreenderam valores entre 1 - 15 µm, mas é relativamente possível que essas medidas apresentem pequena margem de erro devido à grande dificuldade de preparação das amostras sem destruição dos filmes, e também devido à difícil visualização de contraste entre substrato e filme durante a análise.

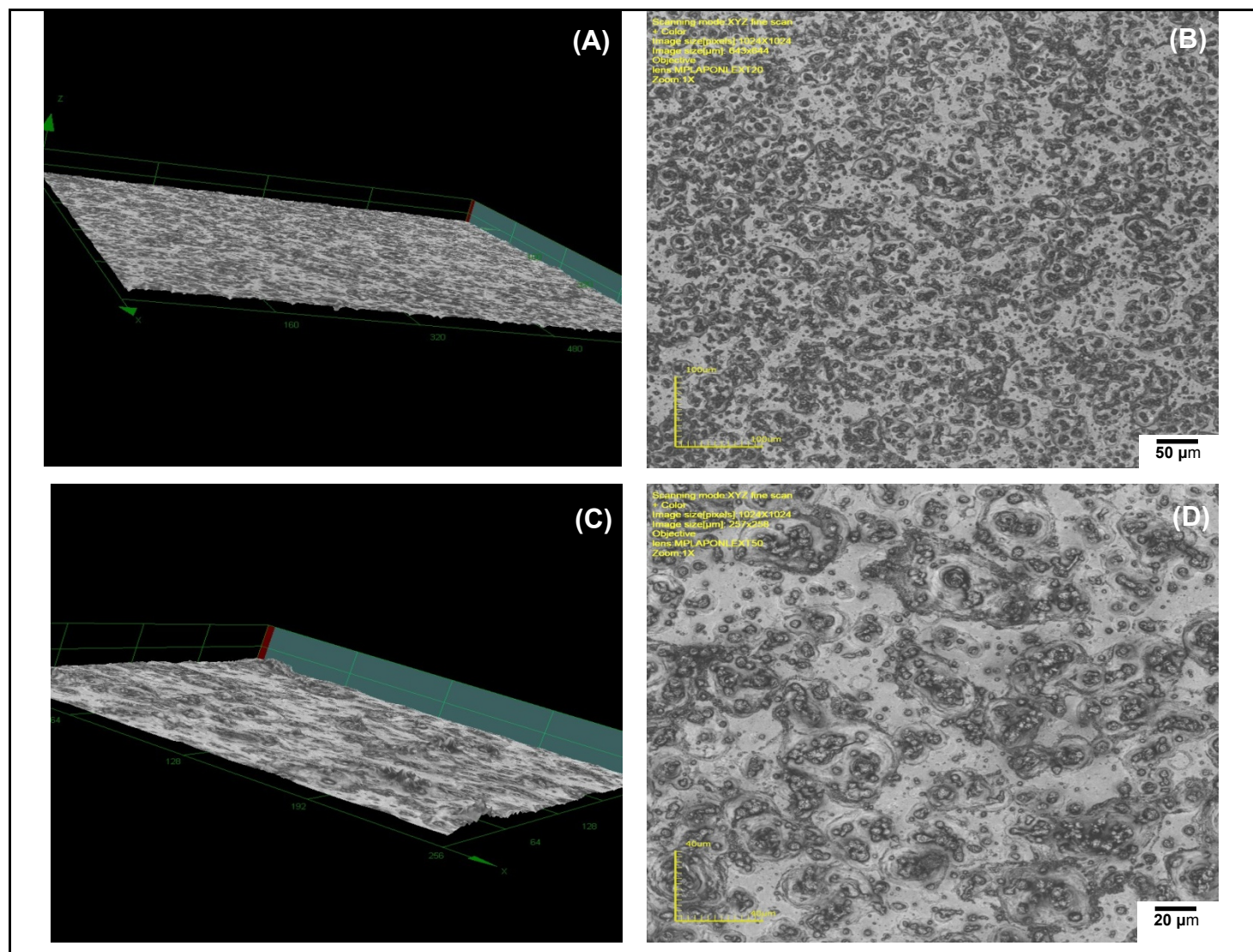


Figura 4.7 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE em diferentes aumentos, depositado a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X.

A análise das micrografias mostra que os filmes termicamente tratados na temperatura adotada mostraram-se bastante aderentes ao substrato comercial de ZEI, o que constitui uma característica importante no transporte do gás oxigênio até os sítios de redução, porém, devido a dificuldade no método de preparação para a obtenção da micrografia da secção transversal o filme pode ter sido removido do substrato, como pode ser evidenciado na figura 4.8-D. Ressalta-se que o estudo

pode ter sido prejudicada pela difícil visualização de contraste entre substrato e filme durante a análise, como visto nas figuras 4.8-A e 4.8-C.

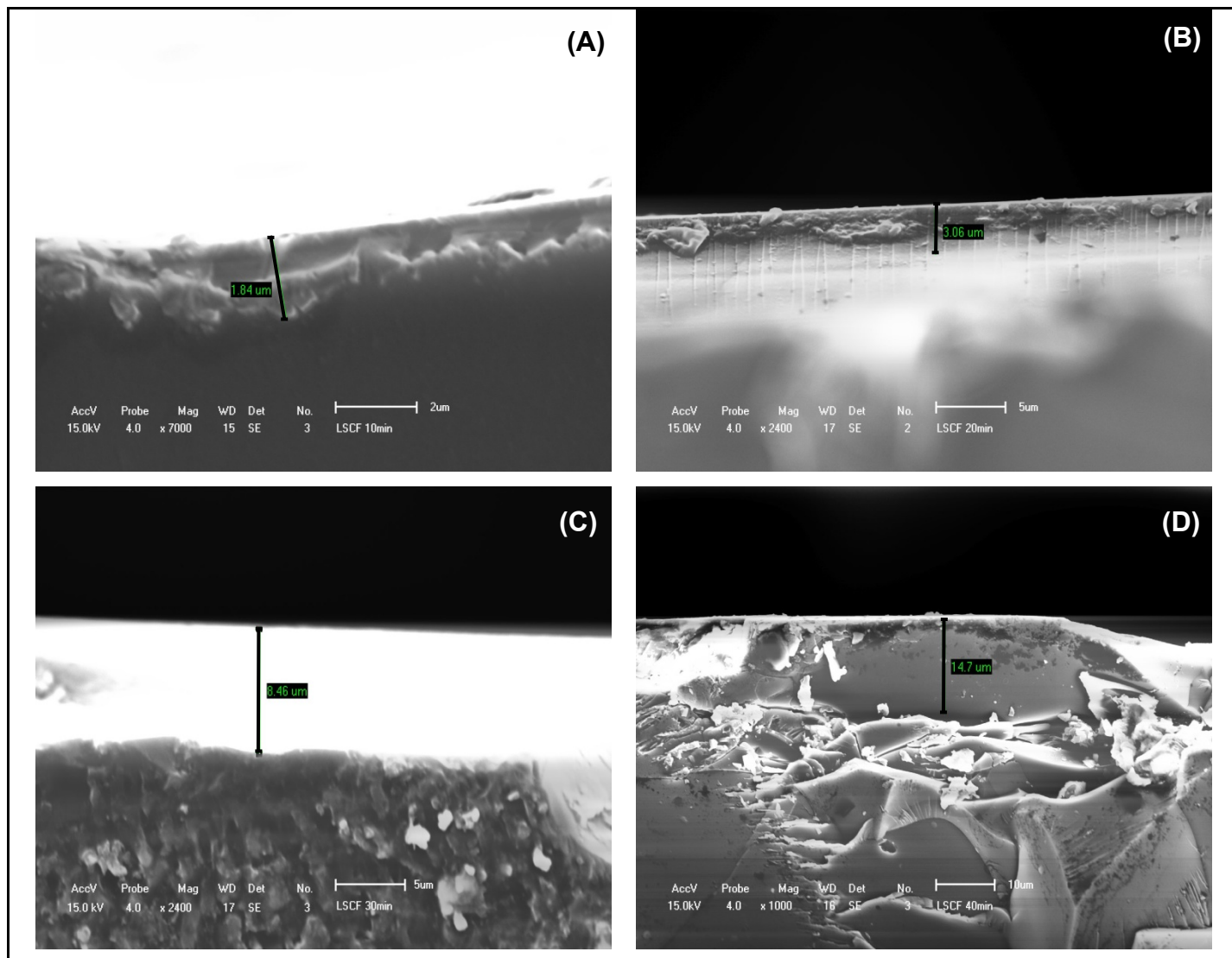


Figura 4.8 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção transversal de filmes de La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} depositados sobre ZEI a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C por 4 h durante: (A) 10 min, (B) 20 min, (C) 30 min e (D) 40 min, respectivamente.

Outro fato importante a se destacar é que os baixos aumentos adotados para as micrografias não permitiram a avaliação da porosidade dos filmes catódicos, uma vez que buscava-se observar as espessuras dos filmes e a influência da relação tempo/espessura/morfologia.

As espessuras obtidas para os filmes de CFLE analisados são apresentadas na tabela 4.1. Deve-se atentar que o aumento linear no tempo de deposição não acarretou um crescimento também linear na espessura dos filmes. Este fato está relacionado à menor taxa de deposição inicial do filme, uma vez que deve-se completar a etapa de adsorção dos reagentes catódicos na superfície do substrato de ZEI.

Tabela 4.1 - Espessuras de filmes de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ tratados termicamente à temperatura de 800 °C em função do tempo de deposição.

Tempo de Deposição à temperatura de 800 °C (min)	Espessura do Filme (μm)
10	1,84
20	3,06
30	8,46
40	14,7

A microestrutura dos filmes de CFLE obtidos pela técnica de spray pirólise é sensível às condições de deposição e processamento térmico, sendo este um importante fator na determinação de suas propriedades. Vale destacar que não existe espessura idealizada para os filmes catódicos, uma vez que a técnica utilizada na preparação é muito importante e pode ser determinante na morfologia dos filmes obtidos.

Segundo pesquisa de Beckel et. al. (2008), o estado da arte de filmes para pilhas a combustível mostra catodos com espessuras de até 20 - 50 μm fabricados por pulverização catódica, serigrafia ou *tape casting*, sendo fato primordial que o catodo possa fornecer interface sólido-gás que possibilite maior redução do oxigênio. Os parâmetros adotados para obtenção dos filmes analisados nesta tese evidenciam tempos de deposição entre 20 - 30 min para otimização da espessura dos filmes de CFLE depositados sobre substratos eletrólitos de ZEI.

As imagens de microscopia confocal e MEV analisadas revelaram a otimização da relação tempo de deposição/espessura do filme, para o fluxo de

solução adotado. Revelaram, ainda, a necessidade de maior aumento para eficiente determinação da morfologia superficial dos filmes estudados, mesmo que tenham satisfeito propriedades essenciais aos filmes como propriedades estruturais, discutidas no item 4.1, e propriedades elétricas, que serão discutidas no item 4.4.

4.2.2 - Morfologia de filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados sobre ZEI

Foram analisadas por microscopia confocal as morfologias das superfícies de filmes compósitos CFLE+ZEI depositados sobre substratos eletrólitos de ZEI. Os filmes foram depositados com uso do sistema modificado de deposição com tempos de 15, 20 e 30 minutos, com temperatura de substrato igual a 400 °C, fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, e tratados termicamente a 800 °C por 4 h.

As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram as micrografias das superfícies de filmes compósitos depositados nos tempos citados, obtidas por microscopia confocal em diferentes aumentos.

As morfologias superficiais dos filmes também exibiram pequena quantidade de trincas se comparadas aos filmes catódicos de CFLE depositados sobre quartzo, sob mesmos parâmetros de deposição, como realizado em dissertação de mestrado (Guimarães, 2009). Pode-se observar, no entanto, uma superfície não homogênea para os filmes compósitos, exibindo presença de particulados salinos provenientes da etapa de deposição.

O aumento no tempo de deposição aparentemente permitiu maior exibição de porosidade superficial para os filmes analisados, como pode ser verificado e comparado nas figuras 4.9-E e 4.9-F, 4.10-E e 4.10-F. Este fato pode estar relacionado à eliminação de uma camada de material proveniente da coalescência da solução catódica de partida. Ressalta-se que esta camada superior se mostrou presente em filmes obtidos com uso do sistema de deposição modificado, fato que ainda deve ter maior investigação por se tratar de um novo modelo de sistema de deposição que pode necessitar ajustes e adaptações.

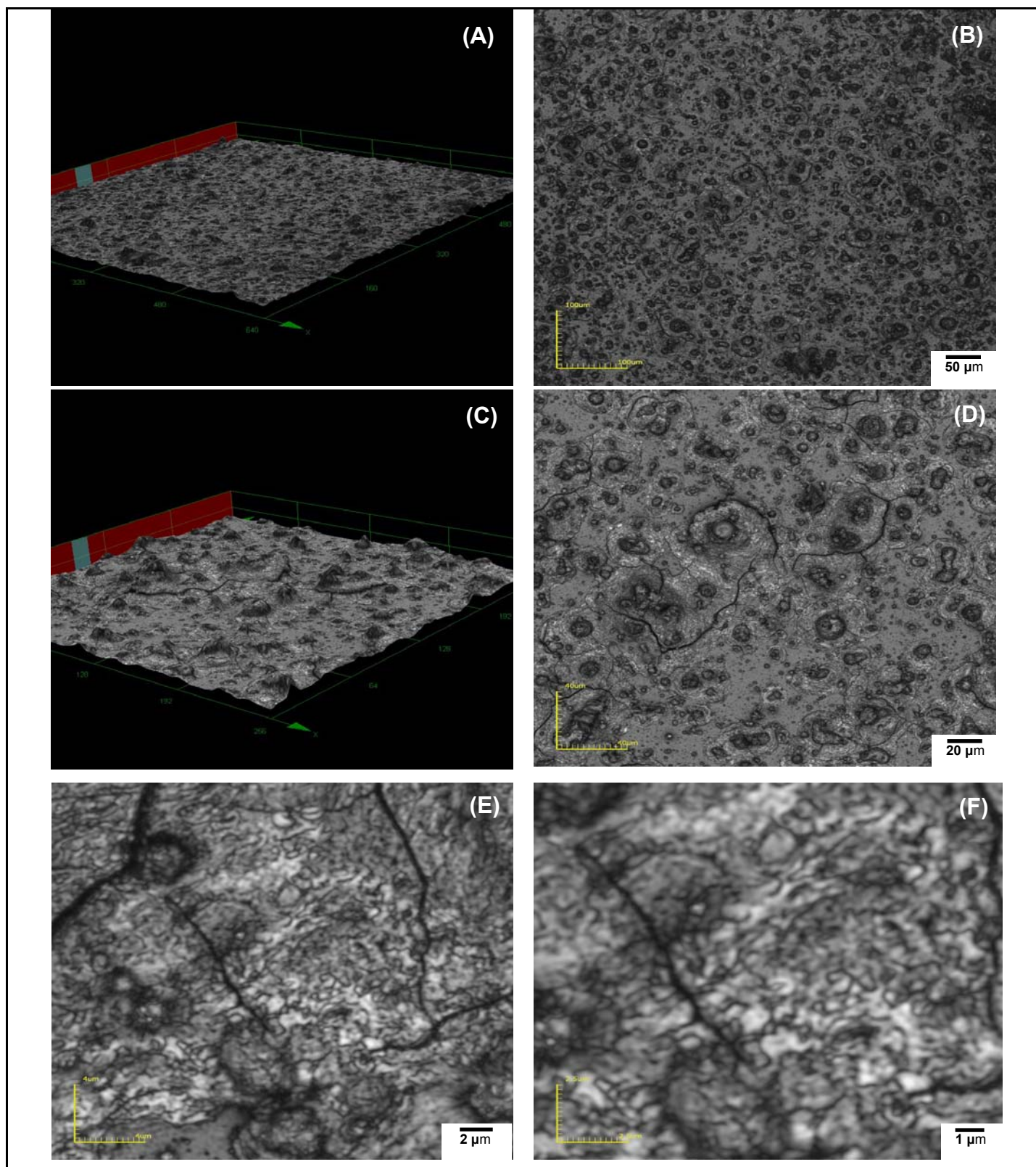


Figura 4.9 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEL depositado a 400 °C por 15 min: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X.

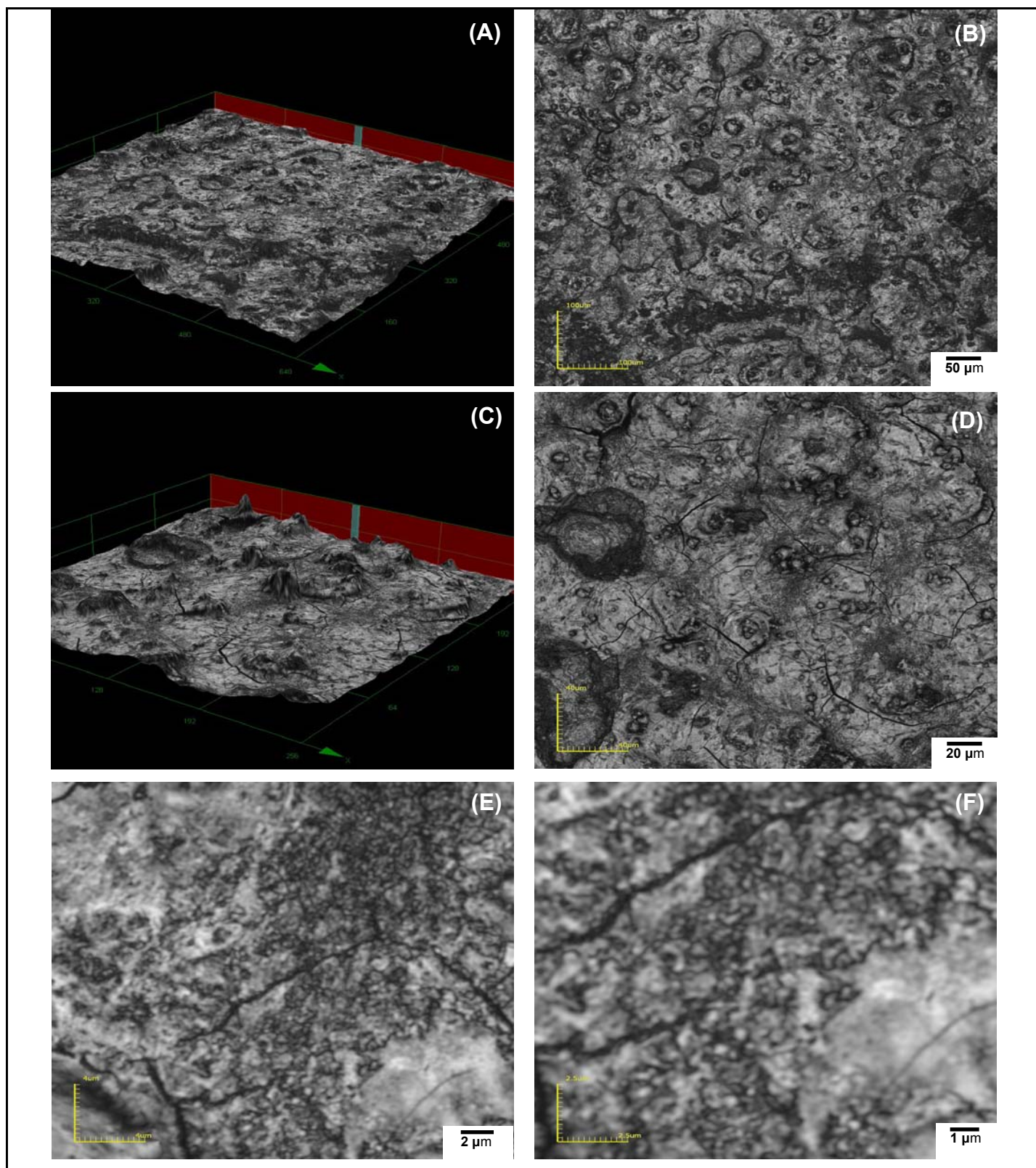


Figura 4.10 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEL depositado a 400 °C por 20 min: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X.

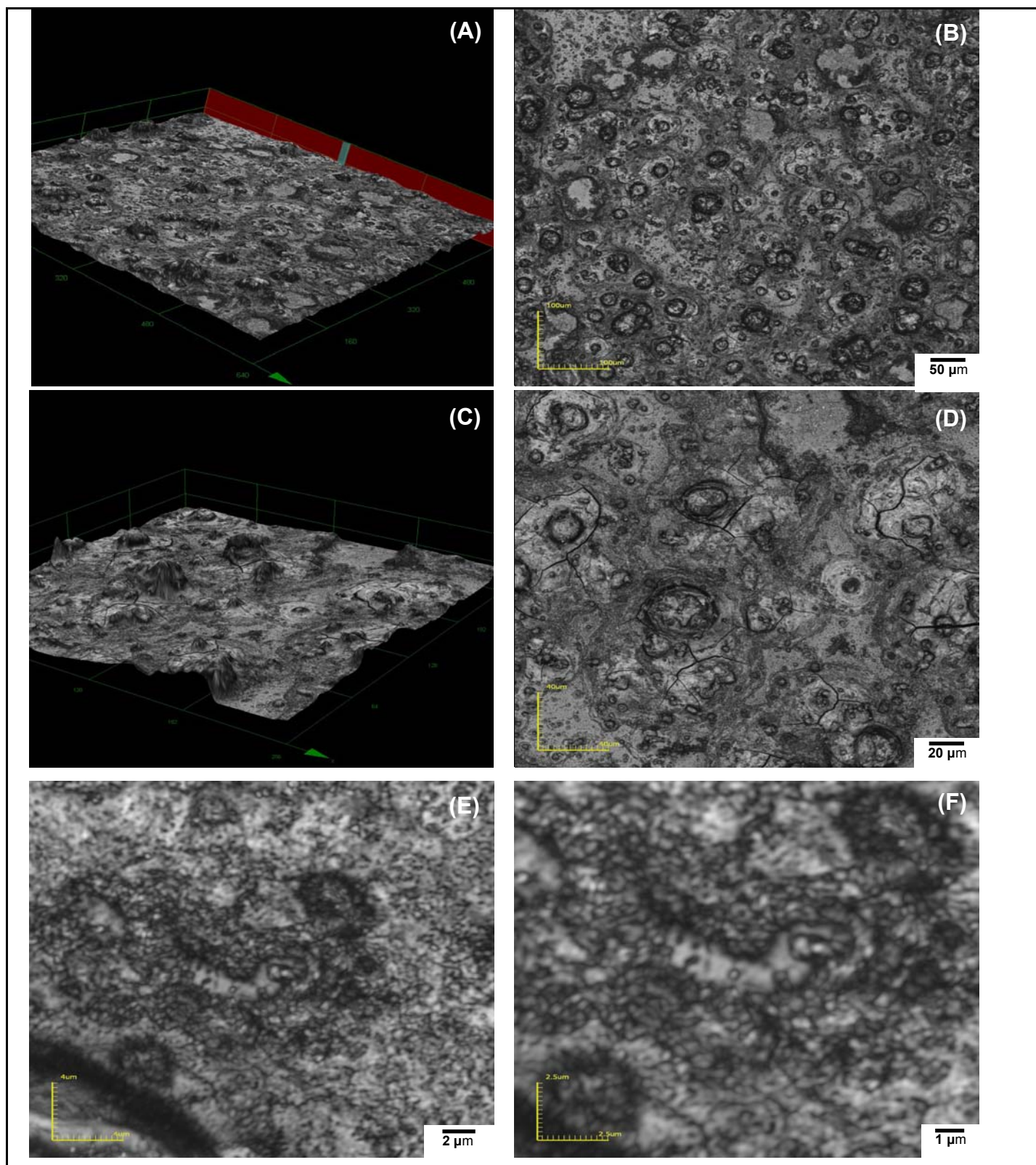


Figura 4.11 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme composto CFLE+ZEL depositado a 400 °C por 30 min: (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X.

A figura 4.12 apresenta microscopias confocal das superfícies de filmes compósitos CFLE+ZEI depositados sobre substratos eletrólitos de ZEI com uso do sistema modificado de deposição por 20 e 30 minutos, com fluxo da solução igual a $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, temperatura de substrato igual a 400°C , tratados termicamente a 800°C por 4 h. As morfologias de filmes compósitos com menor fluxo da solução precursora foram analisadas para corroborar o estudo de condutividade elétrica feito sobre esses filmes catódicos, que será discutido na seção 4.4.2.

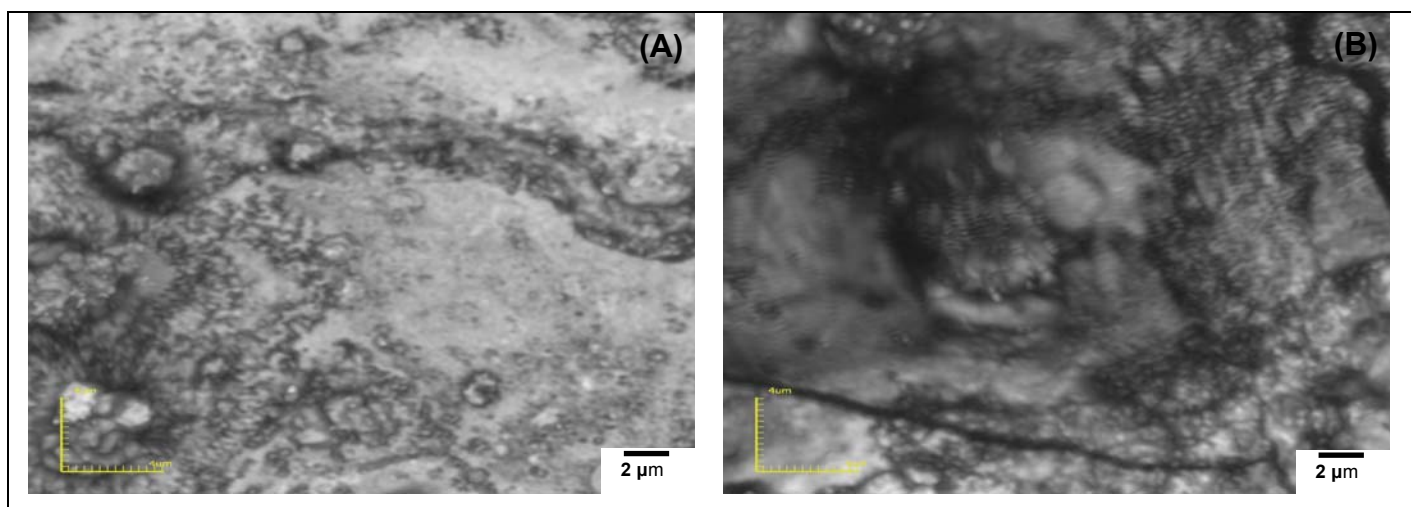


Figura 4.12 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filmes compósitos CFLE+ZEI, depositados a 400°C com fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, tratados a 800°C por 4 h: (A) por 20 min (10682X), (B) por 30 min (10682X).

Para os aumentos adotados nas análises, não foi possível verificar se os filmes compósitos estudados demonstraram morfologias adequadas a filmes catódicos, levando à necessidade de análise da seção transversal dos filmes para verificação da camada interna e possível estudo morfológico do crescimento do filme compósito.

Para verificação da formação e crescimento de filmes compósitos, e estudo da morfologia interior desses filmes, foram obtidas imagens por microscopia confocal da seção transversal de filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados em eletrólito de ZEI em diferentes aumentos, com auxílio do sistema modificado de deposição (figuras 4.13 e 4.14). Os filmes desta análise foram depositados com os tempos de 20 e 30 minutos, com temperatura de substrato igual a 400°C , fluxo da solução

precursora de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, e tratados termicamente a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h após etapa de pré-tratamento.

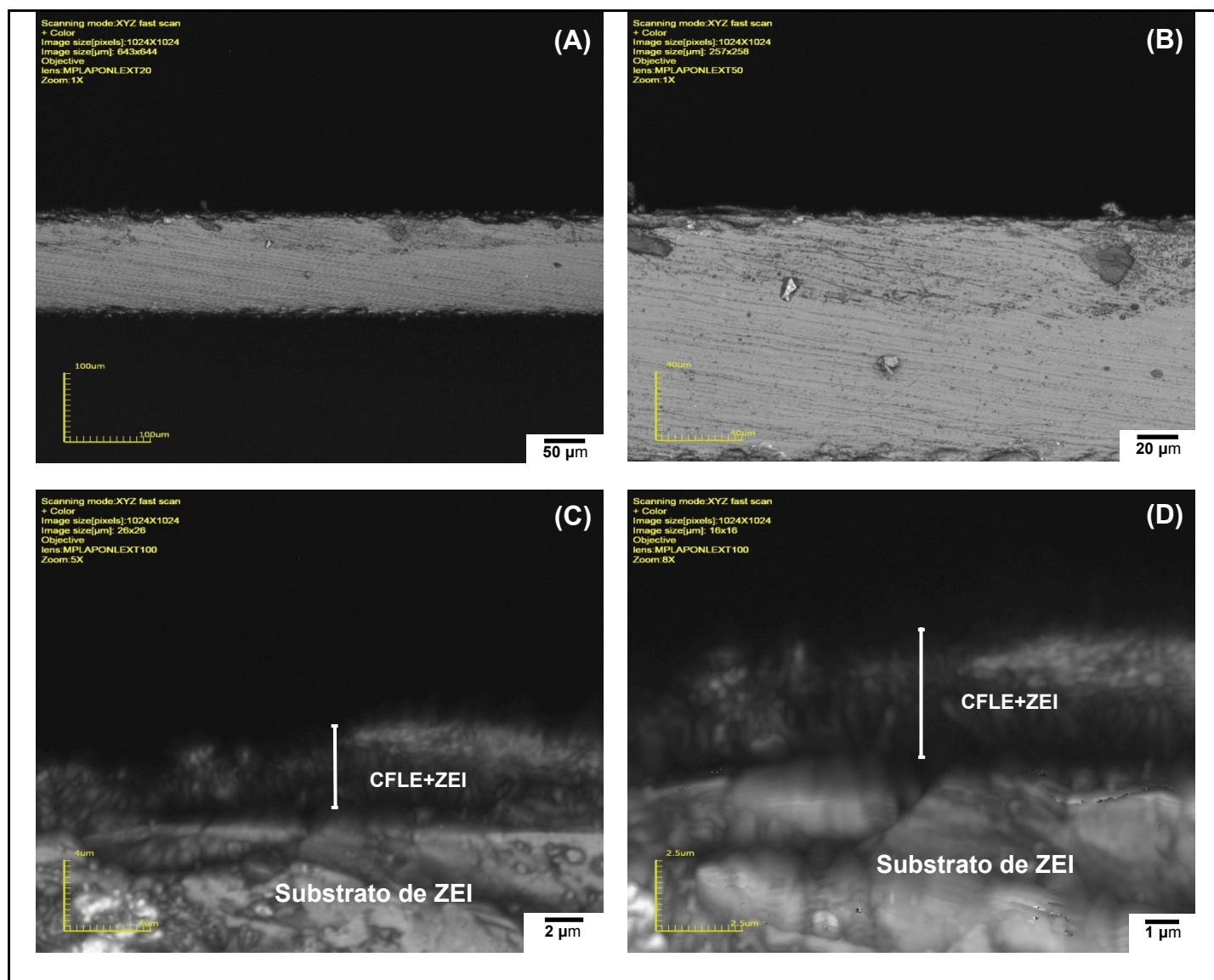


Figura 4.13 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme composto CFLE+ZEI depositado por 20 min a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com fluxo de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, tratado termicamente a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X.

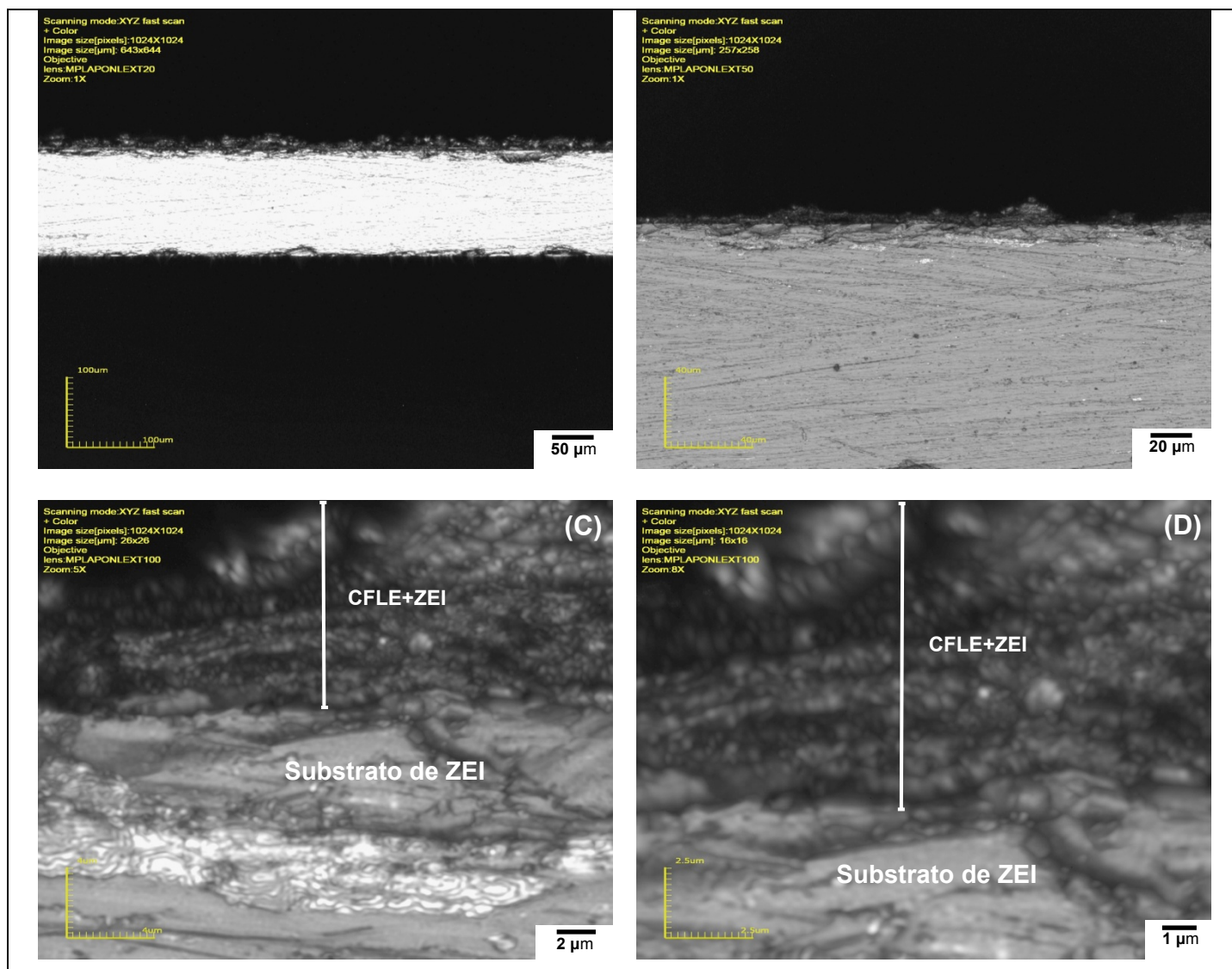


Figura 4.14 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme composto CFLE+ZEI depositado por 30 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X.

Os diferentes tempos de deposição foram adotados para investigação da consequência de diferentes espessuras destes tipos de filmes, e possíveis comportamentos quanto à associação da interface e aderência ao eletrólito de ZEI utilizado como substrato.

Podem-se perceber nas imagens marcas da etapa de preparação dos filmes para as microscopias, evidenciadas nos substratos de ZEI e em pequenos particulados provenientes do prévio lixamento, como comentado no item 3.2.3, uma

vez que o processo de preparação dos filmes para análise da morfologia se mostrou bastante desafiador, o que pode ter acarretado em uma preparação precária da amostra. Ratifica-se que não existe um método específico e otimizado para preparação de amostras de filmes obtidos por spray pirólise para análise microscópica.

A observação das micrografias obtidas possibilita afirmar que os filmes compósitos depositados aderiram bem ao substrato de ZEI, apresentando adequada interface entre os componentes, e os diferentes tempos de deposição adotados pareceram não interferir de forma significativa para a formação grãos com diferentes formas. As espessuras dos filmes compósitos analisados foram semelhantes às obtidas para filmes do catodo CFLE apresentados na figura 4.8 e na tabela 4.1, apresentando valores aproximadamente iguais a 4,0 e 9,0 μm para os filmes depositados por 20 e 30 minutos, respectivamente.

Através das micrografias das secções transversais é possível observar na estrutura dos filmes compósitos de CFLE+ZEI a formação de grãos pequenos, acarretando numa estrutura porosa, mais evidentes nas figuras 4.13-D, 4.14-C e 4.14-D, o que, segundo Hamedani et. al. (2008), se deve à elevada temperatura de deposição para o fluxo de deposição adotado, e que seria ainda mais pronunciada se o fluxo fosse aumentado. No entanto, a elevação da taxa de fluxo da solução a altas temperaturas iria causar a rápida deposição de um maior número de gotículas de aerossol, concordando com Marinha et. al. (2009).

Destaca-se, ainda, que a camada dos filmes compósitos depositada sobre o substrato de ZEI, nas condições de deposição e temperatura de tratamento térmico adotadas, é formada por crescimento e aglomeração homogêneos, o que confere estrutura de grãos uniformes com formas esféricas (figuras 4.13-D e 4.14-C), o que, como já citado, proporciona a formação de porosidade. Ressalta-se, porém, que não foi possível quantificar a porosidade dos filmes compósitos devido aos aumentos adotados.

Como esperado, o filme compósito apresentou menor quantidade de trincas por possuir valor de CET mais próximo do eletrólito de ZEI. Isto concorda com o fato de os filmes compósitos estudados possuírem ZEI em sua composição, na proporção 50-50 % em volume, minimizando o descasamento térmico entre

substrato e o filme. Esta consequência e os valores dos CETs dos filmes compósitos com a estequiometria utilizada nesta tese serão discutidos no item 4.5.

Apesar de ainda necessitar mais pesquisas e aperfeiçoamentos, este resultado mostra uma inovação desta tese ao viabilizar a confecção de filmes compósitos e potencial para confecção de filmes com gradiente de composição em concentração para filmes catódicos através da utilização da técnica de spray pirólise.

4.2.3 - Morfologia de filmes de CFLE com material compósito de transição depositados sobre ZEI

As morfologias da superfície de filmes catódicos de CFLE apresentando camada do material compósito CFLE+ZEI depositado entre o substrato de ZEI e o filme de CFLE puro foram analisadas por microscopia confocal. Os filmes foram depositados sobre substrato comercial de Zircônia Estabilizada com Ítria pelo sistema modificado de deposição. Como já discutido, este sistema de deposição modificado permite a inserção de camadas do compósito em diferentes quantidades e espessuras.

A figura 4.15 mostra as micrografias obtidas em diferentes aumentos da morfologia da superfície de filmes de CFLE com material compósito de transição depositado sobre substrato comercial de ZEI, após etapa de tratamento térmico. Os filmes estudados foram depositados durante 20 minutos, sendo o tempo de inserção da intercamada compósita a metade do tempo total de deposição, com temperatura de substrato igual a 400 °C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C por 4 h.

A adoção da camada funcional utilizando o compósito CFLE+ZEI visa analisar e comparar a morfologia de filmes que apresentem variação na composição, o que, segundo a literatura (Liu et. *al.*, 2007; Hildenbrand, 2010; Marinha et. *al.*, 2011; McCoppin et. *al.*, 2012) pode otimizar consideravelmente o desempenho do eletrodo catódico, como já discutido no capítulo 2.

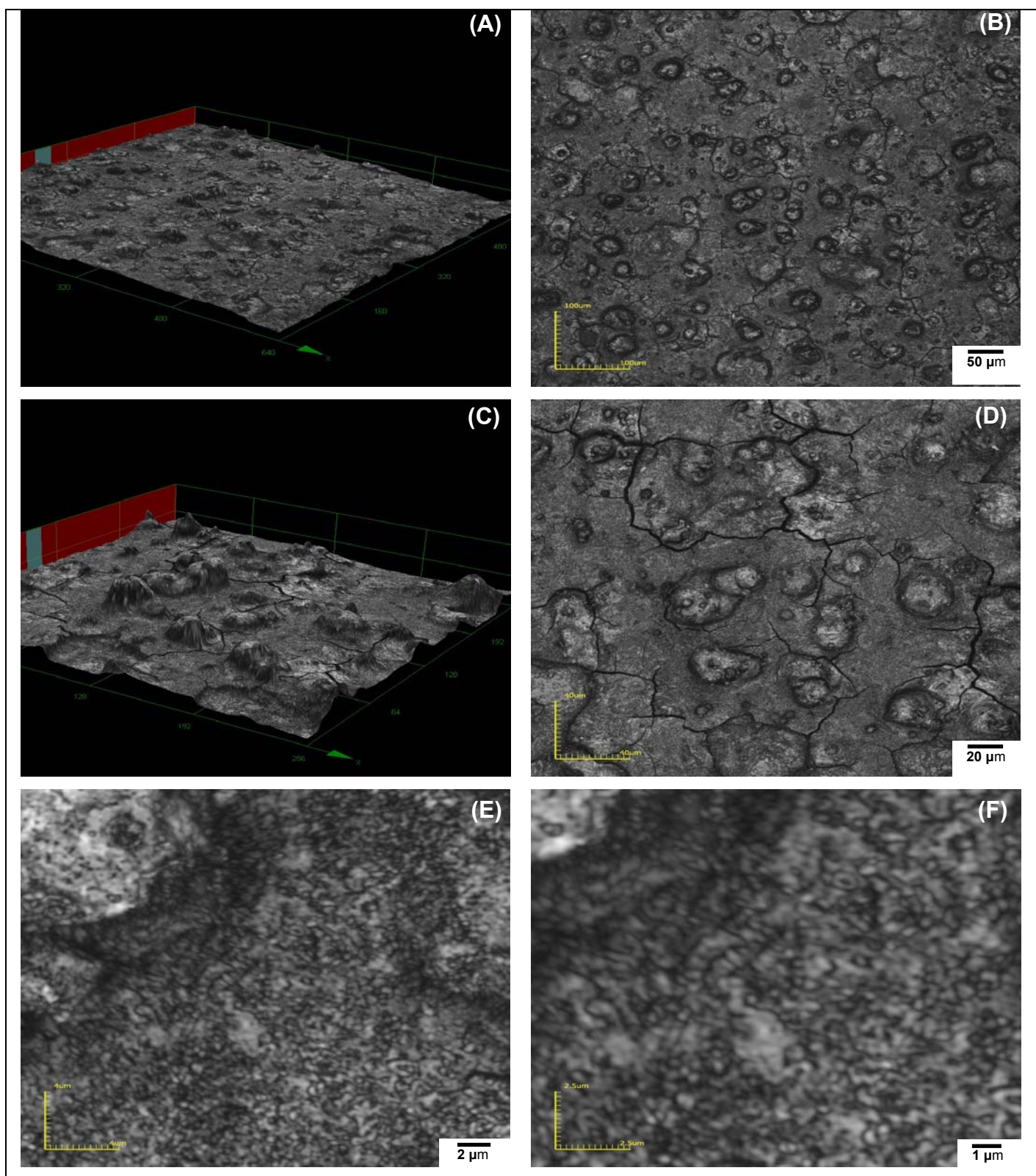


Figura 4.15 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE com material compósito de transição (A) 430X-3D, (B) 430X, (C) 1075X-3D, (D) 1075X, (E) 10682X, (F) 17091X.

As micrografias confirmam a presença de precipitados salinos nos filmes (figura 4.15-B) e superfície não homogênea (figura 4.15-C), provavelmente devidos ao processo de deposição, mas morfologia muito semelhante às encontradas para filmes compósitos, figura 4.10 apresentada no item 4.2.2, depositados sob mesmos parâmetros. É possível observar a presença de grãos pequenos na superfície dos filmes (figuras 4.15-E e 4.15-F), exibindo maior porosidade superficial. Porém, para os aumentos obtidos nas micrografias não foi possível avaliar a porosidade do filme estudado.

Foram obtidas, também, imagens por microscopia confocal da secção transversal para filmes de CFLE com a camada de transição de CFLE+ZEI em diferentes aumentos. Os filmes estudados foram depositados durante 20 e 30 minutos, com temperatura de substrato igual a 400 °C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C por 4 h. Os tempos de deposição da camada funcional corresponderam à metade do tempo total de obtenção dos filmes.

Assim como nos filmes compósitos isentos da camada funcional, analisados no tópico 4.2.2, os diferentes tempos de deposição visaram à investigação de diferentes espessuras na morfologia destes tipos de filmes. As figuras 4.16 e 4.17 apresentam as morfologias das secções transversais dos filmes de CFLE contendo material compósito de transição CFLE+ZEI, depositados durante 20 e 30 minutos, respectivamente, sobre substrato comercial de ZEI.

Os diferentes tempos de deposição adotados no estudo parecem não interferir consistentemente na morfologia, mas apenas nas espessuras dos filmes. As espessuras dos filmes catódicos contendo material compósito de transição apresentaram valores semelhantes aos filmes estudados nos itens 4.2.1 e 4.2.2, entre 5,0 e 9,0 µm para os filmes depositados por 20 e 30 minutos, respectivamente.

As espessuras das intercamadas compósitas representaram aproximadamente 40 % da espessura total dos filmes estudados, apesar do tempo de deposição dessa camada corresponder à metade do tempo total de deposição. Este fato pode estar relacionado à menor taxa de deposição inicial do filme devido a etapa de adsorção dos reagentes na superfície do substrato de ZEI.

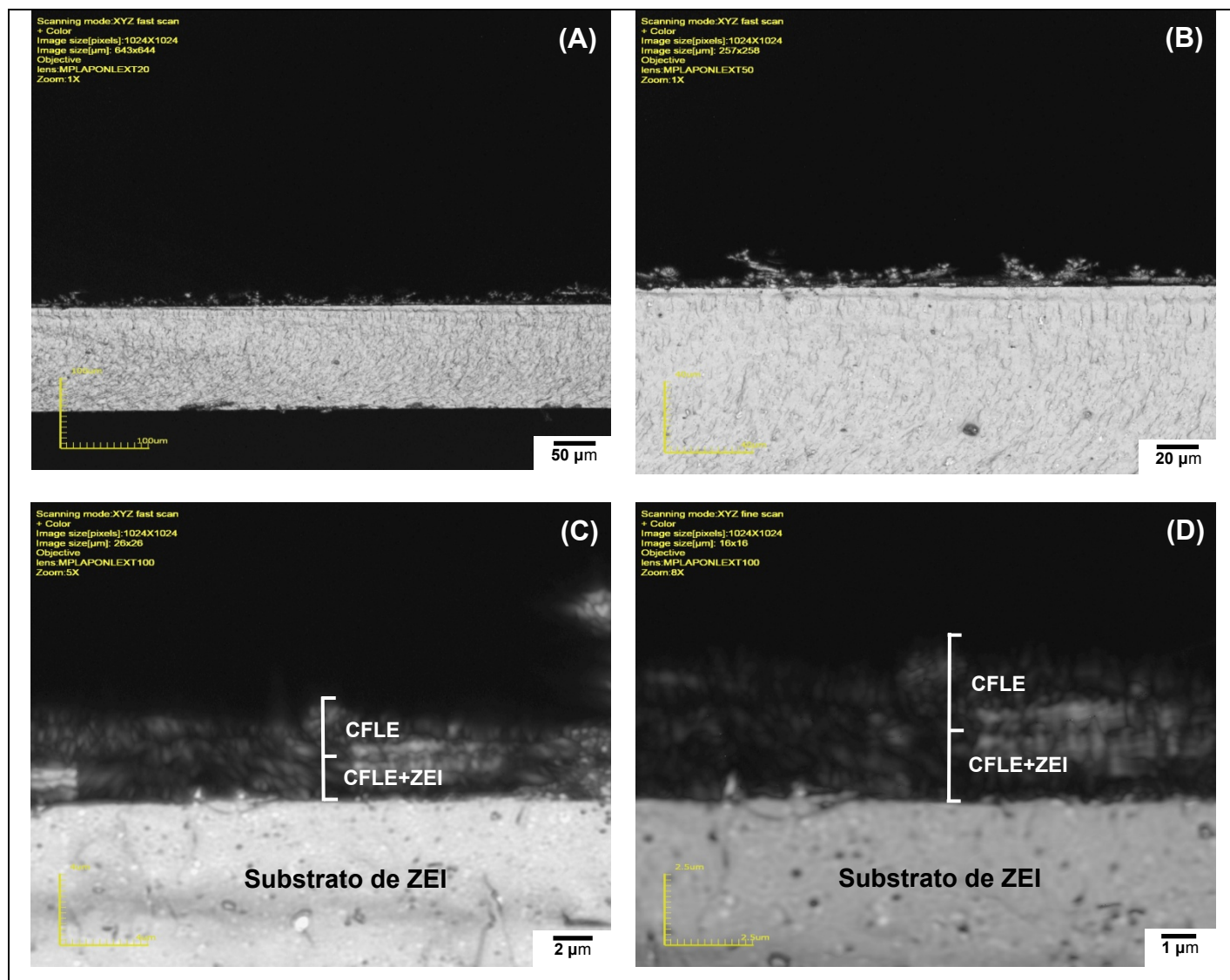


Figura 4.16 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme de CFLE com camada funcional do compósito CFLE+ZEI, depositado por 20 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X.

O tipo de microestrutura encontrada para os filmes estudados produz uma área de superfície muito maior, com partículas sólidas dispostas em uma estrutura altamente ramificada, semelhante a corais oceânicos, acordando Marinha et. al. (2012), e concordando com os resultados encontrados por Hamedani et. al. (2008), em pesquisa sobre gradiente interfacial para filmes catódicos.

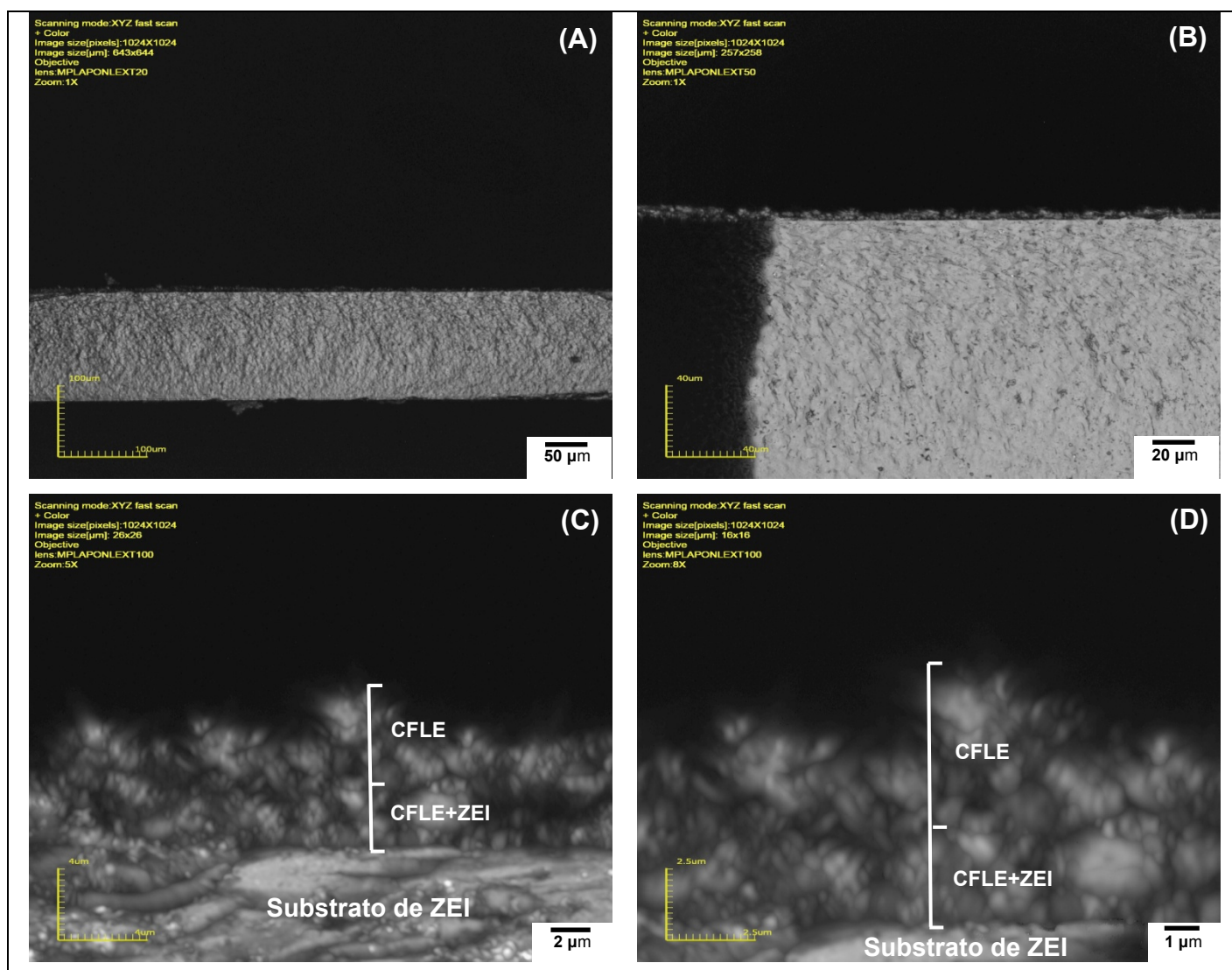


Figura 4.17 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da secção transversal de filme de CFLE com camada funcional do composto CFLE+ZEI, depositado por 30 min a 400 °C com fluxo de 2 mL.min⁻¹, tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 430X, (B) 1075X (C) 10682X e (D) 17091X.

Não foi possível encontrar um limite interfacial exato entre a intercamada de CFLE+ZEI e o catodo de CFLE, principalmente no filme obtido durante deposição de 30 min (figura 4.17-D). Este fato pode ser atribuído ao aumento adotado nas micrografias e à etapa de preparação das amostras para análises. Destaca-se que os filmes contendo a interface de CFLE+ZEI revelaram diferenças morfológicas com os filmes CFLE, apresentando o que Marinha et. al. (2012) chamaram de estrutura de coral, com base na estrutura externa dos filmes (figuras 4.16-B e 4.17-B). À

escala nanométrica, no entanto, uma morfologia similar é observada através das amostras, consistindo em partículas de tamanho homogêneo.

Com auxílio das micrografias é possível observar a adesão dos filmes ao substrato comercial de ZEI, o que pode facilitar as reações de transferência de carga e melhorar a combinação de interface entre o eletrólito utilizado e os filmes, melhorando o desempenho do catodo. Isto confirma qualitativamente a aderência do compósito CFLE+ZEI sobre a ZEI comercial, observada na seção anterior, e denota a viabilidade de obtenção de boa morfologia do catodo CFLE sobre a intercamada compósita, mais evidenciada nas figuras 4.16-C e 4.16-D, com a adoção da técnica de spray pirólise utilizando o sistema modificado de deposição, o que reflete numa importante inovação desta tese.

A figura 4.18 apresenta a morfologia de filme de CFLE contendo material compósito de transição CFLE+ZEI depositado por 20 minutos sobre substrato comercial de ZEI, com temperatura de substrato igual a 400 °C e fluxo da solução igual a 1 mL.min⁻¹, tratado termicamente a 800 °C por 4 h. O tempo de deposição da camada funcional correspondeu à metade do tempo total de obtenção do filme.

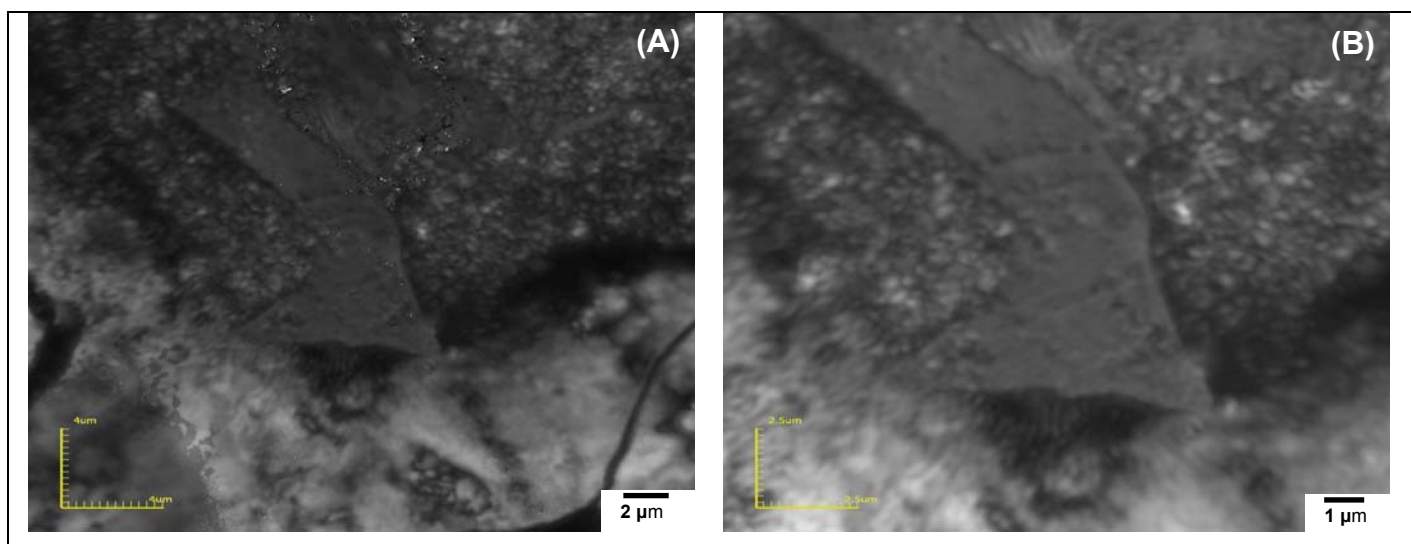


Figura 4.18 - Imagens por microscopia confocal da microestrutura da superfície de filme de CFLE com material compósito de transição, depositado por 20 min a 400 °C com fluxo de 1 mL.min⁻¹, tratado termicamente a 800 °C por 4 h: (A) 10682X, (B) 17091X.

Os filmes mostrados na figura 4.18 tiveram as propriedades elétricas avaliadas e serão discutidas na secção 4.4.3.

De forma geral, ao se comparar as morfologias de filmes catódicos contendo o compósito CFLE+ZEI, analisados na seção 4.2.2 e 4.2.3, pode-se concluir que a microestrutura dos filmes está intimamente ligada às condições de preparação, às condições de deposição e tratamento térmico dos mesmos. E, de uma forma geral, para as condições e parâmetros de deposição e temperatura de tratamento térmico adotadas, as análises dos filmes catódicos contendo camada de transição mostraram filmes bastante uniformes, com uma estrutura semicolumnar porosa sobre o eletrólito denso de ZEI.

4.3 - Caracterização Composicional

Foram realizadas análises para determinar a estequiometria real dos elementos constituintes em filmes de CFLE depositados sobre substrato comercial do eletrólito de ZEI, utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Os filmes foram depositados com temperatura de substrato igual 400 °C e fluxo da solução precursora de 2 mL.min⁻¹, e tratados termicamente em diferentes temperaturas. As porcentagens atômicas foram determinadas a fim de serem comparadas com as proporções dos cátions na solução precursora.

A estequiometria adotada na preparação da solução precursora segue a razão adotada nesta tese, ou seja, La:Sr:Co:Fe na relação 0,6:0,4:0,2:0,8, respectivamente. Ressalta-se que a estequiometria e, conseqüentemente, a regularidade da estrutura dos filmes de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio é muito sensível ao processo de preparação.

Os resultados obtidos permitiram a investigação da influência do tratamento térmico na composição dos filmes de CFLE, bem como se as estequiometrias encontradas nos filmes correspondem aos valores desejados teoricamente, considerando os limites de precisão do método empregado. O comportamento de diferentes filmes após tratamento térmico por 4 horas em temperaturas variáveis é apresentado na figura 4.19.

É possível observar que não houve significativa interferência da etapa de tratamento térmico na composição estequiométrica dos filmes de CFLE, o que nos leva a concluir que apenas a concentração da solução precursora, e não a variação da temperatura de tratamento térmico dentro da faixa analisada, tem significativa influência na estequiometria dos filmes catódicos obtidos. O resultado nos leva a concluir ainda que, para a faixa de temperatura de tratamento térmico adotada, pode já ter ocorrido a decomposição de possíveis resíduos de óxidos ou sais dos cátions componentes dos filmes analisados.

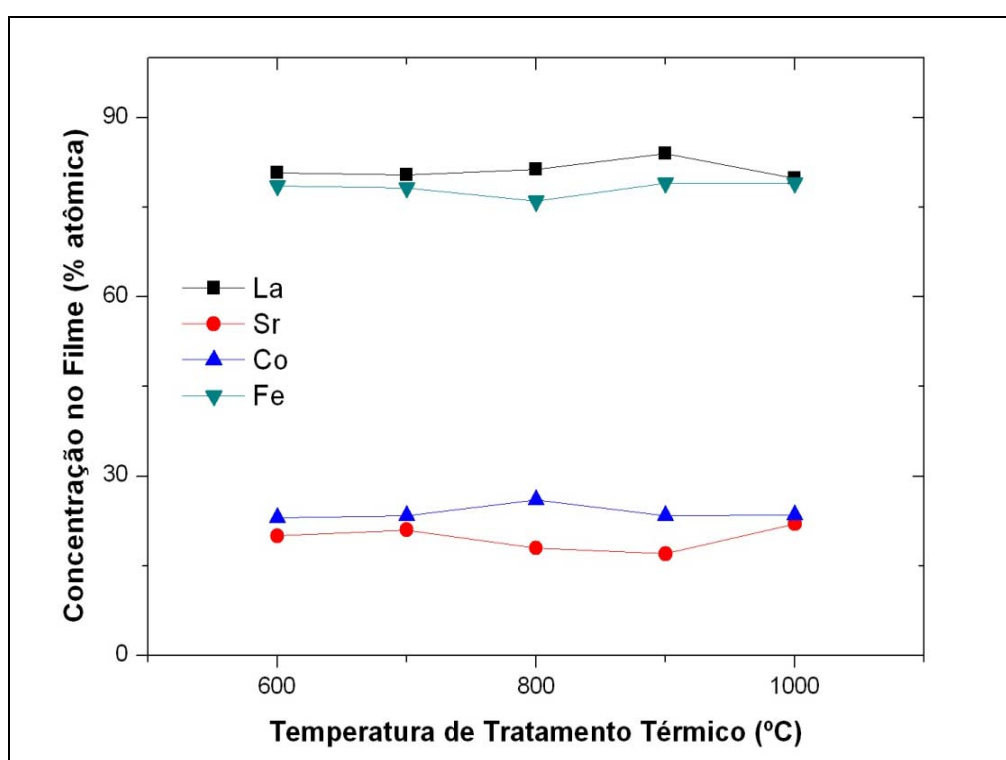


Figura 4.19 - Variação da concentração em porcentagem atômica dos elementos nos filmes de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ depositados sobre ZEI comercial em função da temperatura de tratamento térmico.

4.4 - Caracterização Elétrica

Foi estudado o comportamento elétrico de filmes de CFLE, de estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, depositados sobre substratos comerciais de ZEI-8% mol, e também filmes compósitos de ZEI+CFLE e filmes com camada compósita ZEI+CFLE/CFLE.

Os filmes catódicos de CFLE depositados sobre substratos de ZEI foram tratados em diferentes temperaturas, para efeito de análise de comparação. Todos os filmes compósitos foram tratados termicamente em atmosfera ambiente à temperatura de 800 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 3 °C.min⁻¹.

Salienta-se que todos os filmes estudados nessa análise também foram depositados com utilização do sistema modificado de deposição. Esses estudos permitiram a avaliação da condutividade elétrica e das energias de ativação do processo de condução dos filmes catódicos obtidos sob diferentes condições e morfologias.

4.4.1 - Caracterização elétrica de filmes de CFLE depositados sobre ZEI

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

A figura 4.20 apresenta as curvas da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para os filmes estudados. Como esperado, é possível observar que existe uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semicondutor.

Destaca-se que, para a faixa de temperatura de tratamento térmico analisada (600 - 1000 °C), as condutividades elétricas dos filmes apresentaram valores decrescentes com a elevação da temperatura. Esse comportamento pode estar relacionado a um fenômeno denominado por Beckel et. al. (2008) de “molhamento de estado sólido”, e que, em contraste com o comportamento de materiais granulares submetidos a tratamento térmico que está normalmente associado com a densificação da microestrutura, promove a formação de porosidade durante o tratamento de filmes de CFLE. Beckel et. al. (2008) relaciona essa porosidade principalmente ao filme, mas também ao material do substrato utilizado, ao processo de preparação e à geometria do filme.

Esse resultados corroboram observações da degradação do processo de condução com o aumento da temperatura de tratamento térmico anteriormente feitas em dissertação de mestrado (Guimarães, 2009), e consolida-se como um ponto de investigação necessária para utilização do catodo em estudo em pilhas PaCOS. Ressalta-se, porém, que o filme tratado à temperatura de 800 °C não manifestou esse comportamento apresentando condutividade elétrica mais elevada, o que corrobora com a adoção desta temperatura de tratamento térmico para os filmes compósitos analisados nesta tese, como pode ser verificado nas seções 4.4.2 e 4.4.3.

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

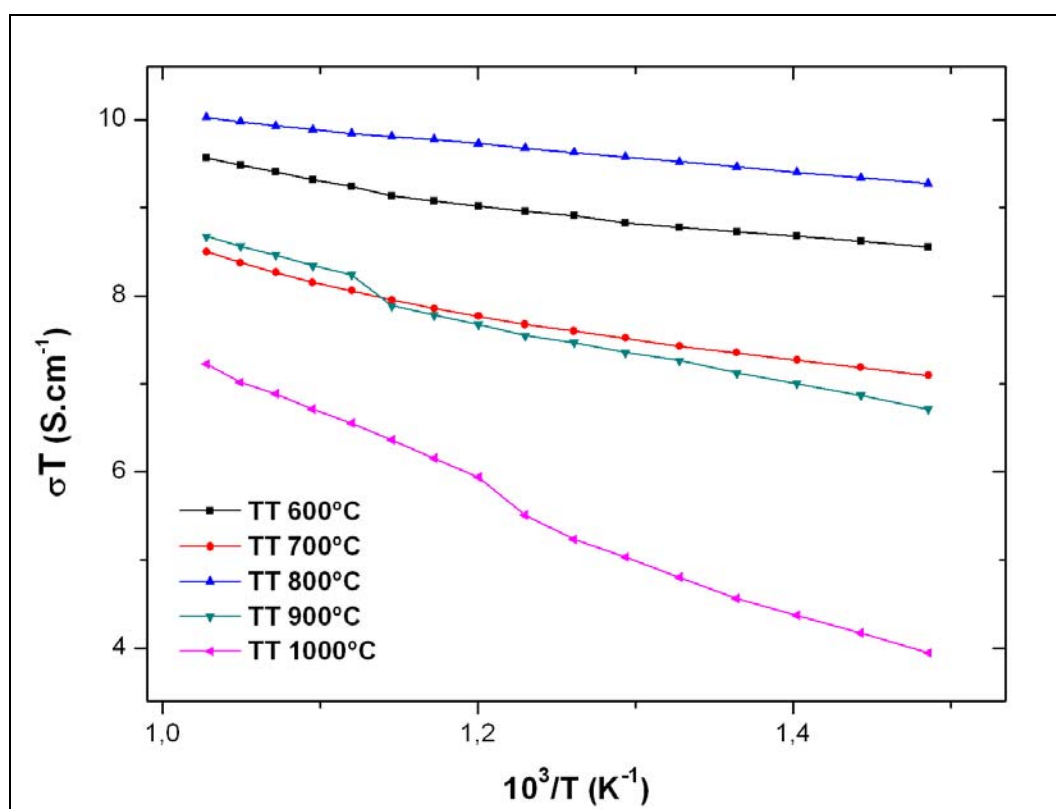


Figura 4.20 - Variação do produto σT em função da temperatura de medida para filmes de CFLE depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas.

A tabela 4.2 apresenta os valores da energia de ativação do processo de condução elétrica (E_a) para os filmes analisados. Vale lembrar que na estrutura da perovskita a energia de ativação do processo de condução depende do tipo de cátion que ocupa a posição A, além do grau de desordem estrutural, que é determinado pela razão entre os raios dos cátions A e B. A energia de ativação assume valor mínimo nas composições que têm maior ordenamento.

Os valores de energia de ativação obtidos são equivalentemente menores aos encontrados por Beckel et. al. (2007), e Dusastre e Kilner (1999), em estudo que analisaram a contribuição catódica para a energia de ativação em filmes de CFLE e filmes compósitos de CFLE/CDG, depositados por spray pirólise, 1,55 eV e 1,40 - 1,54 eV, respectivamente.

Ressalta-se que não foram encontrados trabalhos que pesquisassem em conjunto os efeitos para filmes de CFLE obtidos pela técnica de spray pirólise, e apresentassem valores do processo de condução elétrica e morfologia idealizados, mas apenas isoladamente.

É possível verificar que o filme tratado termicamente a 800 °C apresentou menor valor de energia de ativação, assim como maior condutividade elétrica para a faixa de temperatura analisada. Este resultado pode ser uma boa indicação da viabilidade de confecção de filmes catódicos de CFLE com boa condutividade elétrica em temperaturas intermediárias (TI) de operação da pilha PaCOS.

Esta contribuição pode prolongar a durabilidade dos componentes da pilha viabilizando sua utilização e reduzindo custos de fabricação, como discutido nos itens 1 e 2.1.

Foram, então, estimadas as condutividades elétricas dos filmes analisados à temperatura de 800 °C, por ser a temperatura intermediária de operação do sistema PaCOS-TI. Os filmes apresentaram condutividades relativamente próximas, levando-se em conta a precisão do sistema de medida e a considerável variação desta propriedade.

Tabela 4.2 - Energias de ativação de filmes de CFLE depositados a 400 °C sobre substratos comerciais de ZEI, tratados termicamente por 4 h em diferentes temperaturas.

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Temperatura de Substrato (°C)	Energia de ativação (Ea)	
		(eV)	(kJ/mol)
600	400	0,186	17,999
700		0,302	29,187
800		0,139	13,388
900		0,389	37,543
1000		0,616	59,406

A figura 4.21 mostra os valores da condutividade elétrica (σ) estimados a 800 °C para os filmes catódicos de CFLE estudados. O filme tratado termicamente a 800 °C apresentou valor mais elevado que os demais ($\approx 24 \text{ S.cm}^{-1}$), e também mais elevado que filme similar depositado sobre quartzo (Guimarães, 2009).

Os resultados encontrados nesta tese sugerem que o filme termicamente tratado a 800 °C é o mais indicado para aplicação como catodo em pilhas a combustível do tipo PaCOS-TI por apresentar maior condutividade elétrica em toda faixa de temperatura investigada, considerando a faixa de temperatura adotada e a precisão de análise. Ratifica-se, assim, o fato de a temperatura de 800 °C ter sido adotada como temperatura de tratamento térmico nas análises morfológicas dos filmes estudados, como visto na seção 4.2. Nessa análise, as espessuras de todos os filmes aqui estudados apresentaram valores entre 5 - 8 μm .

Salienta-se, para efeito de comparação, que são reportados valores de condutividade elétrica entre 2,85 e 6,00 S.cm^{-1} para filmes catódicos de manganita de lantânio dopada com estrôncio (MLE) obtidos por spray pirólise, determinados também na temperatura de medida de 800 °C (Gharbage et. al., 1995; Rabelo, 2009).

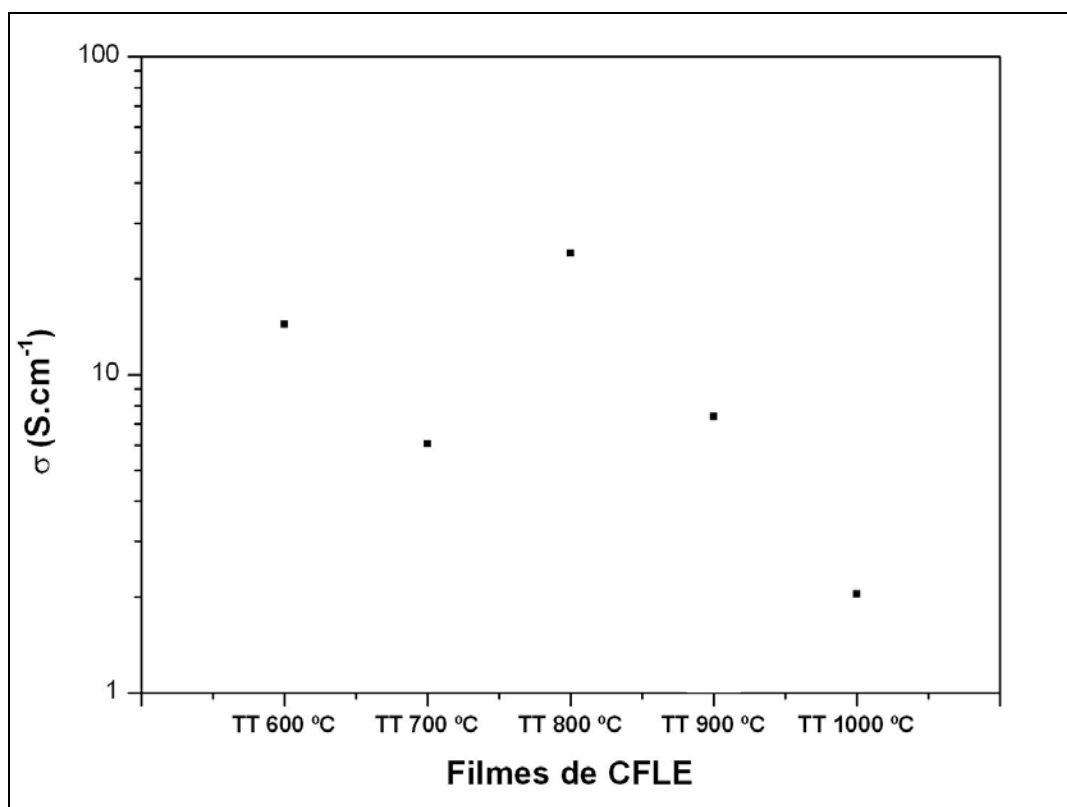


Figura 4.21 - Condutividade elétrica (σ) estimada a 800 °C para filmes de CFLE depositados em substrato de ZEI, tratados termicamente por 4 horas em diferentes temperaturas.

Ressalta-se, no entanto, que o comportamento elétrico dos filmes de CFLE depositados sobre o eletrólito de ZEI mostrou resultados satisfatórios quanto à condutividade elétrica, principalmente se comparado a filmes depositados sobre substratos de quartzo, que foi alvo de pesquisa em trabalho de dissertação de mestrado (Guimarães, 2009).

Para Li et. *al.* (2012) a condutividade de materiais com a estrutura perovskita apresentando a estequiometria adotada nesta tese ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) pode exceder o valor de 300 S.cm⁻¹ na forma de volume. Segundo este grupo, esta composição tem se mostrado atraente e alcançado melhores rendimentos devido ao elevado teor de Fe que diminui o coeficiente de expansão térmica (CET), se comparado às composições com baixos teores de Fe, atribuindo melhor correspondência com o CET mais baixo do eletrólito. Este fato será discutido na seção 4.5.

Como o processo de condução elétrica dos filmes de CFLE mostrou-se muito influenciado pela etapa de tratamento térmico, essa influência deve ser ainda estudada e trabalhada para que se consiga valores de condutividade elétrica mais elevados, viabilizando a aplicação dos filmes em pilhas PaCOS-TI, porém, nesta tese, atribui-se a temperatura de tratamento térmico igual a 800 °C como a que melhor atende aos valores de condutividade elétrica, associados à melhor morfologia e estrutura, atendendo às necessidades requeridas pela pilha, bem como estar na faixa de temperatura considerada intermediária de funcionamento da pilha.

De um modo geral, que os filmes de CFLE obtidos sobre substratos de zircônia estabilizada com ítria apresentaram valores de condutividade elétrica relativamente satisfatórios, e passíveis de comparação com filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes com intercamada compósita CFLE+ZEI/CFLE, que são discutidos nas seções 4.4.2 e 4.4.3.

4.4.2 - Caracterização elétrica de filmes compósitos de CFLE+ZEI sobre ZEI

Foram realizadas análises da condutividade elétrica de filmes compósitos de CFLE+ZEI, obtidos à temperatura de deposição de 400 °C. Para melhor estudo e efeito de comparação, diferentes condições de deposição foram utilizadas para os filmes compósitos. Os filmes estudados foram depositados sobre substratos de ZEI durante 20 e 30 min, com fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL.min⁻¹, tratados termicamente a 800 °C no intervalo de tempo de 4 h. Os filmes compósitos foram confeccionados no sistema modificado de deposição, com soluções de ZEI e CFLE acondicionadas em recipientes independentes.

A figura 4.22 apresenta a variação da condutividade elétrica para filmes compósitos CFLE+ZEI na proporção 50:50 % em volume, em função da temperatura de medida. Também para os filmes compósitos analisados observa-se uma elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida, indicando um comportamento característico para um material semicondutor.

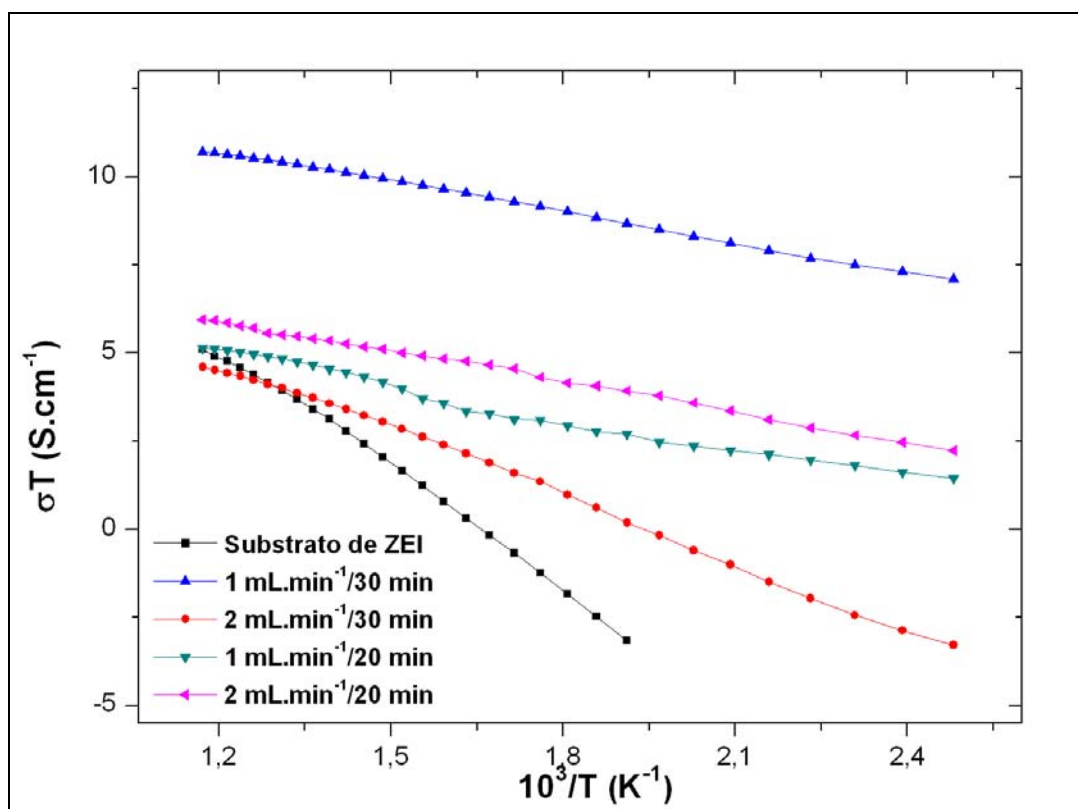


Figura 4.22 - Variação do produto σT em função da temperatura de medida para filmes compósitos CFLE+ZEI depositados em substratos de ZEI, tratados termicamente por 4 horas a 800 °C.

Os valores típicos das energias de ativação dos filmes compósitos analisados, nas condições de deposição relacionadas, são apresentados na tabela 4.3. Para efeito de comparação é apresentada também a energia de ativação obtida com base na curva de condutividade do eletrólito de ZEI.

Para Angoua et. al. (2011), em caracterização elétrica de filmes compósitos de CFLE+CDG depositados pela técnica de spray pirólise, ocorre a diminuição dos valores da energia de ativação com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Foi constatado por esse grupo que a resistividade decresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico, atingindo valor mínimo a 800 °C. Embora esta dependência não seja estudada nesta tese, essa temperatura de tratamento foi também adotada para os filmes compósitos de CFLE+ZEI analisados, considerando os resultados obtidos para filmes de CFLE.

Tabela 4.3 - Energias de ativação de filmes compósitos CFLE+ZEI depositados a 400 °C sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos e tempos, tratados termicamente por 4 horas a 800 °C.

Fluxo da solução (mL.min ⁻¹)	Tempo de Deposição (min)	Energia de ativação	
		(eV)	(kJ/mol)
Substrato de ZEI		0,978	94,333
1	30	0,248	23,938
2	30	0,542	52,287
1	20	0,199	19,206
2	20	0,244	23,563

A figura 4.23 apresenta os valores estimados para as condutividades elétricas dos filmes catódicos do compósito CFLE+ZEI à temperatura de 800 °C.

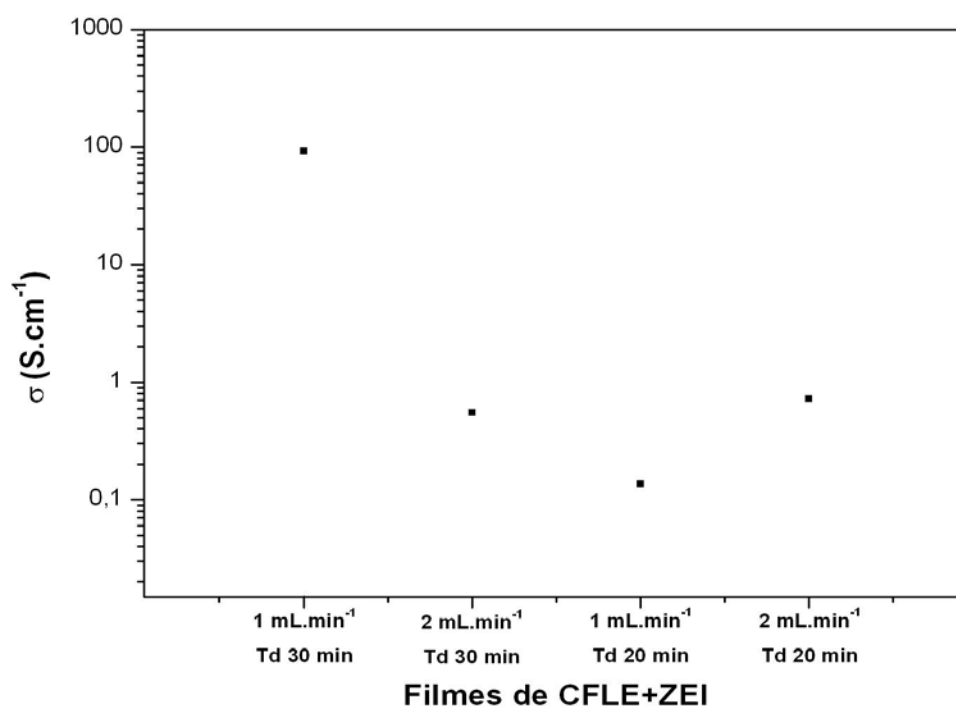


Figura 4.23 - Condutividade elétrica (σ) para filmes compósitos de CFLE+ZEI depositados sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos e tempos, tratados termicamente por 4 horas a 800 °C.

É possível perceber que o filme composto depositado por 30 min com fluxo da solução precursora igual a $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ mostrou valor de condutividade elétrica consideravelmente maior entre os filmes até agora estudados, igual a $91,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Este fato pode estar relacionado às condições de deposição e à contribuição do composto, que promove para este tipo de filme a formação de grãos pequenos e homogêneos e uma estrutura porosa, como discutido na seção 4.2.2.

4.4.3 - Caracterização elétrica de filmes de CFLE com material composto de transição sobre ZEI

A condutividade elétrica de filmes catódicos apresentando uma camada intermediária do composto CFLE+ZEI entre o catodo de CFLE e o substrato comercial de ZEI foi estudada. Diferentes filmes foram obtidos à temperatura de deposição de 400°C durante 20 min, com fluxo da solução precursora de 1 e $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, e tratados termicamente a 800°C no intervalo de tempo de 4 h.

Todos os filmes estudados foram obtidos no sistema modificado de deposição, incluindo os filmes de dupla camada, com soluções de ZEI e CFLE colocadas em recipientes independentes, o que permitiu que a camada do composto CFLE+ZEI fosse confeccionada no momento da deposição. Os diferentes fluxos de deposição foram adotados nas amostras para possível comparação dos resultados de condutividade elétrica dos filmes contendo a camada funcional do composto CFLE+ZEI, fato ainda não devidamente estudado em filmes obtidos pelo uso da técnica de spray pirólise.

As curvas médias para a variação da condutividade elétrica com a temperatura para os filmes contendo a intercamada composta são apresentadas na figura 4.24. Também para efeito de comparação é apresentada a curva de condutividade do eletrólito de ZEI utilizado como substrato.

Pode ser observado comportamento característico de material semicondutor para os filmes analisados, com elevação contínua dos valores da condutividade elétrica com a temperatura de medida. Foi evidenciada superior condutividade elétrica do filme com material composto de transição obtidos com menor fluxo de solução. Este fato está de acordo com o resultado encontrado para o filme composto obtido sob mesmos parâmetros discutido na seção 4.4.2.

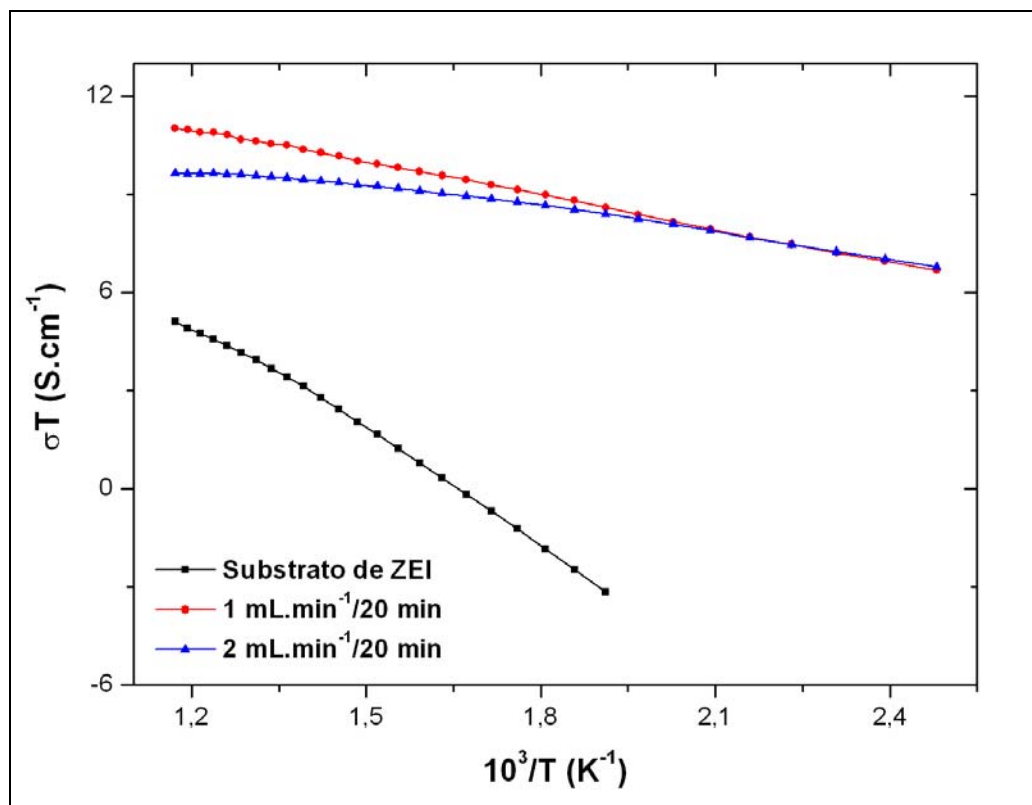


Figura 4.24 - Variação do produto σT em função da temperatura de medida para filmes de CFLE com camada gradual de CFLE+ZEI, depositados sobre substratos de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas.

A tabela 4.4 relaciona os valores típicos das energias de ativação (E_a) do processo de condução elétrica para os filmes com material compósito de transição (CFLE+ZEI/CFLE), sob condições de deposição relacionadas, obtidos com base nas curvas de condutividade apresentadas na figura 4.24. Para comparação é apresentada também a energia de ativação obtida com base na curva de condutividade do eletrólito de ZEI.

Destaca-se que valores ligeiramente inferiores de energias de ativação do processo de condução elétrica foram obtidos, se comparados com os filmes compósitos de CFLE+ZEI analisados no item 4.4.2. Para se reduzir ainda mais as energias de ativação dos filmes na faixa de temperatura estudada seria necessário, por exemplo, aumentar o tamanho dos cristalitos discutido na seção 4.1.3.1, aumentando o fluxo da solução precursora durante a deposição. Porém, isso poderia elevar a ocorrência de trincas nos filmes, uma vez que uma grande quantidade de

gotículas chegaria ao mesmo tempo no substrato não permitindo a suficiente decomposição dos óxidos em sua superfície.

Para McCoppin et. al. (2012), a elevação da condutividade de uma pilha pode estar associada ao aumento da condutividade do eletrólito de ZEI com o aumento da temperatura. Isto sugere e justifica que a adição de uma camada funcional compósita pode elevar a condutividade durante a operação em temperaturas intermediárias.

Tabela 4.4 - Energias de ativação de filmes de CFLE com camada com o material compósito de transição CFLE+ZEI, depositados por 20 min sobre substrato de ZEI com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas.

Fluxo da solução (mL.min ⁻¹)	Energia de ativação	
	(eV)	(kJ/mol)
Substrato de ZEI	0,978	94,333
1 mL.min ⁻¹ /20 min	0,301	29,025
2 mL.min ⁻¹ /20 min	0,201	19,362

A figura 4.25 apresenta os valores extrapolados para a condutividade dos filmes com a camada funcional de CFLE+ZEI calculadas à temperatura de 800 °C. Observa-se que enquanto os valores das energias de ativação dos filmes com material compósito de transição (CFLE+ZEI/CFLE) mostraram-se apenas ligeiramente menores, o mais importante, os valores de condutividade elétrica foram consideravelmente superiores aos filmes compósitos de CFLE+ZEI discutidos no item 4.4.2, bem como dos filmes catódicos de CFLE discutidos no item 4.4.1, na temperatura de medida.

Foi possível verificar condutividade elétrica igual a 155 S.cm⁻¹ em amostra do filme com o material compósito de transição, valor superior a 112 S.cm⁻¹ encontrado por Li et. al. (2012) para filmes compósitos de CFLE+CDG, também na relação 50:50 %vol, estimado à mesma temperatura de 800 °C.

Este resultado mostra-se importante na busca pela otimização do processo de condutividade elétrica, pois pode nortear futuras pesquisas sobre filmes com sistema de bicamada contendo camada de transição.

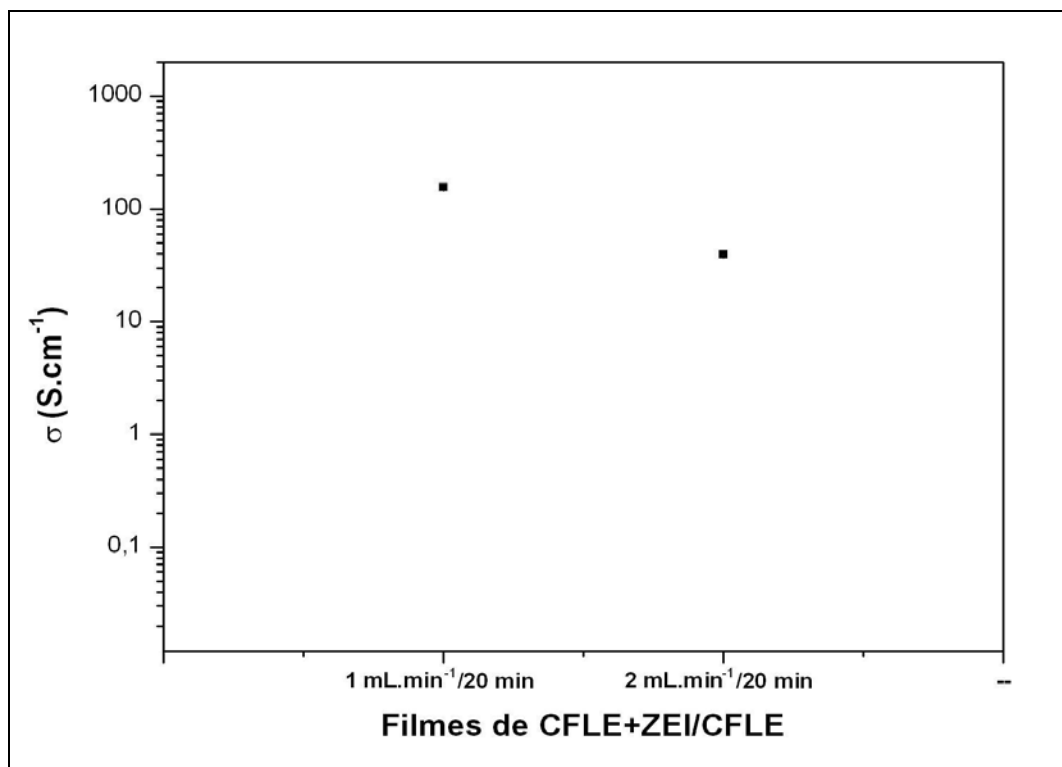


Figura 4.25 - Condutividade elétrica (σ) para filmes de CFLE com camada gradual de CFLE+ZEI, depositados sobre substrato de ZEI comercial com diferentes fluxos, tratados termicamente a 800 °C durante 4 horas.

Com base nas análises realizadas, conclui-se que filmes catódicos com camada intermediária de CFLE+ZEI apresentaram condutividade elétrica superior aos filmes de CFLE e filmes compósitos, para a faixa de temperatura de medida adotada. Respectivamente, 155, 91,6 e 24 S.cm^{-1} . Isto pode estar associado aos tamanhos de cristalitos e à microestrutura dos filmes. De forma geral, os valores de energia de ativação dos filmes com bicamada são menores que os demais.

Assim, filmes com material compósito de transição entre o catodo de CFLE e o eletrólito de ZEI mostram-se mais indicados para aplicação como catodo em pilhas a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS) por apresentar mais elevada

condutividade elétrica em toda faixa de temperatura investigada, com adoção da temperatura de tratamento térmico de 800 °C.

4.5 - Caracterização Fototérmica

As propriedades térmicas e o comportamento de materiais catódicos a altas temperaturas é um fator preponderante no processo de sintetização de pilhas do tipo PaCOS. É importante destacar que até ser estudado por nosso grupo de pesquisa em parceria com o LCFIS/CCT/UENF, não havia informações sobre as propriedades térmicas de sistemas de duas camadas de filmes de CFLE depositados sobre eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/8\text{ZEI}$).

De modo a preencher esta falta de informação e contribuir com uma importante inovação, esta tese utilizou a técnica de espectroscopia fotoacústica, uma análise sob iluminação de luz contínua, como ferramenta para investigar as propriedades fototérmicas de filmes de CFLE e de filmes compósitos CFLE+ZEI. Este estudo viabiliza o uso dessa técnica para este fim e abre novas possibilidades para caracterizar sistemas de duas camadas filme/substrato, com geometria similar a de interfaces eletrólito/eletrodo de PaCOS.

Foram investigadas a difusividade térmica (α), a condutividade térmica (k), e o coeficiente de expansão térmica (α_T) de filmes de CFLE depositados em sistema tradicional de spray-pirólise e de filmes de CFLE e CFLE+ZEI (50%+50%) obtidos com uso do sistema modificado de deposição, que serão destacados nos itens 4.5.1 e 4.5.2, respectivamente. Estes estudos estão destacados nos periódicos *Thin Solid Films* (Mota, et. al., 2010) e *Applied Physics Letters* (Guimarães, et. al., 2013).

De uma forma geral, a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica mostraram-se dependentes da espessura da amostra, indicando a existência de um limiar de espessura para além do qual a contribuição do filme para o coeficiente de expansão térmica efetiva torna-se relevante.

Inicialmente foram analisadas meias células contendo o filme de CFLE sobre o substrato de ZEI comercial em função da espessura dos filmes. Os filmes foram depositados em um sistema convencional de deposição por spray pirólise à temperatura de substrato de 400 °C e tratados termicamente a 800 °C sob atmosfera ambiente. As deposições foram feitas em diferentes tempos (10, 20, 30 e 40

minutos) para originarem filmes com espessuras distintas. As espessuras dos filmes analisados, medidas em microscópio eletrônico de varredura (*Shimadzu* modelo SSX-550), variaram entre 1,73 e 14,7 μm .

Posteriormente foram estudados os filmes catódicos compósitos de CFLE+ZEI e filmes puros de CFLE, também depositados pela técnica de spray pirólise sobre substrato comercial de ZEI (150 μm) com utilização do sistema modificado de deposição, em função da relação entre as espessuras dos constituintes. Os filmes foram depositados a 400 °C com fluxo de 2,0 mL/min, com tempos de 10, 15, 20 e 30 minutos. As amostras foram tratadas termicamente em atmosfera ambiente a 800 °C durante 4 h. As espessuras dos filmes, medidas em um microscópio confocal (*Olympus* modelo OLS4000), variaram entre 3,98 e 13,27 μm .

4.5.1 - Análise de meia célula ZEI/CFLE obtida em sistema tradicional de deposição por spray-pirólise

As meias células de ZEI/CFLE foram obtidas com uso da técnica de spray pirólise à temperatura de 400 °C e fluxo de 2 mL.min⁻¹ em diferentes intervalos de tempo (10 - 40 minutos). Os filmes foram tratados termicamente a 800 °C durante 1 hora com taxa de aquecimento e resfriamento de 3 °C.min⁻¹ em atmosfera ambiente, após etapa de pré-tratamento por 500 °C durante 20 minutos. O substrato eletrólito de ZEI comercial foi analisado inicialmente para comparações e avaliações do sistema ZEI/CFLE, e possíveis conclusões a respeito dos filmes catódicos.

A configuração da célula fotoacústica aberta (CFA) mostrou-se muito sensível à absorção da radiação da amostra de superfície. Como o substrato de ZEI pareceu ser transparente para o raio laser (o que não aconteceu com os filmes), foi necessário tomar cuidado para evitar que a luz de aquecimento atingisse a câmara fotoacústica. Um comportamento exponencial foi observado para a amostra de ZEI em uma escala logarítmica, em uma faixa de frequência entre 100 Hz e 150 Hz, como pode ser visto na figura 4.26-a.

O ajuste indica a difusão térmica como principal contribuição para a geração do sinal fotoacústico, caracterizado por um comportamento exponencial típico. Através do ajuste dos dados experimentais de amplitude em função da raiz

quadrada da frequência, a difusividade térmica da amostra (α) pode ser encontrada a partir do coeficiente b no argumento da exponencial em escala semilogarítmica, como evidenciado na figura 4.26-b.

As linhas retas sobrepostas nas figuras representam o melhor ajuste teórico na região da mesma frequência. As curvas de regressão linear ($Y = a + b \cdot x$) apresentaram grandes padrões de linearidade, ou seja, os coeficientes de correlação se mostraram próximos da unidade ($R = -0,9983 \pm 0,0158$ e $R = -0,99845 \pm 0,01512$) em ambas as análises. Desta forma, a difusividade térmica do eletrólito de ZEI obtida das curvas de ajuste foi de $(6,6 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

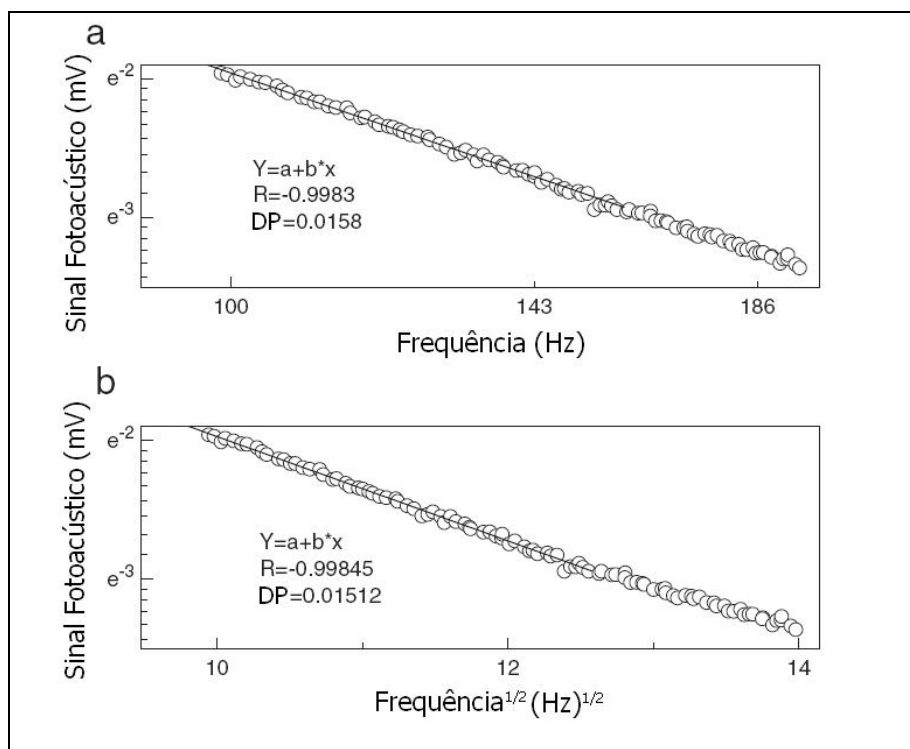


Figura 4.26 - (a) Amplitude fotoacústica em função da frequência de modulação; (b) Amplitude fotoacústica em função da raiz quadrada da frequência (Mota, et. *al.*, 2010).

É importante ressaltar que ao realizar os experimentos de CFA deve-se procurar uma faixa de frequência que corresponde a um dos casos particulares bem estabelecidas pela teoria fotoacústica, como em Vargas e Miranda (1988). Salienta-

se que a região de frequência de obtenção do melhor ajuste pode variar dependendo das características da amostra.

As figuras 4.27 e 4.28 mostram as curvas dos valores do aumento e diminuição da temperatura em função do tempo para o substrato de ZEI e para a meia célula CFLE/ZEI quando expostos à iluminação contínua, respectivamente. Os símbolos abertos representam os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas referem-se às melhores curvas de ajuste de acordo com as equações (3.3) e (3.4), respectivamente.

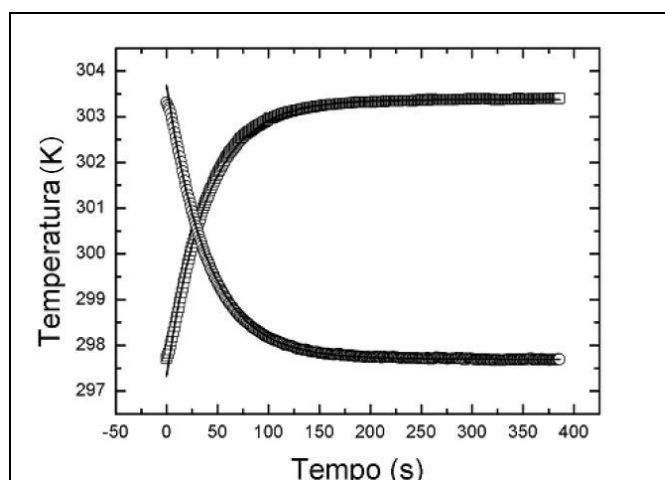


Figura 4.27 - Diagrama da temperatura em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) do substrato comercial de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) (Mota, et. *al.*, 2010).

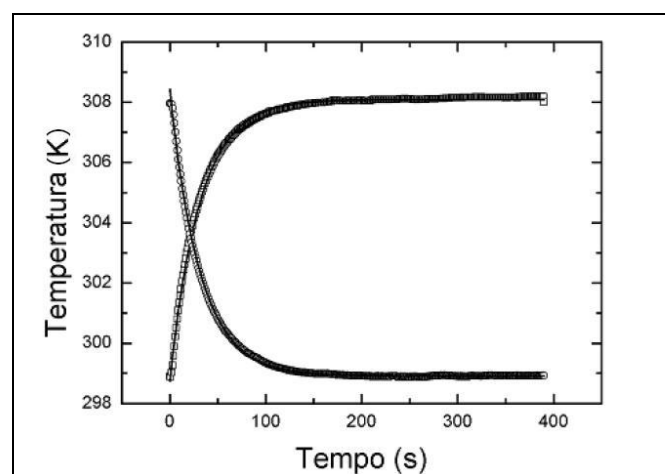


Figura 4.28 - Diagrama da temperatura em função do tempo para determinação da capacidade térmica específica (ρc) da meia célula CFLE/ZEI (Mota, et. *al.*, 2010).

O valor da capacidade térmica específica determinado para o substrato de ZEI foi $\rho c = 3,36 \times 10^6 \text{ JK}^{-1}\text{m}^{-3}$, e para meia célula CFLE/ZEI, $\rho c = 2,55 \times 10^6 \text{ JK}^{-1}\text{m}^{-3}$. As medidas foram feitas da mesma forma para garantir uma padronização.

A análise dos diagramas apresentados nas figuras 4.27 e 4.28 permite concluir que o filme de cobaltita férrica de lantânio dopado com estrôncio (CFLE) é sensível às variações de temperatura e responde termicamente a quantidades de energia na forma de calor. A diminuição do valor da capacidade térmica específica efetiva do conjunto CFLE/ZEI em comparação com o eletrólito de zircônia comercial deve ser ainda fonte de investigação. Ressalta-se que não são encontradas na literatura informações sobre medidas de capacidade térmica específica para esses materiais, o que abre novas perspectivas para futuras pesquisas.

Para todas as amostras analisadas as amplitudes dos sinais fotoacústicos em função da frequência de modulação variaram aproximadamente com f^{-1} entre 70 Hz e 100 Hz. Este fato é evidenciado na figura 4.29.

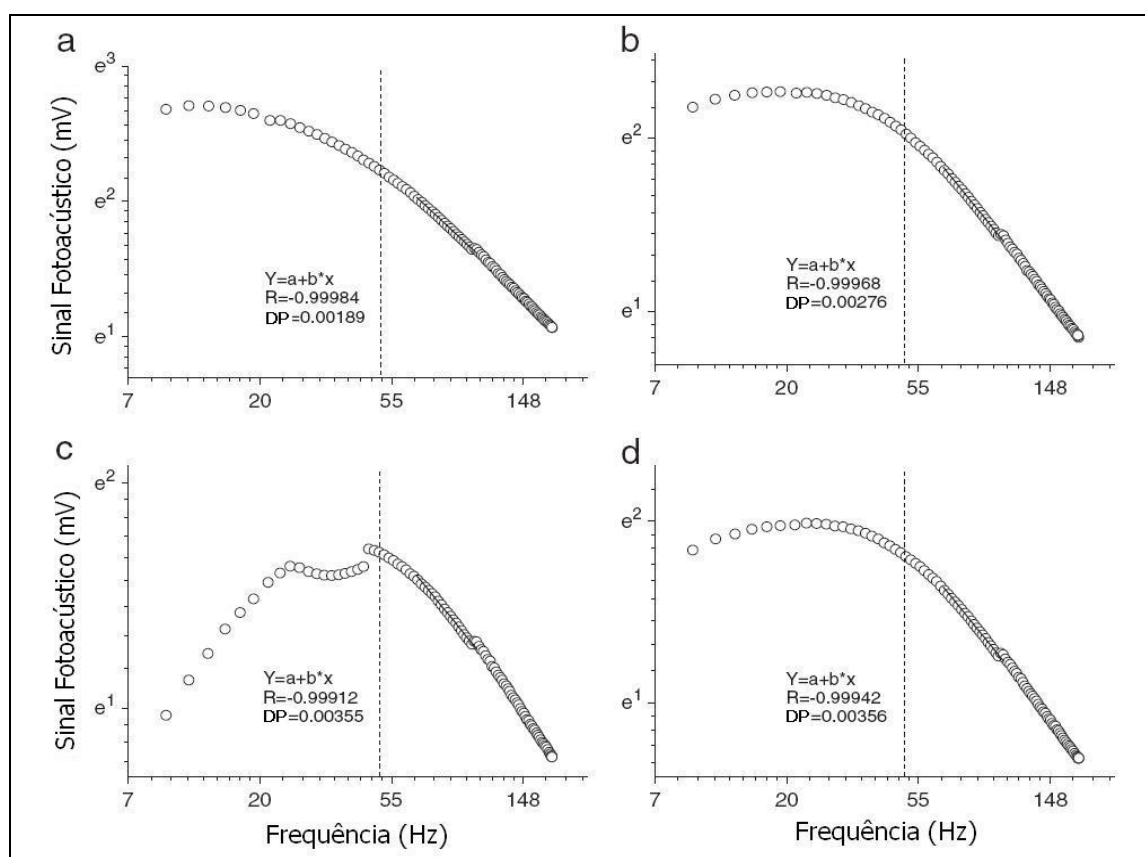


Figura 4.29 - Sinal fotoacústico em função da frequência para filmes com diferentes espessuras: (a) 1,73 μm , (b) 3,06 μm , (c) 9,44 μm e (d) 14,7 μm (Mota, et. al., 2010).

Para a região de frequência adotada, foi também realizado um ajuste de regressão linear para mostrar a linearidade das medições. Isto pode ser demonstrado no fato de que os grandes valores de R foram obtidos a partir desses ajustes para todas as amostras, seguido por seus desvios padrão. Por outro lado, para frequências mais baixas (abaixo de 50 Hz), percebe-se um comportamento semelhante à saturação devido a resposta não linear da frequência.

O fato de o sinal fotoacústico exibir aproximadamente uma dependência com o inverso da frequência (f^{-1}) em vez de um comportamento exponencial indica uma contribuição termoelástica para a geração do sinal, mostrando que essa contribuição é o principal mecanismo responsável pela geração do sinal acústico. A dilatação térmica leva à mesma dependência da frequência (f^{-1}) para a amplitude do sinal. No entanto, o mecanismo de dilatação térmica produz um sinal cuja fase é independente da frequência de modulação e igual a -90° , uma característica não observada nas medições realizadas.

Assim, conclui-se que, de fato, o comportamento termoelástico é o mecanismo dominante. A base para a confirmação é mostrada na figura 4.30, em que os melhores ajustes para as fases são descritas como função da frequência de modulação em função das espessuras dos filmes de CFLE, de acordo com a equação 3.5, permitindo que α e α_T sejam ajustados.

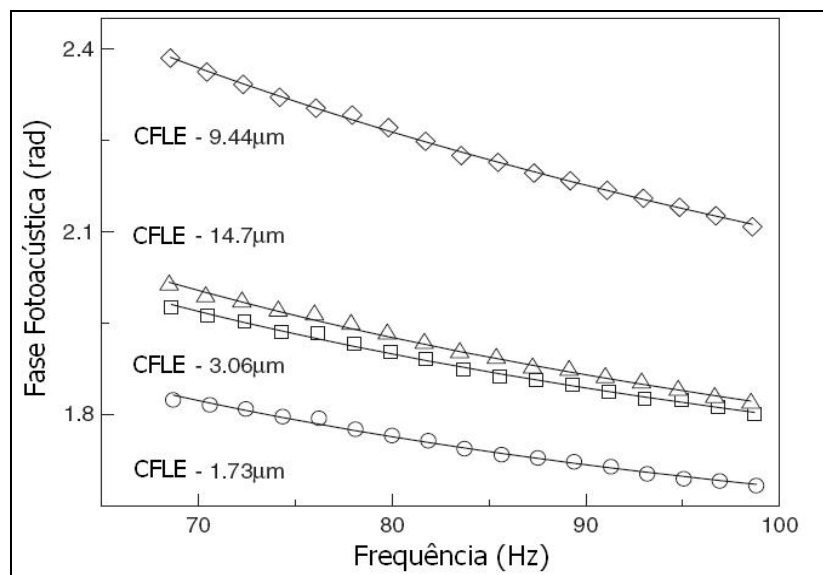


Figura 4.30 - Diagrama da fase fotoacústica em função da frequência de modulação para filmes de CFLE com diferentes espessuras: 1,73 μm (círculos), 3,06 μm (quadrados), 9,44 μm (losangos) e 14,7 μm (triângulos) (Mota, et. al., 2010).

As curvas sólidas mostradas na figura 4.30 correspondem aos melhores ajustes de acordo com a equação 3.5.

As figuras 4.31-a e 4.31-b ilustram as difusividades térmicas dos filmes catódicos de CFLE e os respectivos coeficientes de expansão térmica em função da espessura. Almond et. *al.* (1985) indicaram que a relação entre a difusividade e o CET depende da espessura do material, principalmente na escala micrométrica, uma vez que os livre caminhos médios dos portadores podem ser comparados à sua espessura. Percebe-se que as figuras 4.31-a e 4.31-b apresentam perfis semelhantes, sugerindo uma dependência experimental não linear com a espessura para a difusividade térmica α e o coeficiente de expansão térmica α_T .

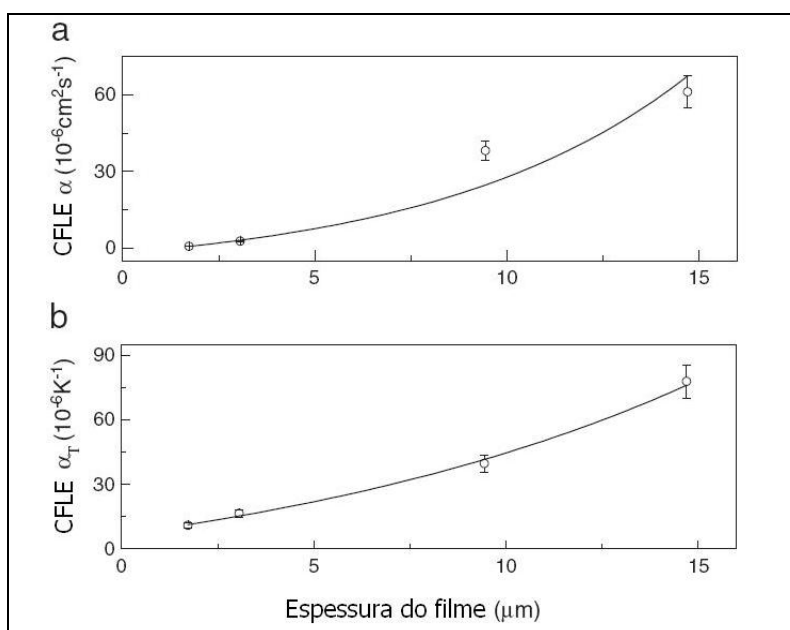


Figura 4.31 - (a) Difusividade térmica (α) de filmes de CFLE em função da espessura; (b) Coeficiente de expansão térmica (α_T) de filmes de CFLE em função da espessura (Mota, et. *al.*, 2010).

Recentemente, foi obtido em pesquisa (Tietz et. *al.*, 2006), um melhor desempenho da condutividade iônica e eletrônica e maior superfície de troca do oxigênio para filmes de CFLE com a estequiometria utilizada nesta tese ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), em comparação com filmes do mesmo catodo com outra estequiometria ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), devido a um teor mais elevado de Sr. Porém, como discutido na seção 2.6, segundo Tietz et. *al.* (2006) e Mai et. *al.*

(2005), uma maior quantidade de Sr resulta em um α_T elevado devido a altas concentrações de vacâncias de oxigênio e buracos eletrônicos.

A Tabela 4.5 resume as propriedades térmicas efetivas em função da espessura do filme de CFLE. Como esperado, os valores ρc não mostraram variações significativas, variando de $\sim 2,7 \times 10^6$ a $\sim 3,2 \times 10^6 \text{ Jm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os compostos têm capacidades térmicas quase idênticas. Além disso, a difusividade térmica efetiva obtida, de acordo com a equação 3.7, apresentou um perfil não linear, em função da espessura do filme, aumentando de $0,47 \times 10^{-7}$ até $9,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para tempos de deposição entre de 10 e 30 min, e apresentando deterioração para maiores tempos de deposição. Este efeito foi atribuído ao fenômeno de descolamento do filme em algumas pequenas áreas da amostra observado posteriormente.

Utilizando a equação 3.6, a condutividade térmica efetiva k dos filmes foi avaliada e os resultados apresentaram comportamento semelhante ao da difusividade térmica efetiva. O coeficiente de expansão térmica efetivo obtido a partir da equação 3.8 exibiu comportamento não linear em função da espessura do filme.

Tabela 4.5 - Propriedades térmicas em função do tempo de deposição e espessura do filme de CFLE.

Tempo de Deposição	Espessura do Filme	Capacidade Térmica Específica	Difusividade Térmica	Coeficiente Expansão Térmica	Condutividade Térmica
(min)	(10^{-6} m)	($10^6 \text{ JK}^{-1}\text{m}^{-3}$)	($10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	(10^{-6} K^{-1})	($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
10	1,73	2,7	0,47	10,37	0,127
20	3,06	3,19	1,65	10,43	0,526
30	9,44	2,75	9,26	13,45	2,546
40	14,7	2,8	4,66	22,72	1,306

É importante destacar que para as espessuras de 1,73 e 3,06 μm os coeficientes de expansão térmica efetivos encontrados neste estudo são muito próximos ao valor de α_T do substrato de ZEI fornecido pelo fabricante, revelando uma baixa contribuição dos filmes no coeficiente de expansão térmica efetivo (α_{Teff}).

Entretanto, para filmes mais espessos, preparados com tempos de deposição de 30 e 40 min, o aumento do coeficiente de expansão térmica foi observado. Este resultado sugere a existência de um limite de espessura, ou seja, para valores de espessura superior a 3,06 μm a contribuição do filme para o coeficiente de expansão térmica efetivo torna-se relevante.

4.5.2 - Análise de meias células ZEI/CFLE e ZEI/CFLE+ZEI obtidas em sistema modificado de deposição

Também nesta análise, foram inicialmente realizadas medidas relativas à caracterização térmica do substrato de ZEI. A figura 4.32 apresenta o logaritmo natural da amplitude e da fase do sinal da CFA para o substrato ZEI, como função da raiz quadrada da frequência de modulação. O intervalo de frequência é tal que a difusão térmica foi o mecanismo predominante de geração do sinal fotoacústico, com a amostra mostrando-se termicamente espessa ($\mu_s \sim 60 \mu\text{m}$ a 60 Hz). Isso é confirmado na figura 4.32 a partir do comportamento da amplitude e da fase do sinal.

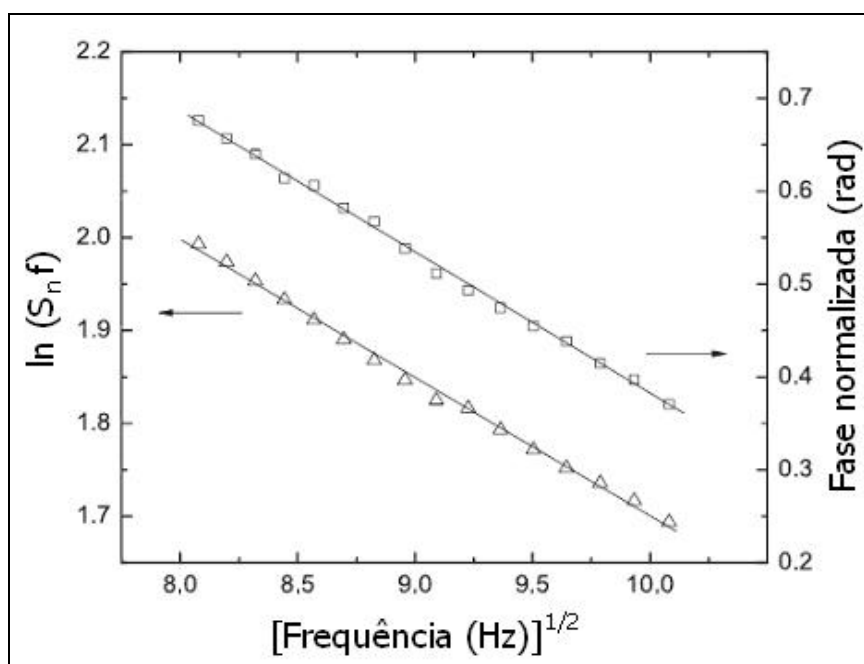


Figura 4.32 - Medida fotoacústica na amostra de ZEI: logaritmo natural da amplitude (triângulos) e fase normalizada (quadrados) como função da raiz quadrada da frequência de modulação. As linhas contínuas representam os melhores ajustes (Guimarães, et. al., 2013).

Nestas condições, o primeiro termo na equação 3.5 permite que a difusividade térmica seja determinada na varredura das frequências de medidas, tanto da amplitude como da fase do sinal. O valor encontrado para o substrato de ZEI, $(7,0 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, está de acordo com a literatura (Deng, et. *al.*, 2007).

Para a completa caracterização do substrato, a capacidade térmica específica foi medida utilizando a técnica de detecção de temperatura sob iluminação contínua, como descrito na secção 3.2.5.1. Nesta análise, o resultado obtido para o substrato de ZEI foi $\rho c = (2,7 \pm 0,2) \times 10^6 \text{ JK}^{-1}\text{m}^{-3}$. Usando o valor da difusividade térmica, e fazendo uso da equação 3.6, pode-se calcular a condutividade térmica. O valor determinado para a condutividade térmica do substrato foi $k = (1,9 \pm 0,2) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, em concordância com os valores reportados por Deng, et. *al.* (2007), entre 0,5 e $4,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Foram realizadas ainda análises fotoacústicas sobre os dois conjuntos de filmes depositados sobre substratos de ZEI, como citado, materiais compósitos CFLE+ZEI e filmes puros de CFLE. As amostras foram colocadas na câmara CFA com os filmes na parte inferior, em contacto com o microfone.

A figura 4.33 mostra a amplitude da CFA numa larga faixa de frequência de modulação para a amostra de filme compósito. A linha sólida representa a curva que melhor se ajusta aos dados da equação 3.5.

Como comentado no tópico 3.2.5.2, uma vez que existem várias contribuições para o sinal, a sensibilidade de cada parâmetro no processo de adaptação está estritamente relacionada com a faixa de frequência utilizada.

A baixas frequências, o aumento da amplitude é principalmente devido à resposta do microfone. Na faixa de frequência intermédia o sinal é essencialmente governado pela difusão térmica. Em altas frequências, a resposta do microfone tende à saturação, e os decaimentos de sinal mostraram uma dependência com f^{-1} (inserção na figura 4.33), evidenciando que a contribuição para o sinal dominante é a expansão termoelástica da amostra.

Este comportamento foi observado para o conjunto de amostras filme/substrato.

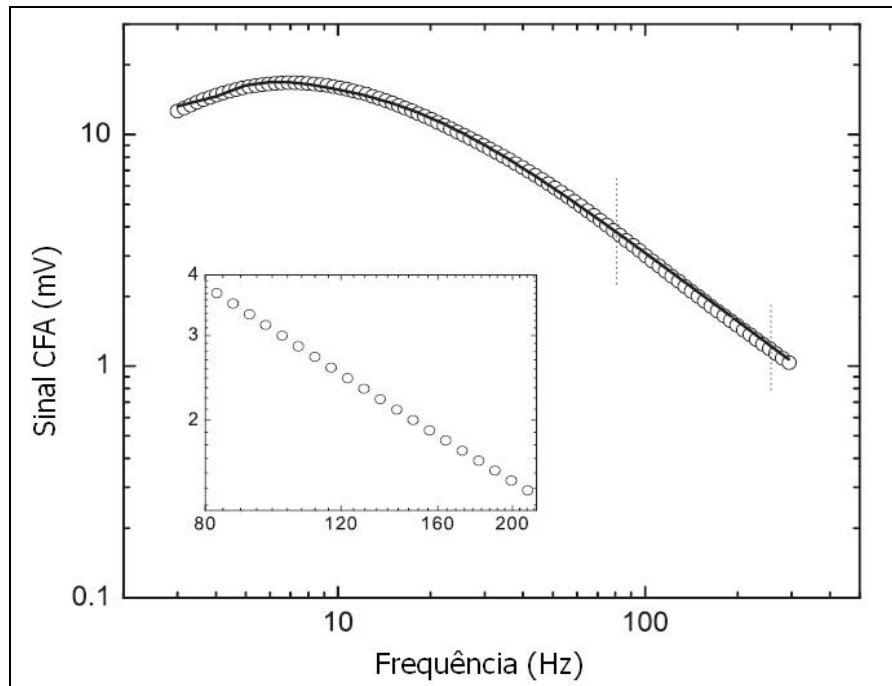


Figura 4.33 - Amplitude do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação para o filme composto CFLE+ZEI. A inserção mostra os detalhes na faixa de frequências em que há a dependência com f^{-1} (Guimarães, et. *al.*, 2013).

A Figura 4.34 apresenta a amplitude da CFA como função da frequência de modulação para as amostras de filmes compostos CFLE+ZEI na faixa de frequência de 80 - 210 Hz. Nesta faixa de frequência a expansão termoelástica é o mecanismo dominante e foi o intervalo usado para o ajuste. Curvas semelhantes foram obtidas para as amostras de filmes puros de CFLE, e foi então a faixa de frequência considerada.

Foi possível determinar simultaneamente a difusividade térmica e o coeficiente de dilatação térmica pelo ajuste da equação 3.5. As curvas se mostraram coerentes com os dados em todos os casos, e conseqüentemente as propriedades físicas foram determinadas com incertezas de $\sim 10\%$.

É importante comentar, no entanto, que estas quantidades medidas são propriedades efetivas, representando as duas camadas como uma média única.

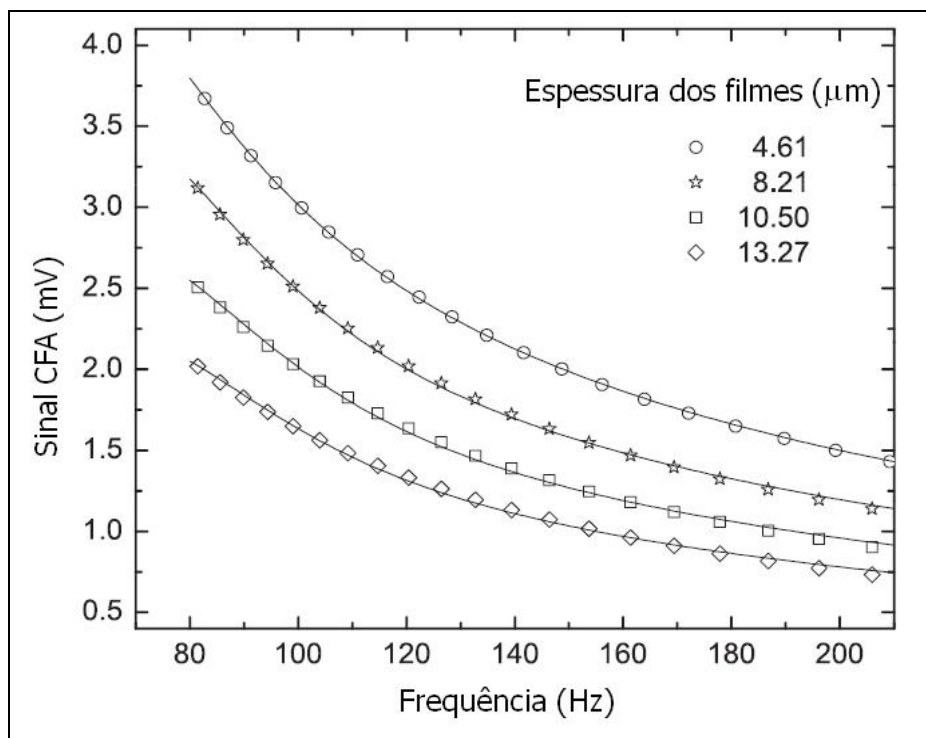


Figura 4.34 - Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras de filmes compósitos CFLE+ZEI, considerando apenas a faixa de frequência em que a contribuição termoelástica é predominante (Guimarães, et. *al.*, 2013).

A difusividade térmica efetiva das amostras para filmes compósitos de CFLE+ZEI (símbolos abertos) e de CFLE puros (símbolos cheios) como função da espessura relativa $L_1/(L_1+L_2)$ são apresentadas na figura 4.35. As linhas sólidas mostram o melhor ajuste da equação 3.7, a partir do qual determinou-se a difusividade térmica dos filmes, considerando $\alpha_1 = (7,0 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e α_2 e λ como parâmetros ajustáveis na equação. Sendo α_1 referente ao substrato de ZEI.

Os valores obtidos para a difusividade térmica dos filmes compósitos CFLE+ZEI e filmes puros de CFLE foram $\alpha = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ e $\alpha = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente. Para valores de λ entre $2,1 \pm 0,3$ e 9 ± 1 , encontrou-se para a condutividade térmica dos filmes do compósito CFLE+ZEI e de CFLE puros os valores $k = (0,9 \pm 0,1) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $k = (0,21 \pm 0,03) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente.

Verificou-se, assim, a redução da incompatibilidade de propriedades térmicas devido à adição de ZEI no filme, evitando a possível reflexão excessiva da onda

térmica de calor no fluxo não estacionário durante os ciclos de temperatura que as pilhas PaCOS são submetidas quando em operação.

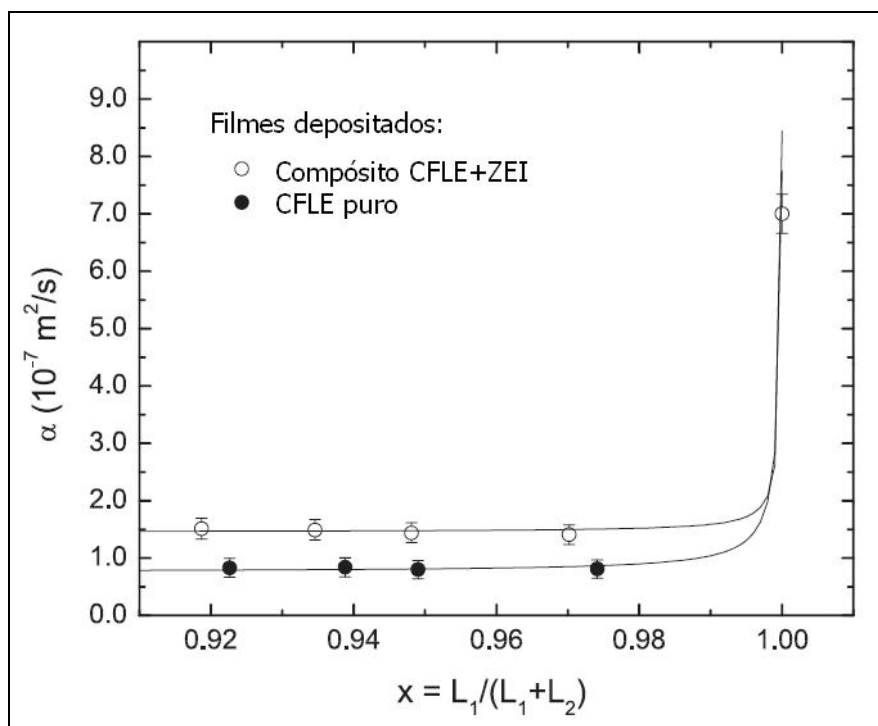


Figura 4.35 – Difusividade efetiva das amostras para filmes do compósito CFLE+ZEI (símbolos abertos) e CFLE puro (símbolos cheios) como função da fração $L_1/(L_1+L_2)$ da espessura (Guimarães, et. al., 2013).

A Figura 4.36 mostra o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) efetivo como função da espessura relativa para amostras de filmes compósitos CFLE+ZEI e filmes do catodo CFLE puros (figura 4.36-a e 4.36-b, respectivamente). Os dados foram ajustados da equação 3.8, sendo as melhores curvas representadas por linhas sólidas.

Adotando $\alpha_{T1} = 10,26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, conforme fornecido pelo fabricante, e os valores de α_{T2} e $\zeta = (\alpha_{T2}/\alpha_{T1})(\gamma/\lambda)$ como ajustes dos parâmetros, os CETs dos filmes foram determinados. Os valores obtidos para o CET dos filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE puros foram, respectivamente, $\alpha_{T\text{eff}} = (13 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{T\text{eff}} = (16 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

É importante mencionar que embora as propriedades dos filmes possam variar com a espessura, o modelo utilizado na pesquisa considera valores

constantes na faixa de espessura dos filmes estudados. O resultado encontrado para o filme de CFLE concorda com a literatura (Petric, et. *al.*, 2000; De Florio, et. *al.*, 2004) relatando valores entre $13,7$ e $17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para amostras na forma de volume. Não são reportados dados para o filme compósito CFLE+ZEI, mas, como esperado, ele apresentou um valor mais baixo, devido à presença de ZEI.

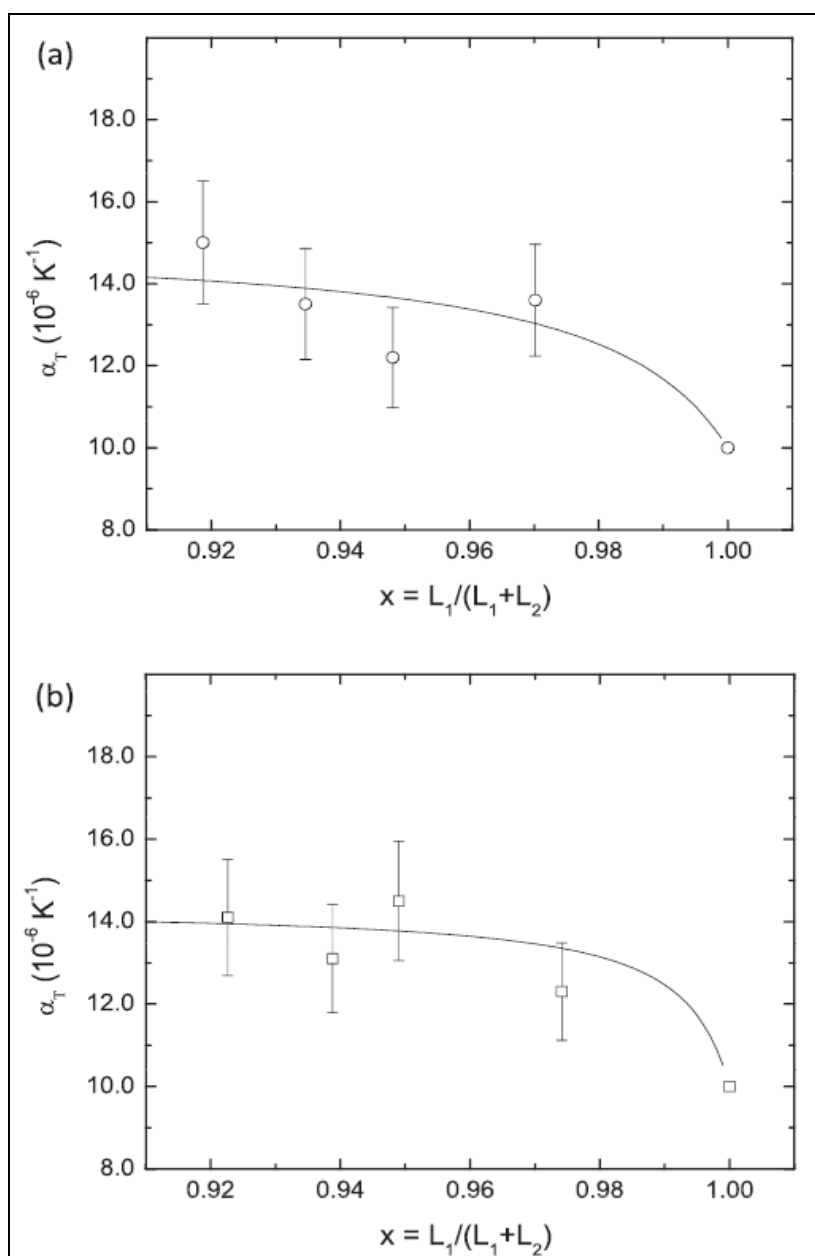


Figura 4.36 - Coeficiente de expansão térmica efetivo para amostras de filmes (a) do compósito CFLE+ZEI e (b) de CFLE puro, como função da fração $L_1/(L_1+L_2)$ da espessura (Guimarães, et. *al.*, 2013).

A tabela 4.6 apresenta as propriedades térmicas determinadas para todos os materiais investigados.

Tabela 4.6 - Difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), e coeficiente de expansão térmica (α_T) dos materiais analisados.

Material	α ($10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	k ($\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	α_T (10^{-6} K^{-1})
Substrato de ZEI	$7,0 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$10,26^{**}$
Filme de CFLE+ZEI	$1,9 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	13 ± 2
Filme de CFLE	$1,1 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,03$	16 ± 2
** Fornecido pelo fabricante			

É possível confirmar a redução da incompatibilidade termoelástica entre o filme e o substrato, quando comparados filmes compósitos de CFLE+ZEI e puros de CFLE, assegurando-se que a confecção de tais filmes compósitos é um processo bem sucedido, com relação aos aspectos térmicos e elásticos.

A redução sobre a incompatibilidade dos CETs entre filme e substrato sugere menor delaminação na interface eletrodo/eletrólito, levando à melhora no desempenho das pilhas PACOS. Além disso, a redução da incompatibilidade nas propriedades térmicas devido à adição de ZEI no filme evita a reflexão excessiva da onda térmica de calor no fluxo não estacionário durante os ciclos de temperatura realizados sobre as pilhas a combustível.

Pode-se concluir que a abordagem fototérmica permitiu estudar os filmes e investigar diretamente as suas propriedades, em vez de extrapolar valores de materiais na forma de volume.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 - Conclusões

Neste trabalho foi apurado que as propriedades de filmes de cobaltita férrica de lantânio dopados com estrôncio (CFLE), filmes compósitos (CFLE+ZEI), e filmes de CFLE contendo uma intercamada compósita (CFLE+ZEI/CFLE) obtidos pela técnica de spray pirólise para aplicação em pilhas PaCOS são fortemente influenciadas pelas condições de deposição. As propriedades dos filmes mostraram dependência mútua dos parâmetros de deposição e das condições de tratamento térmico.

O sistema de deposição modificado da técnica de spray pirólise que permite a combinação de duas soluções precursoras, proposto como inovação nesta tese, mostrou a viabilidade da obtenção de filmes compósitos possibilitando a inserção de intercamadas e a viabilidade para deposição de filmes com variação gradual de composição. Outra inovação desta tese, o uso da técnica de espectroscopia fotoacústica apresentou viabilidade para a determinação da capacidade térmica específica, da difusividade térmica da meia célula de ZEI/catodo, e para a determinação do Coeficiente de Expansão Térmica do filme de CFLE e do compósito CFLE+ZEI. Essa análise possibilitou a confirmação da redução na incompatibilidade termoelástica entre filme e substrato, quando comparados filmes compósitos de CFLE+ZEI e filmes puros de CFLE.

Baseado nos resultados apresentados pode-se concluir ainda que:

- Todos os filmes catódicos apresentaram formação de fase única com estrutura da perovskita após tratamento térmico, com crescimento coerente do tamanho de cristalito em função do aumento da temperatura de tratamento térmico, na faixa de temperatura adotada (600 - 1000 °C). O tamanho de cristalito para o pico de maior intensidade $d_{(104)}$ dos filmes de CFLE analisados variou entre 19,32 e 32,06 nm. A presença do material compósito inibiu o crescimento do tamanho de cristalito dos filmes compósitos de CFLE+ZEI.
- A análise das micrografias mostrou menor quantidade de trincas no filme compósito de CFLE+ZEI o que pode indicar valor de CET mais próximo do eletrólito de ZEI, minimizando o descasamento térmico entre substrato e o filme. As

espessuras dos filmes de CFLE obtidos nas condições de deposição adotadas variaram entre 1,84 - 14,70 μm , possibilitando a análise fotoacústica dos filmes.

- A análise por FRX dos filmes de CFLE confirmou as estequiometrias adotadas na solução precursora. Essa análise mostrou ainda que a composição dos filmes não depende dos demais parâmetros de deposição, tampouco da temperatura ou tempo de tratamento térmico, dentro da faixa analisada.

- A caracterização elétrica mostrou que os valores da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes de CFLE e filmes compósitos variaram respectivamente entre 0,186 - 0,616 e 0,199 - 0,542 eV, em função das condições de deposição e tratamento térmico adotadas. Os valores da condutividade elétrica (σ) para filmes típicos de CFLE, compósito CFLE+ZEI e filme contendo o material compósito de transição CFLE+ZEI/CFLE, estimadas à temperatura de 800 °C, foram respectivamente iguais a 24 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 91,6 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 155 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, nas condições de processamento estudadas, justificando a inserção do material compósito nos filmes catódicos.

- A utilização da técnica fotoacústica denotou que a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica mostraram-se dependentes da espessura da amostra. A difusividade térmica efetiva dos filmes de CFLE aumentou de $\alpha_{\text{eff}} = 0,47 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ até $\alpha_{\text{eff}} = 9,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para espessuras entre 1,73 e 9,44 μm . Os coeficientes de expansão térmica efetivos (α_{Teff}) para os filmes de CFLE com espessuras de 1,73 e 3,06 μm mostraram-se muito próximos aos do substrato de ZEI fornecido pelo fabricante, o que pode minimizar o descasamento térmico desses componentes.

- Os valores de condutividade térmica encontrados para filmes compósitos de CFLE+ZEI e para filmes puros de CFLE em função da espessura relativa $L_1/(L_1+L_2)$ foram $k = (0,90 \pm 0,10) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $k = (0,21 \pm 0,03) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente. Os CETs dos filmes compósitos de CFLE+ZEI e de CFLE puros em função da espessura relativa foram, respectivamente, $\alpha_{\text{Teff}} = (13 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{\text{Teff}} = (16 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, levando a concluir que para os parâmetros de deposição e tratamento térmico adotados nesta tese, os filmes com intercamada de transição se mostraram mais adequados para aplicação em pilhas do tipo PaCOS-TI.

5.2 - Sugestões para futuros trabalhos

- Buscar melhoramentos no sistema de deposição modificado da técnica de spray pirólise buscando a produção de filmes com gradiente de porosidade e a confecção de interface gradual entre catodo/eletrólito (CFLE/ZEI). Produzir filmes compósitos CFLE+ZEI com gradiente de porosidade e gradiente de composição, buscando a caracterização da interface catodo/eletrólito.
- Otimizar a espessura da intercamada depositada com utilização do sistema modificado da técnica de spray pirólise.
- Realizar planejamento experimental para a caracterização das meias células catodo/eletrólito.
- Realizar a caracterização das meias células catodo/eletrólito, também filmes compósitos e filmes com camada de transição por espectroscopia de impedância.
- Utilizar a técnica de estereologia e *softwares* disponíveis para determinação da porosidade de filmes de CFLE e filmes compósitos obtidos com o sistema modificado de deposição por spray pirólise.
- Buscar a determinação de um procedimento capaz de estabilizar as propriedades dos filmes na temperatura de operação da pilha, otimizando o processo de condução elétrica com a temperatura.

5.3 - Trabalhos Publicados

- Mota, L., Silva, M.G., Souza, V.P., Vargas, H., Guimarães, F.G., Paes Jr, H.R. (2010), "On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layer systems." *Thin Solid Films* vol. 519, pp. 938 - 942.
- Guimarães, A.O., Mansanares, A.M., Guimarães, V.F., Paes Jr, H.R., Vargas, H. (2013), "Assessment of the thermal expansion mismatch in lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layers systems using photoacoustic methodology." *Applied Physics Letters* vol. 102. doi: 10.1063/1.4800064
- Almeida, L.S., Guimarães, V.F., Paes Jr., H.R. (2009), "Filmes de LSCF depositados por spray pirólise." *64º Congresso Anual da ABM – 13 a 17 julho*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad-Khanlou, A., Tietz, F., Vinke, I.C., Stöver, D. in: Yokokawa, H., Singhal, S.C. (Eds.), Proceedings of the 7th Int. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VII), *The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ*, 2001, p. 476 (PV 2001-16).
- Almond, D.P., Patel, P.M., Pickup, I.M., Reiter, H. (1985), "An evaluation of the suitability of thermal wave interferometry for the testing of plasma sprayed coatings." *NDT International* vol. 18, N° 1, pp. 17 - 24.
- Alves, V.A.; Brett, C.M.A. (2002), "Characterization of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS." *Electrochemical Acta* vol 47, pp. 2081 - 2091.
- Amado, R.S., Malta, L.F.B., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E. (2007), "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações." *Química Nova* vol. 30, no 1, pp.189 - 197.
- Amesti, A.M., Larrañaga, A., Martínez, L.M.R., Ma, L.N., Pizarro, J.L., Laresgoiti, A., Arriortua, M.I. (2009), "Chemical compatibility between YSZ and SDC sintered at different atmospheres for SOFC applications." *Journal of Power Sources* vol. 192, pp. 151 - 157.
- Angoua, B.F., Cantwell, P.R., Stach, E.A., Slamovich, E.B. (2011), "Crystallization and electrochemical performance of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{0,19}$ thin film cathodes processed by single solution spray pyrolysis." *Solid State Ionics* vol. 203, pp.62 - 68.
- Bae, J.-M., Steele, B.C.H. (1998), "Properties of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes I. Role of SiO_2 ." *Solid State Ionics* vol. 106, pp. 247 - 253.
- Bebelis, S., Kotsionopoulos, N., Mai, A., Tietz, F. (2007), "Electrochemical characterization of perovskite-based SOFC cathodes." *Journal of Applied Electrochemistry* vol. 37, pp. 15 - 20.
- Beckel, D., Biebele-Hütter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gauckler, L.J. (2007), "Thin Films for Micro Solid Oxide Fuel Cells." *Journal of Power Sources* vol. 173, no 1, pp. 325 - 345.

- Beckel, D., Dubachb, A., Grundy, A.N., Infortuna, A., Gauckler, L.J. (2008), "Solid-state dewetting of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$ thin films during annealing." *Journal of the European Ceramic Society* vol. 28, pp. 49 - 60.
- Beckel, D., Muecke, U.P., Gyger, T., Florey, G., Infortuna, A., Gauckler, L.J. (2007), "Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis." *Solid State Ionics* vol. 178, pp. 407 - 415.
- Bieberle-Hutter, A., Beckel, D., Infortuna, A., Muecke, U.P., Rupp, J.L. M., Gauckler, L.J., Rey-Mermet, S., Murali, P., Bieri, N.R., Hotz, N., Stutz, M.J., Poulikakos, D., Heeb, P., Muller, P., Bernand, A., Gmur, R., Hocker, T. (2008), "A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement." *Journal of Power Source* vol. 177, pp. 123 - 130.
- Buchkremer, H.P., Diekmann, U., de Haart, L.G.J., Kabs, H., Stimming, U., Stöver, D. in: Stimming, U., Singhal, S.C., Tagawa, H., Lehnert, W. (Eds.), *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid-Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV 97-40, 1997, p. 160.
- Callister, W.D. (2002), "Materials Science and Engineering an Introduction", fourth edition, cap. 19, Wiley.
- Cheikh, A., Madani, A., Touati, A., Boussetta, H., Monty, C. (2001), "Ionic conductivity of zirconia based ceramics from single crystals to nanostructured polycrystals." *Journal of the European Ceramic Society* vol. 21, pp. 1837 - 1841.
- Chen, C.H., Kelder, E. M., Jak, M.J.G., Schoonman, J. (1996), *Solid State Ionics* vol. 86-88, pp. 1301 - 1306.
- Chinaglia, D.L., Gozzi, G., Alfaro, R.A.M., Hessel, R. (2008), "Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino." *Revista Brasileira de Ensino de Física* vol. 30, nº 4, pp. 4504 - 4513.
- Damos, F.S., Mendes, R.K., Kubota, L.T. (2004), "Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores." *Química Nova* vol 27, nº 6, pp. 970 - 979.
- Da Silva, A.G.P. (2007), "Apostila do Curso de Introdução à Estereologia". PPGECEM – Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro UENF.

- De Florio, D.Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R. (2004), "Materiais cerâmicos para células a combustível." *Cerâmica* 50, 275 - 290.
- De Florio, D.Z., Varela, J.A., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R. (2007), "Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos." *Química Nova*, Vol. 30, Nº 5, pp. 1339 - 1346.
- Deng, Z., Ferreira, J.M.F., Tanaka, Y., Isoda, Y. (2007) "Microstructure and thermal conductivity of porous ZrO₂ ceramics." *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 3663 - 3669.
- Dos Santos, J.A.F., Kleitz, M., Matencio, T., Domingues, R.Z. (2012), "Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells." *Electrochimica Acta* vol. 60, pp. 224 - 229.
- Dutta, A., Mukhopadhyay, J., Basu, R.N. (2009), "Combustion synthesis and characterization of LSCF-based material as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells." *Journal of the European Ceramic Society* vol. 29, pp. 2003 - 2011.
- Dusastre, V., Kilner, J.A. (1999), "Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications." *Solid State Ionics* vol. 126, pp. 163 - 174.
- Esquirol, A., Kilner, J. Brandon, N. (2004), "Oxygen transport in La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}/Ce_{0,8}Ge_{0,2}O_{3-x} composite cathode for IT-SOFCs." *Solid State Ionics* vol. 175, pp. 63 - 67.
- Fan, B., Yan, J., Shi, W. (2010), "A high performance solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature with a modified interface between cathode and electrolyte." *Journal of the European Ceramic Society* vol. 30, pp. 1803 - 1808.
- <http://ferroeletricos.com/perovskita.html> - acessado em 08/08/2011.
- Fisher II, J.C., Chuang, S.S.C. (2009), "Investigating the CH₄ reaction pathway on a novel LSCF anode catalyst in the SOFC." *Catalysis Communications* vol. 10, pp. 772 - 776.
- Fu, C.-Y., Chang, C.-L., Hsu, C.-S., Hwang, B.-H. (2005), "Electrostatic spray deposition of La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ films." *Materials Chemistry and Physics* vol. 91, pp. 28 - 35.

- Fuel Cell Handbook (2004), seventh edition, EG&G Technical Services, Inc., , Chapter 7 - pp. 5.
- Gharbage, B., Mandier, F., Lauret, H., Roux, C., Pagnier, T. (1995), "Electrical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films." *Solid State Ionics* vol. 82, pp. 85 - 94.
- Giroto, E.M., Santos, I.A., (2003), "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente." *Química Nova* vol. 25, no 4, pp. 632 - 647.
- Guimarães, A.O., Mansanares, A.M., Guimarães, V.F., Paes Jr, H.R., Vargas, H. (2013), "Assessment of the thermal expansion mismatch in lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layers systems using photoacoustic methodology." *Applied Physics Letters* vol. 102 (on line em 05/04/2013).
- Guimarães, V.F. (2009), "Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI." *Dissertação de Mestrado* – PPGECEM - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF
- Haanapel, V.A.C., Mertens, J., Rutenbeck, D., Tropartz, C., Herzhof, W., Sebold, D. (2005), "Optimization of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs." *Journal Power Sources* vol. 141, pp. 216 - 226.
- Haanappel, V.A.C., Mai, A., Mertens, J. (2006), "Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM-or LSCF-type cathodes." *Solid State Ionics* vol. 177, pp. 2033 - 2037.
- Hamedani, H.A., Dahmen, K-H., Li, D., Peydaye-Saheli, H., Garmestani, H., Khaleel, M. (2008), "Fabrication of gradient porous LSM cathode by optimizing deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis." *Materials Science and Engineering B*, vol. 153, pp. 1 - 9.
- Hardy, J.S., Templeton, J.W., Edwards, D.J., Lu, Z., Stevenson, J.W. (2012), "Lattice expansion of LSCF-6428 cathodes measured by in situ XRD during SOFC operation." *Journal of Power Sources* vol. 198, pp.76 - 82.

- Hayashi, H., Saitou, T., Maruyama, N., Inaba, H., Kawamura, K., Mori, M. (2005), "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents." *Solid State Ionics* vol. 176, pp. 613 - 619.
- Hildenbrand, N., Boukamp, B.A., Nammensma, P., Blank, D.H. A. (2011), "Improved cathode/electrolyte interface of SOFC *Solid State Ionics* vol. 192, pp. 12 - 15.
- Holtappels, P., Bagger, C. (2002), "Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes." *Journal of the European Ceramic Society* vol. 22, pp. 41 - 48.
- Houa, S-e., Alonso, J.A., Goodenough, J.B. (2010), "Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells." *Journal of Power Sources* vol. 195, pp. 280 - 284.
- Itoh, T., Nakayama, M. (2012), "Using *in situ* X-ray absorption spectroscopy to study the local structure and oxygen ion conduction mechanism in $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$." *Journal of Solid State Chemistry* vol. 192, pp. 38 - 46.
- Kostogloudis, G.Ch., Ftikos, Ch. (1999), "Properties of A-site-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides." *Solid State Ionics* vol. 126, pp. 143 - 151.
- Lee, S., Song, H.S., Hyun, S.H., Kim, J., Moon, J. (2010), "LSCF–SDC core–shell high-performance durable composite cathode." *Journal of Power Sources* vol. 195, pp. 118 - 123.
- Leng, Y., Chan, S.H., Liu, Q. (2008), "Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film CDG electrolyte." *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 33, pp. 3808 - 3817.
- Li, N., Verma, A., Singh, P., Kim, J-H. (2013), "Characterization of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells." *Ceramics International* vol. 39, pp. 529 - 538.
- Li, Y., Gemmena, R., Liu, X. (2010), "Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes." *Journal of Power Sources* vol. 195, pp. 3345 - 3358.

- Lim, H-T., Hwang, S.C., Park, Y.M., Lee, I.S. (2012), "Performance and long term stability of large area anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs)." *Solid State Ionics* vol. 225, pp. 124 - 130.
- Liu, J-j., Liu, T., Wang, W-d., Gao, J-f., Chen, C-s. (2012), " $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}\text{-La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ dual-phase composite hollow fiber membrane targeting chemical reactor applications." *Journal of Membrane Science* vol. 389, 435 - 440.
- Liu, R., Zhao, C., Li, J., Cai, G., Wang, S., Wen, T., Wen, Z. (2010), "Effect of cathode fabrication method on characteristics of anode-supported tubular solid oxide fuel cells." *Electrochimica Acta* vol. 55, pp. 2134 - 2138.
- Liu, Y., Chi, B., Pu, J., Li, J. (2012), "Performance degradation of impregnated $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3\text{+Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 37, pp.4388 - 4393.
- Liu, Y., Zha, S., Liu, M. (2004), "Nanocomposite electrodes fabricated by a particle-solution spraying process for low-temperature SOFCs." *Chemical Materials* vol. 16, pp. 3502 - 3506.
- Liu, Z., Han, M.-F., Miao, W.-T. (2007), "Preparation and Characterization of Graded Cathode $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$." *Journal of Power Sources* vol. 173, no. 2, pp. 837 - 841.
- Ma, Q., Tietz, F. (2012), "Comparison of Y and La-substituted SrTiO_3 as the anode materials for SOFCs." *Solid State Ionics* vol. 225, pp. 108 - 112.
- Maguire, E., Gharbage, B., Marques, F.M.B., Labrincha, J.A., (2000), "Cathode materials for intermediate temperature SOFCs." *Solid State Ionics* vol. 127, pp. 329 - 335.
- Mai, A., Haanappel, V.A.C., Uhlenbruck, S., Tietz, F., Stöver, D. (2005), "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition." *Solid State Ionics* vol. 176, pp. 1341 - 1350.
- Mai, A., Haanappel, V.A.C., Tietz, F., Stöver, D. (2006), "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells – Part II. Influence of the CDG interlayer." *Solid State Ionics* vol. 177, pp. 2103 - 2107.

- Malzbender, J., Steinbrech, R.W. (2007), "Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells." *Journal of Power Sources* vol. 173, pp. 60 - 67.
- Mansanares, A.M., Bento, A.C., Vargas, H., Leite, N.F., Miranda, L.C.M. (1990), "Photocoustic Measurements of Thermal Properties of two-layer systems." *Physical Review B* vol. 42, pp. 4477 - 4486.
- Manning, P.S., Sirman, J.D., Kilner, J.A. (1997), "Oxygen self-diffusion and surface exchange studies electrolytes having the fluorite structure of oxide." *Solid State Ionics* vol. 93, pp. 125 - 132.
- Marinha, D., Hayd, J., Dessemond, L., Ivers-Tiffée, E., Djurado, E. (2011), "Performance of (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-x} double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell." *Journal of Power Sources* vol.196, pp. 5084 - 5090.
- Marinha, D., Dessemond, L., Djurado, E. (2012), Electrochemical investigation of oxygen reduction reaction on La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} cathodes deposited by Electrostatic Spray Deposition." *Journal of Power Sources* vol.197, pp. 80 - 87.
- Marinha, D., Rossignol, C., Djurado, E. (2009), "Influence of electrospraying parameters on the microstructure of La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-d} films for SOFCs." *Journal of Solid State Chemistry* vol.182, pp. 1742 - 1748.
- McCoppin, J., Barney, I. Mukhopadhyay, S., Miller, R., Reitz, T., Young, D. (2012), "Compositional control of continuously graded anode functional layer." *Journal of Power Sources* vol. 215, pp. 160 - 163.
- Mendelson, M.I. (1969), "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics." *Journal of the American Ceramics Society* vol. 52, pp. 443 - 446.
- Menzler, N.H., Lavergnat, D., Tietz, F., Sominski, E., Djurado, E., Fischer, W., Pang, G., Gedanken, A., Buchkremer, H.P. (2003), "Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomaterials for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuel cells." *Ceramics International* vol. 29, pp. 619 - 628.
- Minh, N.Q. (2004), "Solid oxide fuel cell technology-features and applications." *Solid State Ionics* vol. 174, pp. 271 - 277.

- Mota, L., Toledo, R., Machado, F.A.L., Holanda, J.N.F., Vargas, H., Jr Faria, R.T. (2008), "Thermal characterisation of red Clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing." *Applied Clay Science* vol. 42, pp. 168 - 174.
- Mota, L., Silva, M.G., Souza, V.P., Vargas, H., Guimarães, V.F., Paes Jr, H.R. (2010), "On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layer systems." *Thin Solid Films* vol. 519, pp. 938 - 942.
- Mothé, C.G., Azevedo, A.D. (2002), "Análise Térmica de Materiais", 1ª ed. São Paulo: IEditora, 300p.
- Murray, E.P., Sever, M.J., Barnett, S.A. (2002), "Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃-(Ce,Gd)O₃ composite cathodes." *Solid State Ionics* vol. 148, pp. 27 - 34.
- Neagu, R., Perednis, D., Princivale, A., Djurado, E. (2006), "Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters." *Surface & Coatings Technology* vol. 200, pp. 6815 - 6820.
- Oh, E-K., Kim, S-G. (1996) "Modeling and Measurement of Aerosol Deposition on a Heated Substrate." *Journal Aerosol Science* vol. 27, nº 8, p. 1143 - 1154.
- Paiva-Santos, C.O. (2009), "Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Sacarlet-Madsen", *Instituto de Química – UNESP*
- Patil, B.B., Pawar, S.H. (2007), "Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}) films for solid oxide fuel cell applications." *Applied Surface Science* 253, 4994 - 5002.
- Pechini, M.P. (1976), US Patent nº 3, 330, 697.
- Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S.E., Gauckler, L.J. (2005), "Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis." *Thin Solid Films* vol. 474, pp. 84 - 95.
- Petric, A., Huang, P., Tietz, F. (2000), "Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes." *Solid State Ionics* vol. 135, pp. 719 - 725.

- Qiang, F., Sun, K.N., Zhang, N.Q., Zhu, X.D., Le, S.R., Zhou, D.R. (2007), "Characterization of electrical properties of CDG doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy." *Journal of Power Sources* vol. 168, pp. 338 - 345.
- Rabelo, S.S. (2009) "Filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio para utilização como catodo em pilhas a combustível do tipo PaCOS-TI." *Dissertação de Mestrado* – PPGECEM - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF
- Ramesh, S., Raju, J.K.C. (2012), "Preparation and characterization of $\text{Ce}_{1-x}(\text{Gd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_x\text{O}_2$ electrolyte for IT-SOFCs." *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 37, pp. 10311 - 10317.
- Reed, J.S. (1995), "Introduction to Principles of Ceramic Processing", 2^a ed. New York: Wiley
- Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J.C., Idrissi, E.E. (2000), "Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films." *Thin Solid Films* vol. 358, pp. 40 - 45.
- Rodrigues, C.H.M. (2008), "Implementação de sistema de spray pirólise com movimento equatorial para deposição de filmes cerâmicos derivados de zircônia estabilizada com ítria." *Tese de Doutorado* - PPGECEM - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF.
- Ruiz-Morales, J.C., Canales-Vázquez, J., Peña-Martínez, J., López, D. M., Núñez, P. (2006), "On the simultaneous use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells." *Electrochimica Acta* vol. 52, pp. 278 - 284.
- Ruiz, H., Vesteghem, H., Digiampaolo, A.R., Lira, J. (1997) "Zirconia coatings by spray pyrolysis." *Surface and Coatings Technology* vol. 89, pp 77 - 81.
- Sakito, Y., Hirano, a., Imanishi, N., Takeda, Y., Yamamoto, O., Liu, Y. (2008), "Silver infiltrated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells." *Journal of Power Sources* vol. 182, pp. 476 - 481.
- Santillán, M.J., Caneiro, A., Quaranta, N., Boccaccini, A.R., (2008), "Electrophoretic deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC).” *Journal of the European Ceramic Society* vol. 29, pp. 1125 - 1132.

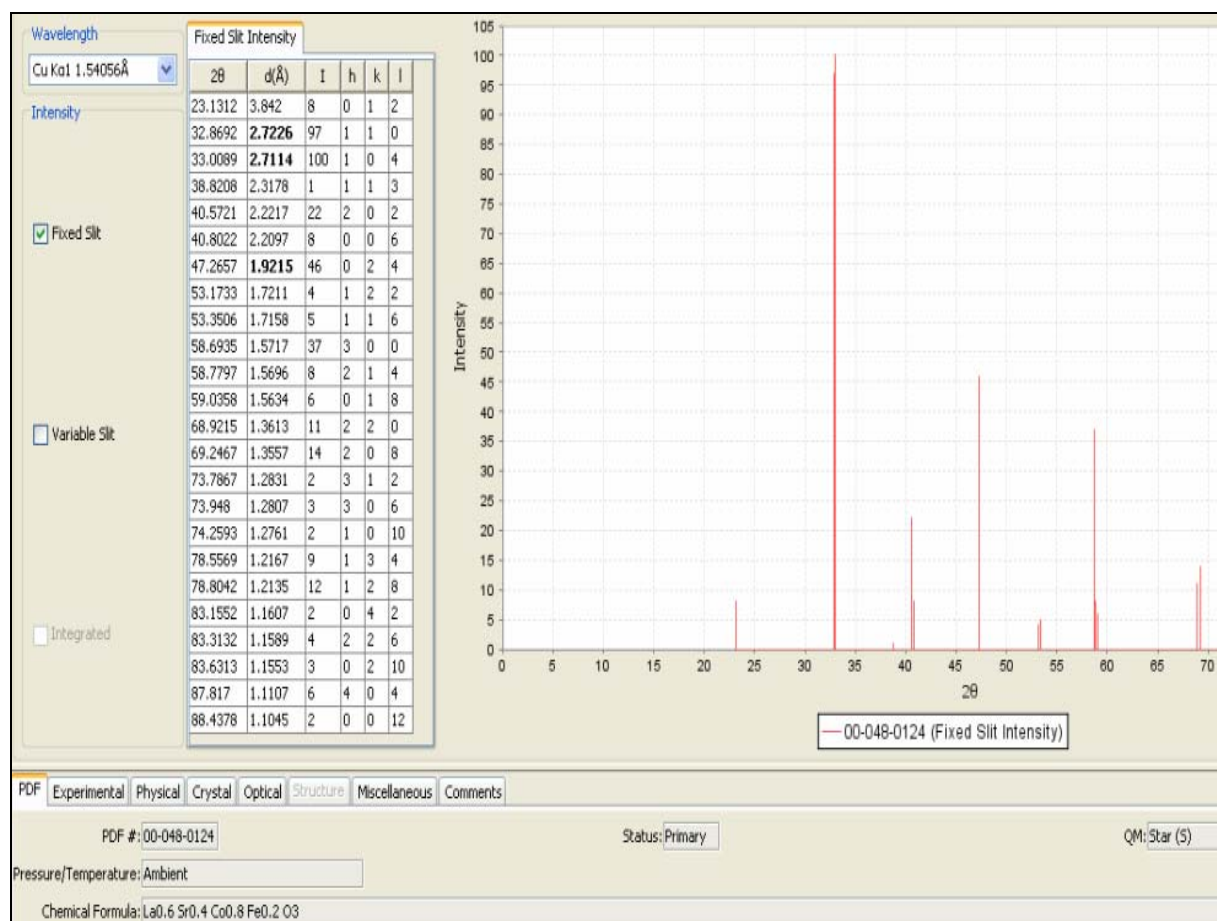
- Scott, S.P., Mantzavinos, D., Hartley, A., Sahibzada, M., Metcalfe, I.S. (2002), “Reactivity of LSCF perovskites.” *Solid State Ionics* vol. 152-153, pp. 777 - 781.
- Silva, M.A., Alencar, M.G.F., Fiúza, R.P., Boaventura, J.S. (2007), “Preparação e Avaliação de Célula a Combustível do Tipo PaCOS Unitária com Ânodo a base de Níquel e Cobalto.” *Revista Matéria* vol. 12, n. 1, pp. 72 - 85.
- Simrick, N.J., Bieberle-Hünter, A., Ryll, T.M., Kilner, J.A., Atkinson, A., Rupp, J.L.M. (2012), “An investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ using patterned thin films.” *Solid State Ionics* vol. 206, pp. 7 - 16.
- Singhal, S.C., Kendall, K. (2004), *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 1st ed., Elsevier, New York.
- Souza, J., Silva, A.G.P., Paes Jr, H.R. (2007), “Synthesis and characterization of CeO_2 thin films deposited by spray pyrolysis.” *Journal of Materials Science* vol. 18, pp. 951 - 956.
- Steele, B.C.H., Hori, K.M., Uchino, S. (2000), “Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes.” *Solid State Ionics* vol. 135, pp. 445 - 450.
- Steele, B.C.H., Bae, J.-M. (1998), “Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes II. Role of oxygen exchange and diffusion.” *Solid State Ionics* vol. 106, pp. 255 - 261.
- Steinberger-Wilckens, R., Vinke, I.C., Blum, L., Rammel, J., Tietz, F., Quadackers, W.J., in: Mogensen M. (Ed.), (2004) “Proceedings of the Sixth European SOFC Forum.” *European Fuel Cell Forum*, vol. 1, Oberrohrdorf, Switzerland, pp. 11 - 19.
- Stöver, D., Buchkremer, H.P., Huijsmans, J.P.P. in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Technology and Applications Part 2*, vol. 4, *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, UK, 2003, pp. 1013 - 1031.

- Svensson, A.M., Sunde, S., Nisancioglu, K. (1996), "A mathematical model of the porous SOFC cathode." *Solid State Ionics* vol. 86-88, pp. 1211 - 1216.
- Tai, L.-W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., Sehlin, S.R. (1995), "Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$." *Solid State Ionics* vol. 76, pp. 259 - 271.
- Tietz, F., Bruchkremer, H.-P., Stöver, D. (2002), "Components manufacturing for solid oxide fuel cells." *Solid State Ionics* vol. 373, pp. 152 -153.
- Tietz, F., Haanappel, V.A.C., Mai, A., Mertens, J., Stöver, D. (2006), "Performance of LSCF cathodes in cell tests." *Journal of Power Sources* vol. 156, pp. 20 - 22.
- Tsiplis, E.V., Kharton, V.V. (2008), "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review." *Journal Solid State Electrochemistry* vol. 12, pp. 1367 - 1391.
- Tu, H., Stimming, U. (2004), "Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells." *Journal of Power Sources* vol. 127, pp. 284 - 293.
- Tucker, M.C., (2010), "Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review." *Journal of Power Sources* vol. 195, pp. 4570 - 4582.
- Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., Ahmad-Khanlou, A. (2000), "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes." *Solid State Ionics* vol. 138, pp. 79 - 90.
- Vargas, R.A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E.S.M. (2007), "Síntese e caracterização de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido." *Revista Matéria* vol. 12, no 1, pp. 8 - 21.
- Vargas, H., Miranda, L.C.M. (1988), "Photoacoustic and related photothermal techniques." *Physics Reports* Vol. 161, pp. 43 - 101.
- Venâncio, S.A., Gutierrez, T.F., Sarruf, B.J.M., Miranda, P.E.V. (2008), "Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS." *Revista Matéria*, vol. 13, n. 3, pp. 560 - 568.
- Yamaji, K., Kishimoto, H., Xiong, Y., Horita, T., Sakai, N., Yokokawa, H. (2004), "Performance of anode-supported SOFCs fabricated with electrophoretic deposition techniques." *Fuel Cells Bulletin*, Issue 12, December 2004, pp. 12 - 15.

- Yihui, L., Chi, B., Pu, J., Li, J. (2012), "Performance degradation of impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 37, pp. 4388 - 4393.
- Yokokawa, H., Tu, H., Iwanschitz, B., Mai, A. (2008), "Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability." *Journal of Power Sources* vol. 182, pp. 400 - 412.
- Zhen, Y.D., Tok, A.I.Y., Jiang, S.P., Boey, F.Y.C. (2008), "Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells." *Journal of Power Sources* vol. 178, pp. 69 - 74.
- Zivkovic, L., Lair, V., Lupan, O., Ringuedé, A. (2011), "Effects of samarium addition and annealing on the properties of electrodeposited ceria thin films." *Thin Solid Films* vol. 519, pp. 3538 - 3543.

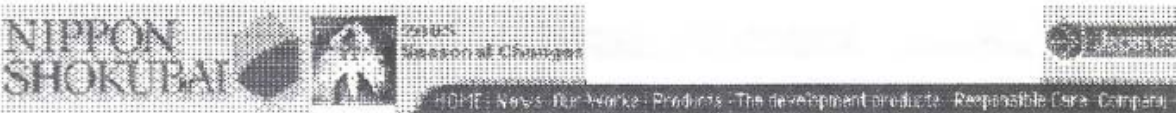
Anexo I

Ficha do padrão JCPDS para filmes de CFLE com estequiometria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.



Anexo II

Informações fornecidas pelo fabricante sobre o eletrólito de ZEI (8%mol) utilizado como substrato de deposição.

		
Nippon Shokubai 8YSZ Sheet		
Typical Characteristics		
1	Y ₂ O ₃ Content	8 mol%
2	Crystal Structure	Cubic
3	Bulk Density	5.9 g / cm ³
4	Size	Max 300 mm [□]
5	Thickness	0.05 - 0.3 mm
6	Surface Roughness (Ra)	approx. 0.05μ / 0.5μ
7	Warp	<60μ / inch
8	Bending Strength	35Kgf / mm ²
9	Young's Modulus	-
10	Coefficient of Thermal Expansion (30-1000°C)	10.26 ppm / K
11	Conductivity at 1000°C	0.16S / cm